



HAL
open science

Extraction liquide-liquide réactive en microsystemes à écoulement segmenté

Axel Vansteene

► **To cite this version:**

Axel Vansteene. Extraction liquide-liquide réactive en microsystemes à écoulement segmenté. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS438 . tel-02900723

HAL Id: tel-02900723

<https://theses.hal.science/tel-02900723>

Submitted on 16 Jul 2020

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.



Sorbonne Université

Ecole doctorale 388

*Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire - CEA Saclay
Equipe Ressources et Matériaux pour un Monde Durable- IRCP*

Extraction liquide-liquide réactive en microsystemes à écoulement segmenté

Par Axel Vansteene

Thèse de doctorat de Chimie Analytique

Dirigée par Clarisse Mariet et Gérard Cote

Présentée et soutenue publiquement le 19 Novembre 2018

Devant un jury composé de :

Mme BERTHON Laurence, *Directrice de recherche, CEA Marcoule*

Rapporteur

M. SALMON Jean-Baptiste, *Chargé de recherche, LOF, UMR 5258 CNRS-Solvay*

Rapporteur

M. BAROUD Charles, *Professeur LadHyX, Ecole polytechnique*

Examineur

M. SIMONIN Jean-Pierre, *Directeur de recherche, Laboratoire PHENIX, UPMC*

Président du Jury

Mme MARIET Clarisse, *Expert Senior HDR, CEA Saclay*

Directrice de thèse

M. COTE Gérard, *Professeur PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS*

Co-Directeur de thèse

Mme DALMAZZONE Christine, *Directrice de recherche, IFPEN*

Membre invitée

« Je voudrais pas mourir - Sans qu'on ait inventé

Les roses éternelles - La journée de deux heures

La mer à la montagne - La montagne à la mer

La fin de la douleur - Les journaux en couleur

Tous les enfants contents

Et tant de trucs encore - Qui dorment dans les crânes

Des géniaux ingénieurs

Des jardiniers joviaux

Des soucieux socialistes

Des urbains urbanistes

Et des pensifs penseurs

Tant de choses à voir - A voir et à z-entendre »

Boris Vian, extrait du recueil Je voudrais pas crever, éditions Jean-Jacques Pauvert, 1962

Remerciements

Je souhaite tout d'abord exprimer ma gratitude aux membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail, et pour les discussions et remarques constructives qui ont permis d'enrichir ce travail jusqu'au jour de la soutenance. En particulier, je remercie Mme Laurence Berthon et M. Jean-Baptiste Salmon qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et M. Jean-Pierre Simonin pour sa disponibilité et la qualité de son accueil au laboratoire PHENIX de l'UPMC.

Je tiens ensuite à témoigner toute ma reconnaissance envers mon co-directeur de thèse, M. Gérard Cote, qui a su par ses encouragements et son expérience me guider lors de la réalisation de cette thèse et a été pour moi un modèle à suivre.

Cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien de ma directrice de thèse, Mme Clarisse Mariet qui, grâce à son enthousiasme sans borne, sa bienveillance, et ses talents d'organisatrice sans égale, a fait de cette thèse un moment unique dans la construction de mon avenir tant professionnel que personnel. Merci de m'avoir guidé, merci d'avoir encouragé mon esprit d'initiative, merci d'avoir été un soutien indéfectible tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier les responsables du Département de Physico-Chimie (DPC), M. Christophe Poussard, et du Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), Mme Fanny Balbaud, pour leur intérêt croissant envers l'étude des microsystèmes d'analyse. Je remercie aussi le chef du Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Élémentaire (LANIE), M. Thomas Vercouter, pour son investissement et les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer, M. Layth Al Ahmad, et toute l'équipe du Projet Scientifique Commun de l'Ecole Polytechnique : MM. Maxime Crabé, Simon Kamerling, Robin Marcille, Victor Lama, João Pereira da Fonseca, et Jean-Côme Sol.

Mes remerciements vont aussi à M. Siméon Cavadias pour avoir enrichi ma compréhension de la simulation numérique des écoulements biphasiques, à M. Jean-Philippe Jasmin pour avoir partagé avec moi la passion de la microfluidique et du Japon mais également à M. René Brennetot pour sa disponibilité, sa bienveillance et sa volubilité.

Enfin, pour les moments de détente, pour les salons de thé philosophiques, pour toutes nos sorties, je suis très reconnaissant envers l'ensemble des pigeons et autres volatiles passés,

présents et futurs, qui auront la lourde tâche d'élire mon successeur à la tête de l'institution péristéraphile : Mylène, Anaïs, Chirelle, Benoît, Marion, Elodie, Brice, Luisa, Evelyne, Michael, Edouard, Jérôme, Soum, Hanna, Florian, et Angélique.

Bien entendu, je ne peux conclure ces remerciements sans avoir une pensée pour ma famille, mon soutien le plus précieux, mes amis proches, et ma compagne de tous les jours, Yan Bian, pour ses encouragements, sa pétillance, et pour m'avoir supporté tout au long de la rédaction du manuscrit.

Sommaire

Remerciements	5
Liste des illustrations.....	11
Liste des tableaux	20
Principales notations	23
I Introduction : Contexte, enjeux et objectifs du projet.....	28
II Transfert de masse des radionucléides par extraction liquide - liquide : de l'échelle macroscopique aux microsystemes	36
II-1. Cinétique de l'extraction liquide-liquide.....	36
II-1.1. Cinétique du transfert de matière entre deux phases liquides.....	37
II-1.2. Utilisation du modèle du double film pour la détermination des coefficients chimiques	44
II-1.3. Identification du régime cinétique.....	46
II-2. Outils d'acquisition de données cinétiques	48
II-2.1. Outils à forte dispersion	49
II-2.2. Outils à aire interfaciale contrôlée	49
II-2.3 Microsystemes d'extraction liquide-liquide.....	55
II-2.4 Conclusion.....	58
II-3. Extraction de radionucléides en microsystemes et positionnement de la thèse	59
II-3.1. Extraction par solvant de radionucléides en microsystemes	59
II-3.2. Etude du transfert de masse en microsystemes à écoulement segmenté.....	61
II-4 Objectif et méthodologie de la thèse	65
III Hydrodynamique d'un écoulement segmenté en microsystemes.....	76
III-1. Généralités	76
III-1.1. Eléments de vocabulaire	76
III-1.2. Nombres adimensionnels	77
III-2. Création d'un écoulement segmenté.....	78
III-2.1. Les jonctions en T.....	79
III-2.2. Les jonctions à flux focalisé	85
III-2.3. Conclusion	92
III-3. Hydrodynamique d'un écoulement segmenté.....	93
III-3.1. Epaisseur de film de phase continue et forme du plot de phase dispersée	94

III-3.2. Vitesse des plots et de la phase continue	96
III-3.3. Cercles de recirculation.....	101
III-3.4. Perte de charge	103
III-3.4. Conclusion	105
III-4. Séparation des phases	105
III-5. Conclusion	108
IV Proposition d'un modèle empirique hydrodynamique étendu et détermination de l'aire interfaciale spécifique	114
IV-1. Matériel, réactifs et méthodes	115
IV-1.1. Montage expérimental	115
IV-1.2. Réactifs , préparation et caractérisation des solutions	118
IV-1.3. Détermination des domaines d'utilisation des microsystèmes	120
IV-1.4. Détermination des régimes d'écoulement	123
IV-2. Caractérisation d'un écoulement segmenté en régime d'égouttement et comparaison aux valeurs obtenues par des modèles empiriques de la littérature.....	126
IV-2.1. Caractérisation d'un écoulement segmenté	126
IV-2.2. Adéquation des modèles empiriques de la littérature avec les résultats expérimentaux	129
IV-3. Définition d'un modèle empirique étendu et utilisation comme outil prédictif	133
IV-3.1. Proposition d'un nouveau modèle empirique étendu aux jonctions en T et en X en régime d'égouttement.....	133
IV-3.2. Validation du modèle empirique étendu.....	135
IV-3.3. Utilisation du modèle empirique étendu comme outil prédictif	139
IV-3.4. Conclusion	142
IV-4. Conclusion	143
V Etude du transfert de masse en microsysteme à écoulement segmenté	148
V-1. Matériel, réactifs et méthodes	149
V-1.1. Montage expérimental.....	149
V-1.2. Réactifs, préparation et caractérisation des solutions	151
V-1.3. Détermination du domaine d'utilisation	152
V-2. Description globale de l'extraction liquide-liquide réactive en microsystèmes	153
V-2.1. Adaptation de la théorie du double film à un écoulement segmenté en microsystèmes	155

V-2.2. Détermination des paramètres influençant le transfert de masse	158
V-2.3. Calcul de l'épaisseur du film de phase organique entre les plots et la paroi du micro-canal, δ	160
V-3. Extraction liquide-liquide de l'euporium par le DMDBTDMA en batch et en micro-système à écoulement segmenté	162
V-3.1. Rendements d'extraction en batch à l'équilibre.....	162
V-3.2. Détermination du régime cinétique d'extraction : chimique ou diffusionnel	164
V-3.3. Proposition d'un modèle pour la description des expériences réalisées en micro-systèmes à écoulement segmenté.....	166
V-3.4. Comparaison avec les coefficients cinétiques obtenus dans la littérature	169
V-4. Conclusion	174
VI Proposition d'un modèle numérique d'extraction liquide-liquide réactive en micro-systèmes à écoulement segmenté.....	180
VI-1. Objectifs et stratégie de la modélisation numérique.....	180
VI-2. Description du modèle numérique global.....	181
VI-2.1. Première étape du modèle global : hydrodynamique d'un écoulement segmenté	184
VI-2.2. Seconde étape du modèle global : transfert de masse.....	189
VI-2.3. Conclusion	194
VI-3. Validation du modèle global et détermination du coefficient chimique de réaction k_f	198
VI-3.1. Validation de l'étape hydrodynamique du modèle : étude de l'évolution des écoulements pour le système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA.....	200
VI-3.2. Validation de l'étape de transfert du modèle.....	213
VI-3.3. Conclusion	216
VI-4. Utilisation du modèle numérique comme outil de prototypage d'un micro-système : application au système chimique U(VI)/HNO ₃ /TBP pour l'intensification d'une opération d'extraction dans le procédé PUREX.....	216
VI-4.1. Détermination des conditions opératoires optimales pour un micro-système donné	220
VI-4.2. Dimensionnement de la longueur du micro-canal	221
VI-4.3. Exemple d'intensification d'une opération d'extraction du procédé PUREX... ..	223
VI-5. Conclusion	226

VII Conclusions et perspectives	230
Annexes	238
Annexe I : Classification des systèmes d'extraction	238
I-1. Extractions non compensées.....	238
I-2. Extraction par échange d'ions	239
Annexe II : Caractérisation des propriétés physico-chimiques des phases	240
Annexe III : Mesure de la balance hydrophile/lipophile (HLB)	240
Annexe IV – Analogie hydro-électrique pour la détermination de l'équivalence entre pressions imposées sur les phases et débits observés.....	242
Annexe V – Evolution du volume et de la surface des gouttes en fonction du rapport des débits des phases et du nombre capillaire de la phase continue.....	247
Annexe VI - Mesures par spectrométrie de masse à ionisation plasma par couplage inductif (ICP-MS).....	248
Annexe VII – Détail de la théorie du transfert de masse dans une cellule à membrane rotative, d'après le travail de Simonin et al. [13] et calcul du coefficient pseudo-cinétique associé.	251
Liste des publications et communications	256

Liste des illustrations

Chapitre I

Figure I-1 : Photographies de (a) micro-réacteurs dits « chaotiques » adaptée de [8], (b) micro-système à écoulement segmenté, jonction en croix, $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1} / [\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le n-dodécane 30

Figure I-2 : Schémas et spécificités des écoulements (a) parallèles, (b) segmenté..... 32

Chapitre II

Figure II-1 : Description schématique d'un système d'extraction liquide-liquide, faisant apparaître les couches limites de diffusion aqueuse et organique d'épaisseurs δ_a et δ_o , respectivement, le soluté à la concentration X dans la solution d'alimentation, à la concentration Y dans le solvant, X_i et Y_i les concentrations volumiques du soluté à l'extrême limite de l'interface, de part et d'autre de l'interface, ainsi que les gradients de concentration du soluté dans les deux phases, d'après Danesi et al. [8]. 40

Figure II-2 : Schéma illustratif de la discrimination entre régimes diffusionnel, mixte et chimique en fonction de la vitesse d'agitation des phases, pour deux températures simulées. 46

Figure II-3 : Schémas (a) de la cellule de Lewis adaptée de Lewis [5], (b) de la cellule ARMOLLEX adaptée de Danesi [16] 50

Figure II-4 : Schéma originel de cellule de diffusion rotative adapté de Alberty [21] 52

Figure II-5 : Schéma originel de la cellule à membrane rotative adapté de Simonin [20]..... 52

Figure II-6 : Représentation schématique des deux modes de fonctionnement pour la méthode de la goutte unique, d'après le travail de thèse de Berlemont [23] (hauteur 150 cm, diamètre 1,5 cm)..... 53

Figure II-7 : (a) Schéma représentatif de l'hydrodynamique dans la technique de la goutte unique, (b) photographie associée pour un nombre de Reynolds de 73,6 [24] 54

Figure II-8 : Schémas d'écoulements stables obtenus dans des micro-systèmes : (a) Ecoulement segmenté, (b) Ecoulements parallèles ou stratifiés [35]..... 56

Figure II-9 : Photographie MEB d'un écoulement parallèle dans un micro-système à jonction Y-Y (hauteur 100 μm , épaisseur 40 μm , aire interfaciale spécifique 5000 m^{-1}), pour le système chimique $\{[\text{U(VI)}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} (0,027 \text{ g.L}^{-1}) \text{ dans } [\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } 30\% \text{ TBP dans n-dodécane} \}$ [38] 57

Figure II-10 : Structures semi-développées, la partie hydrophile du DMDBTDMA et de l'Aliquat[®] 336 est délimitée en bleu. 66

Chapitre III

Figure III-1 : Nomenclature des différents éléments de liquide rencontrés en écoulement segmenté, photographies issues des expériences réalisées en microsystèmes. 77

Figure III-2 : Variétés de jonctions permettant la formation d'un écoulement segmenté en micro-canal [2] 78

Figure III-3 : Etapes de formation d'un plot en régime de pincement, d'après Van Steijn et al. [14] : (1) Arrivée de la phase à disperser dans le canal adjacent, (2) Pénétration de la phase à disperser dans le canal principal, (3) Obstruction du canal principal par la phase à disperser, (4) Pincement de la phase à disperser, (5) Rupture de la phase dispersée. 80

Figure III-4 : Etapes de formation d'un plot en régime transitoire d'après Glawdel et al. [12, 21]..... 82

Figure III-5 : Illustration de la génération de gouttes dans une jonction en T pour le régime d'égouttement ($C_{ac} = 0,059$) [16] 83

Figure III-6 : Cartographie de référence pour la création d'écoulements segmentés en microsystèmes à jonction en T adaptée de Xu et al. [15, 18] illustrée par des clichés de microscopie obtenus expérimentalement dans le présent travail. 85

Figure III-7 : Evolution de la largeur minimale de la traîne d'un plot en jonction à flux focalisé en régime de pincement, d'après Garstecki et al. [27] 87

Figure III-8 : Evolution de la phase dispersée lors de la génération d'une goutte en régime d'égouttement et jonction en croix d'après Cubaud et al. [8] : (i)-(ii) Remplissage, (ii)-(iii) Pincement, (iii)-(iv) Cisaillement, (v) Elongation de la traîne, (vi)-(vii) Rupture finale..... 88

Figure III-9 : Cartographie de référence pour la création d'un écoulement segmenté en microsystèmes à jonction à flux focalisé avec ou sans orifice, d'après Nunes et al. [7] et Cubaud et Mason [8], adapté grâce à la définition du nombre capillaire de la phase continue d'Anna et al. [6], symboles : ● Jet haute pression – Cubaud [8], ● Jet haute pression – Abate [29], ○ Egouttement – Cubaud [8], ○ Egouttement – Abate [29], ○ Egouttement – Ward [36], ○ Egouttement – Seo [37]..... 92

Figure III-10 : Représentation schématique de plots aqueux (en bleu) dispersés et d'un slug organique (en orange) dans un micro-canal : e représente l'espacement entre deux plots consécutifs, L_{film} la longueur de plot en contact avec le film de phase continue entre les plots et

les parois du micro-canal, $2R$ le diamètre interne du micro-canal, δ l'épaisseur du film de phase continue, et V_{CU} le volume d'une cellule unitaire de fluide.....	94
Figure III-11 : (a) Illustration de la forme d'un plot de phase dispersée dans une conduite cylindrique à faible nombre capillaire ($Ca < 0,003$), identification des différentes parties du plot et de l'épaisseur du film de phase continue, d'après Bretherton [42], (b) Photographie microscope d'un plot de phase dispersée pour $Ca=0,6$ obtenue expérimentalement dans cette étude.	96
Figure III-12 : Types d'écoulement segmenté liquide-liquide en fonction du degré de confinement	97
Figure III-13 : (a) Section transversale d'un micro-canal à section circulaire dans lequel circule un plot de phase dispersée, (b) Section transversale d'un micro-canal à section carrée dans lequel circule un plot de phase dispersée	100
Figure III-14 : Schéma illustratif des lignes de champ de vitesses dans la phase continue pour un écoulement segmenté biphasique gaz-liquide dans un capillaire cylindrique, d'après Taylor [40]. ● Points de stagnation à la surface de la bulle.....	102
Figure III-15 : Illustration 2D des cercles de recirculation dans le référentiel du plot de phase dispersée, pour un rapport de viscosités $\lambda \ll 1$. Les points de stagnation à l'interface biphasique sont différenciés entre points de convergence (A) et points de divergence (B). Repris de Baroud et al. [54]	103
Figure III-16 : Schéma illustratif de la perte de charge dans le micro-canal cylindrique contenant l'écoulement segmenté : (a) Phase dispersée non visqueuse, (b) Phases dispersée et continue de viscosités équivalentes, inspiré de Baroud et al. [54]	104
Figure III-17 : Outils de séparation de phases pour écoulement segmenté en microsystèmes : (a) Séparation d'une phase aqueuse et d'une phase organique (<i>n</i> -butyl formate) à l'aide d'un diviseur de flux en Y doté d'une branche en acier et d'une en Téflon [74], (b) Séparation par mouillage et balance de pression par insertion d'une aiguille en acier dans un capillaire en polyéthylène [75], (c) Séparation par capillarité grâce au micro-usinage de trous micrométriques le long d'un capillaire en Téflon de diamètre interne $126 \mu m$ [72], (d) Séparation membranaire utilisant le mouillage préférentiel de la membrane en PTFE par la phase organique [78].	108

Chapitre IV

Figure IV-1 : Schéma du montage expérimental. La section du capillaire de sortie (en violet) et sa mouillabilité ont été choisies identiques à celles du canal de sortie de la puce, et trois valeurs de longueurs ont été testées : 10, 20, 50 cm. Les paramètres caractérisant les jonctions en T ou en X présentes sur la même puce sont récapitulés Figure IV-2.	116
Figure IV-2 : Paramètres géométriques caractérisant les jonctions en T et en X	116
Figure IV-3 : Domaines d'utilisation des systèmes globaux (a) D4 et (b) D5, avec génération de gouttes en vert (entre les deux lignes), expériences enregistrées (Δ) pour une longueur de capillaire de sortie de 50 cm. En dessous de la limite basse, la pression au niveau de la jonction est supérieure à la pression imposée sur la phase à disperser, par conséquent un reflux est observé dans le canal de phase à disperser. Au-dessus de la limite haute, des gouttes sont généralement formées, mais leur espacement est insuffisant pour empêcher toute coalescence.	121
Figure IV-4 : Influence de la pression exercée sur les phases continue et à disperser sur la génération de gouttes en microsystemes pour le système global D5, avec une longueur de capillaire de sortie de 50 cm.....	122
Figure IV-5 : Cartographie des écoulements en jonction en T – \blacktriangle Couples (Q_c, Q_d) correspondant aux expériences menées en microsystemes pour les systèmes globaux A1, A2, A3, C4, C5, faisant référence à une jonction (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).....	124
Figure IV-6 : Cartographie des écoulements en jonction en X – \blacksquare Couples (Q_c, Q_d) correspondant aux expériences menées en microsystemes pour les systèmes globaux B1, B2, B3, D4, D5, faisant référence à une jonction (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).....	124
Figure IV-7 : Représentation des couples de débits utilisés en microsystemes pour les systèmes globaux A1, B1, C5, D5 correspondant au système chimique $\{[HNO_3]= 4 \text{ mol.L}^{-1}/[DMDBTDMA]= 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le <i>n</i> -dodécane} et A3, B3, C4, D4 correspondant au système chimique $\{[HCl]= 5 \text{ mol.L}^{-1}/[Aliquat^{\circledR} 336]= 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le <i>n</i> -dodécane}	125
Figure IV-8 : Identification par le logiciel DMV de gouttes de phase aqueuse de $[HNO_3]=4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une phase organique de $[DMDBTDMA]=1 \text{ mol.L}^{-1}/n$ -dodécane, créées dans une jonction en croix, pour $Q_c=0,90 \text{ mL.h}^{-1}$, $Q_d=0,15 \text{ mL.h}^{-1}$	128

Figure IV-9 : Analyse des caractéristiques principales de gouttes de phase aqueuse de $[\text{HNO}_3]=4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une phase organique de $[\text{DMDBTDMA}]=1 \text{ mol.L}^{-1}/n\text{-dodécane}$, créées dans une jonction en croix, pour $Q_c=0,90 \text{ mL.h}^{-1}$, $Q_d=0,15 \text{ mL.h}^{-1}$ 129

Figure IV-10 : Erreur relative entre le modèle de Liu et Zhang [14] et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2). 131

Figure IV-11 : Erreur relative entre le modèle de Cubaud et Mason [5] et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2). 132

Figure IV-12 : Erreur relative entre le modèle de Fu et al. [18] et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2). 132

Figure IV-13 : Comparaison des diamètres normalisés des gouttes générées en régime d'égouttement pour les systèmes globaux C4 et D4, validation du modèle étendu. 136

Figure IV-14 : Erreur relative entre notre modèle étendu et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2). 137

Figure IV-15 : (a) Prédiction mathématique des rapports de débits et nombres capillaires accessibles pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5 ; la surface verte correspond au domaine où la coalescence est impossible, tandis que la surface orange représente les couples où la coalescence des gouttes est probable. (b) Méthodologie pour la détermination d'une contrainte de flux pour un diamètre voulu de gouttes. La courbe rouge suit l'équation IV-18 tandis la courbe noire correspond à l'équation IV-20. Les flèches indiquent les valeurs maximales pour le rapport des débits et le nombre capillaire de la phase continue, permettant de respecter les équations IV-18 et IV-20, avec $(d_{wc})_{\text{visé}}=0,8$ 140

Figure IV-16 : Calcul de l'aire interfaciale spécifique, sans spécification sur le type de jonction utilisée (T, X), pour le domaine de rapports de viscosités étudié ($0,056 < \lambda < 17,92$) 142

Chapitre V

Figure V-1 : Schémas et photographies des microsystèmes à jonction en T hydrophobes utilisés pour l'étude de l'extraction réactive du système chimique Eu/HNO₃/DMDBTDMA avec une longueur totale réactive = $L_{\text{canal}} + L_{\text{capillaire}} =$ (a) 37,8 cm (b) 11,1 cm. La section du micro-canal interne à la puce est détaillée Figure V-2..... 150

Figure V-2 : Section du micro-canal interne à la puce hydrophobe, assimilée à une section circulaire de diamètre $2R = 0,105$ mm 150

Figure V-3 : Domaine d'utilisation (zone verte) des deux jonctions en T pour le système chimique $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane dans le cas d'une phase continue organique et d'une phase aqueuse à disperser. ■ Débits associés au microsystème de longueur d'extraction totale 37,8 cm; ▲ Débits associés au microsystème de longueur d'extraction totale 11,1 cm. 153

Figure V-4 : (a) Représentation schématique de plots aqueux (en bleu) dispersés et d'un slug organique (en orange) dans un micro-canal : e représente l'espacement entre deux plots consécutifs, L_{film} la longueur de plot en contact avec le film de phase continue entre les plots et les parois du micro-canal, $2R$ le diamètre interne du micro-canal, δ l'épaisseur du film de phase continue, et V_{CU} le volume d'une cellule unitaire de fluide, (b) Photographie de l'écoulement segmenté dans le micro-canal cylindrique, vitesse de plots de l'ordre de 15 cm.s^{-1} 158

Figure V-5 : Epaisseur expérimentale de film obtenue pour les puces à jonction en T longues (■) et courtes (Δ) présentées en Figure V-1, en comparaison de l'épaisseur de film calculée (courbes), en fonction de la vitesse des plots, d'après les corrélations de Mac Giolla Eain et al. [19], Fairbrother et Stubbs [20], Irandoust et Anderson [21], et Aussillous et Quere [22]. Les valeurs expérimentales obtenues pour le système $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane dans les jonctions en T ont fait l'objet de trois répétitions. 161

Figure V-6 : Evolution des rendements d'extraction de l'euporium en fonction du rapport des volumes des phases engagés pour le système chimique $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane. Les carrés noirs (■) correspondent aux rendements à l'équilibre en batch (trois répétitions), tandis que le carré rouge (■) se rapporte au rendement maximal atteint par Hellé et al. [24] en microsystème à flux parallèles. Les triangles oranges (▲) correspondent aux mêmes résultats que les carrés noirs (■) mais représentent le coefficient de distribution à l'équilibre $(K_D)_{\text{Eu,eq}}$, et la zone verte correspond au domaine de rapports de volumes des phases testés en microsystèmes à écoulement segmenté.

Lorsque les barres d'erreurs ne sont pas visibles, celles-ci sont présentes mais confondues avec les points expérimentaux.....	163
Figure V-7 : Evolution du coefficient K de la réaction d'extraction de Eu(III) par le DMDBTDMA en fonction de la vitesse des plots (3 répétitions), en faisant l'hypothèse d'une surface réactive correspondant à la surface entière des plots dans les puces longues (■) et courtes (▲) ou restreinte seulement aux fronts avant et arrière des plots dans les puces longues (□) et courtes (Δ).....	165
Figure V-8 : Erreur relative entre les valeurs expérimentale et estimée de K grâce à l'équation V-19, en fonction de la vitesse des plots, en faisant l'hypothèse d'une contribution au transfert de l'ensemble de la surface des plots pour les vitesses supérieures à 8 cm.s ⁻¹ , dans les puces courtes (▲), et des fronts avant et arrière uniquement pour les vitesses inférieures, dans les puces longues (□).....	168

Chapitre VI

Figure VI-1 : Illustration de l'évolution de la simulation au cours du temps entre l'état initial et l'état final, défini comme la première réapparition du plot au point initial. Système chimique Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plots de 11,2 cm.s ⁻¹ , longueur initiale de plot de 150 μm, espacement de 300 μm.....	186
Figure VI-2 : Illustration du caractère périodique de l'écoulement segmenté grâce à l'observation d'une section fixe du micro-canal. Système chimique Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plots de 11,2 cm.s ⁻¹ , longueur initiale de plot de 150 μm, espacement de 300 μm.....	187
Figure VI-3 : Illustration de l'évolution de la concentration en soluté sur une cellule unitaire de fluide au cours du temps. Système chimique Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plots de 10,3 cm.s ⁻¹ , longueur de plot de 111 μm, espacement de 212 μm.....	192
Figure VI-4 : Détails des paramétrages principaux de la deuxième étape du modèle. Système chimique Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plots de 10,3 cm.s ⁻¹ , longueur de plot de 111 μm, espacement de 212 μm.....	193
Figure VI-5 : Evolution de l'épaisseur de film de phase organique δ en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, volume de plot égal à 5,7.10 ⁻¹³ m ³	205
Figure VI-6 : Evolution de l'épaisseur de film de phase organique en fonction du volume des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plots égale à 11,2 cm.s ⁻¹	207

Figure VI-7 : Définitions des paramètres caractérisant les 6 cercles de recirculation des composés au sein des phases dispersée et continue, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, espacement de $300 \mu\text{m}$, vitesse de plot de $1,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	209
Figure VI-8 : Evolution des rayons des cercles de recirculation des composés en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$	210
Figure VI-9 : Evolution des rayons des cercles de recirculation des composés en fonction du volume des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plot égale à $4,85 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	212
Figure VI-10 : Ajustement des valeurs de rendements simulés aux valeurs expérimentales et détermination du coefficient chimique de réaction pour trois vitesses de plots expérimentales, système chimique Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA. Les lignes représentent les rendements d'extraction simulés par COMSOL® Multiphysics, tandis que les carrés représentent les rendements déterminés expérimentalement pour les temps de contact associés. Longueur d'extraction de $37,8 \text{ cm}$, puce longue (voir Figure V-1).....	214
Figure VI-11 : Calcul numérique de l'évolution du rendement d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté de diamètre interne $105 \mu\text{m}$ et longueur d'extraction $2,2 \text{ cm}$ en fonction du temps de contact pour le système U(VI)/HNO ₃ /TBP, pour un espacement entre plots de $300 \mu\text{m}$, un volume de plots de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ et trois vitesses de plots ($6,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $11,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $16,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).....	220
Figure VI-12 : Calcul numérique de l'évolution du rendement d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté en fonction du temps de contact pour le système U(VI)/HNO ₃ /TBP, pour un espacement entre plots de $300 \mu\text{m}$, un volume de plots de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ et trois vitesses de plots ($6,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $11,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $16,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).....	221
Figure VI-13 : Calcul numérique de l'évolution du rendement d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté en fonction de la longueur d'extraction nécessaire pour le système U(VI)/HNO ₃ /TBP, pour un espacement entre plots de $300 \mu\text{m}$, un volume de plots de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ et trois vitesses de plots ($6,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $11,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $16,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).....	223
Figure VI-14 : Schéma illustrant les différentes opérations d'extraction/dés extraction/lavage intervenant dans le procédé PUREX. Chaque rectangle grisé symbolise une opération continue d'extraction liquide-liquide à contre-courant nécessitant plusieurs étages – généralement de 8 à 10. Les débits indiqués pour les solutions d'entrée principales sont un ordre de grandeur des débits pratiqués à La Hague. Schéma inspiré de Dinh et al. [10]	224

Annexe I

Figure AI-1 : Schéma d'un partage simple de soluté	238
Figure AI-2: Schéma d'une extraction par un extractant neutre	239
Figure AI-3 : Schéma d'une extraction par un extractant neutre	240

Annexe IV

Figure AIV-1 : Illustration de l'analogie classique entre le flux hydraulique et électrique : (a) Résistance hydraulique dans un canal cylindrique ($C_{\text{géométrie}}=8\pi$ pour un micro-canal de section circulaire), (b) Résistance électrique, et loi d'Ohm associée.....	243
Figure AIV-2 : Simplification du schéma du montage expérimental en utilisant l'analogie hydro-électrique (a) Montage expérimental avec annotation de toutes les résistances hydrauliques, canaux de résistance hydraulique identiques annotés avec la même expression ($R_{h,3}$, $R_{h,4}$, $R_{h,5}$), (b) Circuit électrique analogue en remplaçant les résistances hydrauliques par des résistances électriques, (c) Circuit électrique simplifié en utilisant les lois classiques d'additivité des résistances en série et en parallèle.....	246

Annexe VI

Figure AVI-1 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation plasma.....	248
---	-----

Annexe VII

Figure AVII-1 : Schéma illustrant le transport du soluté de la cellule à membrane rotative.	251
---	-----

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II-1 : Avantages comparatifs des différentes techniques de mesure des coefficients cinétiques de transfert.....	58
Tableau II-2 : Synthèse de l'étude bibliographique relative aux systèmes d'extraction de radionucléides mis en œuvre en microsystèmes	60
Tableau II-3 : Recensement des études portant sur le transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté (ordre chronologique). Les études mettant en œuvre un transfert réactif sont surlignées en vert.	62
Tableau II-4 : Propriétés physico-chimiques des systèmes $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}/[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}/[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{U(VI)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}/[\text{Aliquat}^{\text{®}} 336] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $T = 293,15 \text{ K}$	68

Chapitre III

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres d'ajustement dans les modèles empiriques du régime d'égouttement en jonction en croix avec $\Gamma = hwc$, $\Lambda = wdw_c$, $\lambda = \eta_d \eta_c$	90
Tableau III-2 : Corrélations entre l'épaisseur du film de phase continue et les caractéristiques d'un écoulement segmenté.	95

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Nomenclature des puces utilisées. $\Gamma = \Lambda = 1$. $w_d = 100 \mu\text{m}$ et $w_c = 100 \mu\text{m}$ sont respectivement les largeurs des micro-canaux d'entrée des phases dispersée et continue. $w_{\text{canal}} = 300 \mu\text{m}$, $h_{\text{canal}} = 100 \mu\text{m}$, $L_{\text{canal}} = 1,125 \text{ cm}$ sont respectivement la largeur, la hauteur et la longueur du micro-canal de sortie de la puce.	117
Tableau IV-2 : Propriétés physico-chimiques des fluides, avec η_d , η_c les viscosités dynamiques des phases dispersée et continue, σ la tension interfaciale entre les deux phases, et λ le rapport des viscosités, η_d/η_c , pour un système chimique donné (Méthodes de mesures précisées en annexe II). Les systèmes chimiques caractérisés par une phase continue organique et aqueuse sont représentés, respectivement, en orange et en bleu.	119
Tableau IV-3 : Différence de pressions δP_d , débits et nombres capillaires caractérisant le domaine de génération de gouttes pour l'ensemble des systèmes globaux étudiés. Les systèmes	

globaux (A1, A2, ...) font référence à un type de puce (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2). Les systèmes globaux caractérisés par une phase continue organique et aqueuse sont représentés, respectivement, en orange et en bleu.	119
Tableau IV-4 : Expressions proposées dans le cadre des modèles empiriques du régime d'égouttement utilisés pour la comparaison avec les résultats expérimentaux	130
Tableau IV-5 : Valeur des paramètres d'ajustement du modèle IV-14, avec $\Gamma=\Lambda=1$, $0,056<\lambda<17,92$ pour les expériences associées aux systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C5, D5, réalisées avec des jonctions en T et en X, $R^2=0,88$	134
Tableau IV-6 : Exemples de populations de gouttes générées en régime d'égouttement pour les systèmes globaux C4 et D4, comparaison entre résultats expérimentaux et diamètre de goutte théorique issu du modèle étendu (eqn IV-14).	138

Chapitre V

Tableau V-1 : Propriétés physico-chimiques des fluides à $T = 293,15$ K.....	151
Tableau V-2 : Paramètres caractéristiques du procédé d'extraction, avec V_a et V_o respectivement les volumes des phases aqueuse et organique, $[Eu(III)]_{a,t}$ et $[Eu(III)]_{o,t}$ les concentrations du soluté dans les phases aqueuse et organique à un temps de contact t , et $[Eu(III)]_{a,ini}$ la concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse.	163
Tableau V-3 : Paramètres d'ajustement associés à l'équation V-18, $R^2 = 0,962$	167
Tableau V-4 : Conditions opératoires pour la création d'un écoulement segmenté, caractéristiques de l'écoulement et calcul du coefficient K (équation V-10).	169
Tableau V-5 : Conditions opératoires et coefficients de transfert de masse obtenus pour l'extraction de Eu(III) par le DMDBTDMA dans différents contacteurs. * Calcul détaillé en annexe V-1	172

Chapitre VI

Tableau VI-1 : Logigramme complet pour l'utilisation et le couplage des modèles hydrodynamique et de transfert de masse pour l'obtention du coefficient chimique d'extraction.	183
Tableau VI-2 : Paramètres d'entrée du modèle hydrodynamique.....	185
Tableau VI-3 : Paramètres d'entrée du modèle de transfert de masse	190

Tableau VI-4 : Logigramme complet pour l'utilisation et le couplage des modèles hydrodynamique et de transfert de masse pour le prototypage de microsystèmes d'extraction.	197
Tableau VI-5 : Propriétés physico-chimiques, coefficients de diffusion moléculaire [5], données cinétiques et de distribution du système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA à T = 293,15 K	199
Tableau VI-6 : Calcul numérique des épaisseurs de films diffusionnels δ_a et δ_o pour des expériences réalisées en microsystèmes, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA.....	201
Tableau VI-7 : Evolution de la forme des plots et de l'épaisseur de film de phase organique δ entre le bord des plots et les parois du micro-canal en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, espacement de 300 μm ..	204
Tableau VI-8 : Evolution de la forme des plots et de l'épaisseur de film de phase organique en fonction du volume des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, vitesse de plots constante égale à 11,2 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	206
Tableau VI-9 : Evolution des caractéristiques principales des cercles de recirculation en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, espacement de 300 μm	209
Tableau VI-10 : Détermination du coefficient chimique de réaction k_f pour le système Eu(III)/HNO ₃ /DMDBTDMA par ajustement des valeurs simulées du rendement d'extraction aux valeurs expérimentales	215
Tableau VI-11 : Propriétés physico-chimiques, coefficients de diffusion moléculaire [5], données cinétiques et de distribution du système U(VI)/HNO ₃ /TBP à T = 293,15 K – Données issues de Dinh [9].....	218
Tableau VI-12 : Calcul de l'épaisseur des films diffusionnels de phases aqueuse et organique à différentes vitesses de plots, système U(VI)/HNO ₃ /TBP, espacement de 300 μm , volume de plot de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$	219

Annexe VI

Tableau AVI-1 : Paramètres instrumentaux utilisés avec l'appareil ICP-MS 7700 Agilent .	250
Tableau AVI-2 : Analytes mesurés	250

Principales notations

Acronymes et abréviations

[C ₄ mim][NTf ₂]	3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide
ADM	Automated Droplet Measurement
Aliquat® 336	Chlorure de méthyl-trioctylammonium
ARMOLLEX	ARgonne MOdified Lewis cell for Liquid-liquid EXtraction
Asia FLLEX	Asia Flow Liquid-Liquid EXtraction
AVI	Audio Video Interleave
BEPA	Acide (bis(2-éthylhexyl) phosphinique
CMPO	Oxyde d'octyl(phényl)- <i>N,N</i> -diisobutylcarbamoylméthyl phosphine
CU	Cellule unitaire de fluide
DMDBTDMMA	<i>N,N</i> -diméthyl <i>N,N</i> -dibutyl tétradécyl malonamide
DMV	Droplet Morphometry and Velocimetry
DTPA	Acide di-éthylène triamine pentaacétique
FAC, FOC	Modes de fonctionnement de la technique de la goutte unique
FF	Flux focalisé
HDEHP	Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
HEH[HEP]	Acide 2-éthylhexylhydrogène-2-éthylhexyl phosphonique
HTTA	Thénoyl trifluoro acétone
ICP-MS	Spectroscopie de masse à couplage inductif
L	Ligand
M ⁿ⁺	Cation
MX _n L _d	Complexe
PC-88A	Acide 2-éthylhexyl phosphonique mono-2-éthylhexyl ester
PEEK	PolyEtherEtherKetone
PEEK-SIL	PolyEtherEtherKetone Silanisé
PF	Produits de Fission
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PUREX	Plutonium Uranium Redox EXtraction
RDC	Rotative Diffusion Cell
RMC	Rotative Membrane Cell
TBP	TriButyl Phosphate
TIFF	Tag(ged) Image File Format
TPH	TétraPropylène Hydrogéné
X ⁻	Anion
μ-ELL	Micro-Extraction Liquide-Liquide

Lettres

(u,v)	Champ de vitesse (m.s^{-1}) ²
A	Aire interfaciale (m^2)
C	Concentration du soluté (mol.m^{-3})
Ca	Nombre capillaire de l'écoulement
Ca _{indice}	Nombre capillaire de la phase concernée
D	Coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
d	Diamètre de goutte (m)
E	Rendement d'extraction (%)
e	Espacement entre gouttes ou plots successifs (m)
E _a	Energie d'activation (J.mol^{-1})
f	Fréquence de génération (Hz)
F _d	Coefficient de friction
h	Hauteur de micro-canal (m)
H	Paramètre géométrique des jonctions à flux focalisé (m)
J	Flux de matière ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
k	Coefficient individuel de transfert (m.s^{-1})
K	Coefficient pseudo-cinétique (m.s^{-1})
K _D	Coefficient de distribution
K _{indice}	Coefficient global de transfert (m.s^{-1})
k _L	Coefficient cinétique global (m.s^{-1})
l	Dimension caractéristique du micro-canal (m)
L	Longueur (m)
m	Fraction surfacique de flux de phase continue sur une section transversale de micro-canal
P	Pression (Pa)
phils	Fraction volumique de phase aqueuse
Q	Débit volumique ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
R	Rayon interne d'un micro-canal cylindrique (m)
Re	Nombre de Reynolds
R _{indice}	Résistance globale au transfert ($\text{m}^{-1}.\text{s}$)
S	Surface (m^2)
s	Fréquence de renouvellement dans la théorie du renouvellement de la surface (Hz)
S _{int,spec}	Aire interfaciale spécifique (m^{-1})
t	Temps de contact (s)
T	Température (K)

U	Vitesse moyenne (m.s ⁻¹)
U _r	Vitesse caractéristique des cercles de recirculation (m.s ⁻¹)
v	Vitesse du fluide porteur (m.s ⁻¹)
V	Volume (m ³)
w _{indice}	Largeur de micro-canal (m)
w _m	Largeur de traîne minimale (m)
X	Concentration du soluté dans la phase aqueuse (mol.m ⁻³)
Y	Concentration du soluté dans la phase organique (mol.m ⁻³)

Lettres grecques

∇C	Gradient de concentration (mol.m ⁻⁴)
β	Paramètre géométrique dans le modèle de Sessoms
Γ	Rapport d'aspect, ou rapport de la hauteur du micro-canal sur la largeur du micro-canal d'entrée de la phase continue
δ	Épaisseur de film entre le bord d'un plot et la paroi du micro-canal (m)
δ _{indice}	Épaisseur de film diffusionnel (m)
ΔP	Perte de charge (Pa)
δP	Différence de pression (Pa)
Δr	Erreur faite sur le calcul théorique du diamètre de goutte (m)
η	Viscosité dynamique (Pa.s)
Λ	Rapport de largeurs d'entrée
λ	Rapport de viscosités
ξ _d	Coefficient de traînée
ρ	Masse volumique (kg.m ⁻³)
σ	Tension de surface (N.m ⁻¹)
τ	Temps de séjour des éléments dans la théorie de la pénétration (s)
Φ	Rapport des débits

Indices

a	Aqueux
ar	Front arrière
av	Front avant
b	Backward, sens contraire
c	Continue
canal	Relatif au micro-canal de sortie
d	Dispersée
diff	Diffusion
eq	A l'équilibre

exp	Expérimental
f	Forward, sens direct
film	Relatif au film de phase continue entre le bord d'un plot et la paroi du micro-canal
goutte	Relatif à un élément de fluide dispersé non contraint par les parois
i	Interfacial
ini	Initial
max	Maximale
min	Minimale
o	Organique
obs	Observable
or	Orifice en jonction à flux focalisé
plot	Relatif à un élément de fluide dispersé contraint par les parois
slug	Relatif à un élément de fluide compris entre deux plots
th	Théorique
tot	Totale
v	Volumique

- Chapitre I -

Introduction : Contexte, enjeux et objectifs du projet

I Introduction : Contexte, enjeux et objectifs du projet

Pouvant être ultra sélective, l'extraction liquide-liquide est l'opération de chimie séparative de prédilection du domaine nucléaire. Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965. C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, ...) [1].

Depuis, cette technique de séparation est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, ainsi que dans les protocoles d'analyses intervenant dans le contrôle des procédés ou de l'environnement et la gestion des déchets nucléaires.

Ainsi, pour économiser les ressources naturelles et compte tenu des contraintes spécifiques liées aux matières radioactives et aux rayonnements ionisants, l'industrie électro-nucléaire a intégré depuis ses origines de grands principes qui correspondent à ceux qui seront structurés 50 ans plus tard sous le nom de chimie verte. Elle a en particulier privilégié l'économie de matière première, le recyclage et la minimisation des déchets ultimes, la réduction de l'empreinte environnementale et la maîtrise des risques d'exposition pour les travailleurs. Cette vision globale, de la matière première aux déchets, est au cœur même des préoccupations du nucléaire durable. C'est ce qui a amené à la mise en place du recyclage des combustibles usés, qui permet de récupérer 96 % des matières et une minimisation de la production de déchets ultimes. L'amélioration continue de ces procédés vise désormais à améliorer leur efficacité pour diminuer encore le coût, les quantités de déchets ou les rejets associés, et améliorer la sûreté autour de plusieurs axes :

- la mise au point de nouveaux extractants pour l'extraction sélective de l'uranium des minerais afin de diminuer encore l'impact environnemental de l'extraction minière ;
- la mise au point de nouveaux solvants pour le recyclage du combustible qui devra être plus robuste, plus compact et plus efficace ;
- **la miniaturisation des systèmes pour deux types d'applications :**

1. des applications au service de la R&D concernant le criblage de nouveaux extractants, l'obtention de données thermodynamiques et cinétiques, l'optimisation des paramètres (température, pH, concentrations) de procédés d'extraction ;
2. l'analyse d'effluents, de déchets, d'échantillons environnementaux, ...

C'est pourquoi depuis quelques années, la miniaturisation de l'extraction liquide-liquide des radionucléides fait l'objet d'un nouvel intérêt. Elle est désormais étudiée dans des laboratoires-sur-puce en utilisant **la microfluidique, c'est-à-dire la science de la manipulation des fluides à l'échelle micrométrique.**

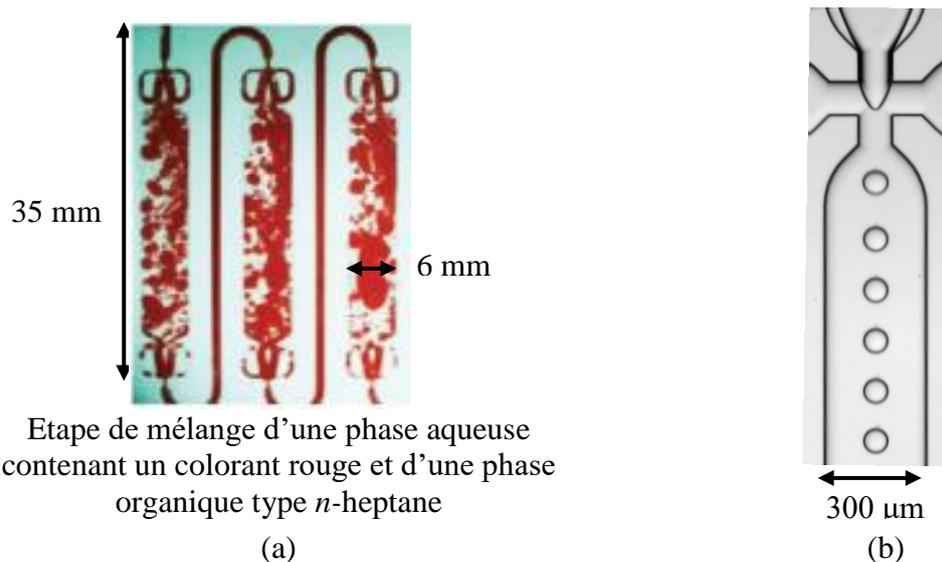
Un des enjeux essentiels de la microfluidique réside dans la possibilité de réaliser des réactions chimiques complexes au sein de micro-dispositifs comme les « lab on chip ». D'une manière générale, l'idée consiste à intégrer dans un dispositif miniaturisé toutes les fonctions nécessaires à l'analyse d'un échantillon : déplacement des fluides (pompage), gestion des flux, mélange, réaction, filtration, séparation, pré-concentration, contrôles thermiques et détection des espèces chimiques. Actuellement, les applications industrielles couvrent les domaines du diagnostic génétique et médical, de la pharmacie, de l'agro-alimentaire, de l'environnement mais, comparativement, peu d'études concernent le nucléaire¹ [2]. Pourtant, l'industrie nucléaire peut également tirer avantage des spécificités des microsystèmes. En conservant des performances au moins identiques, on peut recenser, de façon non exhaustive :

- la diminution de la production de déchets (réactifs, consommables de laboratoire, solution de décontamination, ...) ;
- la diminution des temps de réaction ;
- l'automatisation des opérations unitaires de procédés chimiques ;
- la diminution de l'exposition radiologique et chimique des personnels [3]. Du point de vue de la radioprotection, la diminution d'un facteur 1000, par exemple, du volume d'échantillon à traiter conduirait à la diminution quasi-proportionnelle de l'activité manipulée par l'expérimentateur et donc à envisager l'utilisation de dispositifs de protection moins contraignants : en passant d'une boîte à gants à une hotte ventilée par exemple [4].

¹ 20 000 articles sur la microfluidique depuis 1994 selon isiweb of knowledge (30 juillet 2018) dont une centaine sur le domaine nucléaire.

Deux types de systèmes miniaturisés sont recensés dans la littérature concernant l'extraction liquide-liquide des radionucléides :

- **des micro-réacteurs dits « chaotiques »** (Figure I-1(a)) dont la conception favorise le mélange des phases [5, 6] et permet un fonctionnement à contre-courant des deux phases immiscibles [7]. Par définition, l'aire interfaciale spécifique de ces systèmes n'est pas connue. Leurs dimensions sont plutôt millimétriques et les débits mis en œuvre sont de plusieurs dizaines voire centaines de mL.h^{-1} , c'est pourquoi leur application vise la conception de procédés pilotes miniatures dans le domaine du génie des procédés ;
- **des microsystèmes** (Figure I-1(b)) favorisant la laminarité permettant un contrôle précis de l'aire interfaciale spécifique. Leurs dimensions sont micrométriques et les débits mis en œuvre sont inférieurs à 10 mL.h^{-1} , c'est pourquoi leur application vise l'analyse et la R&D.



Etape de mélange d'une phase aqueuse contenant un colorant rouge et d'une phase organique type *n*-heptane

Figure I-1 : Photographies de (a) micro-réacteurs dits « chaotiques » adaptée de [8], (b) micro-système à écoulement segmenté, jonction en croix, $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ / $[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane

Depuis 2011, le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Élémentaire (CEA/DPC/SEARS/LANIE), en partenariat avec l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP - UMR 8247), ambitionne **de concevoir des microsystèmes séparatifs d'extraction liquide-liquide adaptés, d'une part, à l'analyse des radionucléides et, d'autre part, à l'obtention**

de données thermodynamiques et cinétiques de nouveaux extractants. Pour bénéficier au mieux des avantages de la microfluidique, la conception d'un microsystème doit être spécifique à un système biphasique donné et /ou à une application donnée. Afin de diminuer le nombre de prototypes dont les délais et les coûts de fabrication sont pénalisants, l'approche empirique a été écartée au profit **d'une approche rationnelle fondée sur l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques des phases immiscibles, des paramètres géométriques et de mouillabilité des microsystèmes sur les écoulements et le transfert de masse en microsystèmes.**

Une première thèse, soutenue par Gwendolyne Hellé en novembre 2014 [9], a permis l'étude de l'extraction par solvant dans des microsystèmes en verre commerciaux pour deux systèmes chimiques très différents :

- **Eu(III) en milieu nitrique extrait par un malonamide ;**
- **U(VI) en milieu chlorhydrique extrait par un ammonium quaternaire.**

L'extraction mettait en œuvre des écoulements parallèles (Figure I-2(a)) de façon à récupérer les phases séparément en sortie de microsystème. Cette thèse a démontré :

- les performances des microsystèmes pour la séparation par extraction liquide-liquide dans les protocoles d'analyse ;
- la faisabilité de couplages analytiques entre microsystèmes ou microsystème/détection [10] ;
- l'apport au prototypage de la modélisation du transfert de masse couplée à l'hydrodynamique [11] ;
- les limites des écoulements parallèles, où le transfert de masse est uniquement contrôlé par la diffusion et qui ne permettent pas de réaliser facilement la circulation à contre-courant nécessaire pour exploiter efficacement les gradients de concentration comme moteur de la réaction. Cet inconvénient peut poser problème dans le cas de systèmes chimiques cinétiquement lents.

Trois solutions peuvent être envisagées pour améliorer le transfert de masse [12]:

- introduire une membrane poreuse dans le microsystème pour stabiliser l'interface entre les phases permettrait de faciliter la formation d'écoulements contre-courant ;
- stabiliser les écoulements par des forces électriques, centrifuges ou acoustiques à la place de la pression pour élargir les gammes de débits utilisables ;

- **créer un écoulement segmenté pour augmenter l'aire interfaciale et le combiner à un séparateur de phases** [13, 14] (Figure I-2(b)).

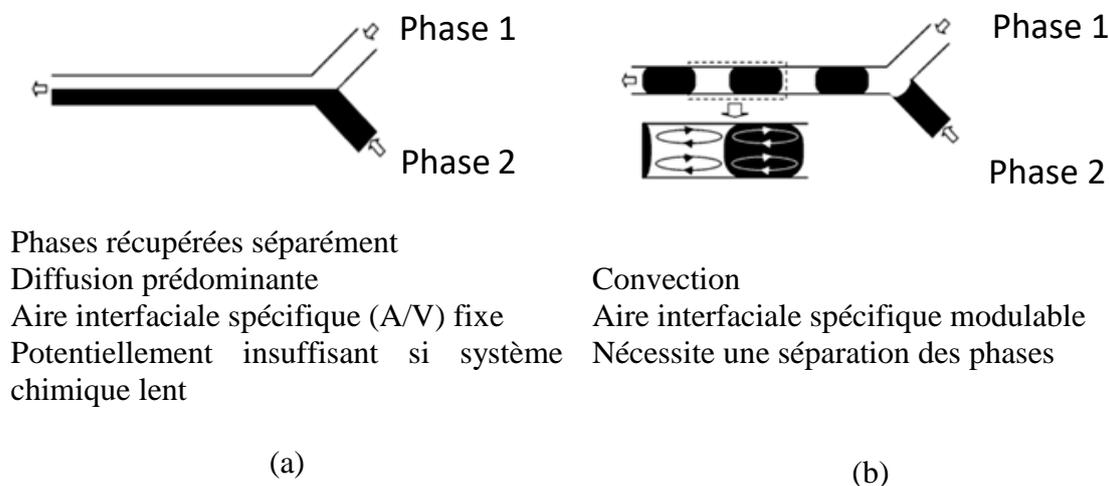


Figure I-2 : Schémas et spécificités des écoulements (a) parallèles, (b) segmenté.

Après avoir passé en revue la bibliographie liée au transfert de masse des radionucléides par extraction liquide-liquide aux échelles macroscopique et microscopique (Chapitre II), cette dernière solution a été retenue car la réalisation d'un écoulement segmenté en microsystème permet :

- d'accéder à une aire interfaciale modulable et connue pendant l'extraction (ce qui équivaut à une génération de gouttes uniformes/de polydispersité faible) tout en consommant très peu de réactifs susceptibles d'être coûteux (extractant) ou irradiants (radionucléides) ;
- de s'affranchir le plus possible de la résistance diffusionnelle au transfert de masse, et par conséquent d'accélérer les réactions d'extraction ;
- de déterminer le régime atteint (diffusionnel ou chimique).

L'objectif de cette thèse est de comprendre et modéliser le transfert de masse associé aux réactions d'extraction liquide-liquide réactives. Aussi, il s'agit d'étudier l'hydrodynamique et le transfert global d'un système chimique. De façon à choisir les microsystèmes adaptés à notre étude, les régimes d'écoulements des jonctions en T ou en croix ont été étudiés en s'appuyant à la fois sur la phénoménologie des écoulements mais aussi en recensant les équations reliant les caractéristiques physico-chimiques des fluides, leur débit et la géométrie des jonctions

(Chapitre III). Partant de là, l'étude hydrodynamique réalisée au chapitre IV pour les systèmes chimiques précédemment étudiés (Eu(III) en milieu nitrique extrait par un malonamide et U(VI) en milieu chlorhydrique extrait par un ammonium quaternaire) a pour objectif de :

- déterminer quels régimes d'écoulement sont accessibles aux systèmes chimiques de l'étude dans chaque jonction
- pouvoir caractériser et prévoir l'écoulement segmenté obtenu pour les deux systèmes chimiques en termes de tailles de goutte ou de plot, d'espacement et de vitesse de façon à contrôler l'aire interfaciale spécifique.

En s'appuyant sur ces données hydrodynamiques, l'étude du transfert de masse a été réalisée (chapitre V) avec le système chimique Eu/HNO₃/DMDBTDMA dans des jonctions en T hydrophobes, dans le cas d'une phase continue organique et d'une phase aqueuse dispersée. Enfin, le chapitre VI porte sur la description et la validation d'un nouveau modèle de simulation numérique du transfert de masse en écoulement segmenté établi à partir du modèle du double film et prenant en compte, notamment, l'existence de films de diffusion de part et d'autre de l'interface et l'impact de la potentielle hétérogénéité de la concentration du soluté au sein des phases sur le transfert de masse.

Bibliographie

1. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Présentation générale*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J2760**.
2. Whitesides, G.M., *What comes next? Lab on a chip*, 2011. **11**(2): p. 191-193.
3. Janssens-Maenhout, G., *The benefits of applying microsystems in radiochemistry*. Nanotechnology Perceptions, 2007. **3**: p. 183-192.
4. Janssens-Maenhout, G., J. Buyst, and P. Peerani, *Reducing the radioactive doses of liquid samples taken from reprocessing plant vessels by volume reduction*. Nuclear Engineering and Design, 2007. **237**(8): p. 880-886.
5. Xie, T., et al., *Two-stage feedback miniextractor with high-throughput via selective dimension scale-out*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(41): p. 11948-11957.
6. Xu, C. and Y. Dai, *High-throughput production of droplets using mini hydrodynamic focusing devices with recirculation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(25): p. 6551-6558.
7. Xu, C. and T. Xie, *Review of microfluidic liquid-liquid extractors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. **56**(27): p. 7593-7622.
8. Xie, T. and C. Xu, *High-throughput countercurrent microextraction in passive mode*. Lab on a Chip, 2018. **18**(10): p. 1471-1484.
9. Hellé, G., *Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse*. 2014, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie.
10. Hellé, G., C. Mariet, and G. Cote, *Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with Aliquat(R) 336 from HCl media in microfluidic devices: Combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination*. Talanta, 2015. **139**: p. 123-131.
11. Hellé, G., et al., *Toward numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid-liquid microfluidic devices for radionuclide extraction*. Microfluidics and Nanofluidics, 2015. **19**(5): p. 1245-1257.
12. Ufer, A., et al., *Liquid/liquid slug flow capillary microreactor*. Chemical Engineering & Technology, 2011. **34**(3): p. 353-360.
13. Ghaini, A. and D.W. Agar, *Smart syntheses and technologies for organic processes bridging chemistry and engineering*. 2008: Postdam, Germany.
14. Assmann, N., A. Ładosz, and P. Rudolf von Rohr, *Continuous micro liquid-liquid extraction*. Chemical Engineering & Technology, 2013. **36**(6): p. 921-936.

- Chapitre II -

**Transfert de masse des
radionucléides par extraction liquide-
liquide : de l'échelle macroscopique
aux microsystemes**

II Transfert de masse des radionucléides par extraction liquide - liquide : de l'échelle macroscopique aux microsystemes

Alors que l'étude des équilibres chimiques est clairement identifiée comme une branche de la thermodynamique, l'étude de la cinétique du transfert de matière, et particulièrement celle du transfert à l'interface de deux phases, est restée pour l'essentiel au sein du génie chimique. Par des raisonnements de similitude, elle entretient des relations étroites avec la mécanique des fluides et la thermique [1]. Le besoin de données cinétiques concerne pour l'essentiel le transfert entre deux phases liquides. Le génie chimique ou le criblage de nouveaux extractants nécessitent de connaître, en plus de données thermodynamiques, la constante globale du transfert. Bien qu'il existe un panel étendu de méthodologies expérimentales d'étude du transfert de masse pour les réactions d'extraction, celles-ci présentent encore des inconvénients. Le plus souvent, elles sont longues à mettre en œuvre et consomment une quantité importante de réactifs car les volumes mis en jeu peuvent être élevés (de l'ordre de la dizaine de mL). De plus, elles ne sont pas toujours adaptées à l'étude des systèmes chimiques rapides.

Ce chapitre présentera d'abord des rappels de cinétique chimique et différents modèles de transfert, puis l'application du modèle du double film dans le cas d'un transfert réactif. Les différents outils classiquement utilisés pour l'acquisition de données cinétiques seront décrits, puis un état de l'art de l'extraction liquide-liquide des radionucléides en microsystemes sera dressé. A partir de l'étude bibliographique, les orientations et la méthodologie de la thèse seront établies.

II-1. Cinétique de l'extraction liquide-liquide

Le besoin de données cinétiques concerne pour l'essentiel le transfert entre deux phases liquides. Sachant qu'une durée d'extraction inférieure à 3 minutes est généralement requise pour qu'un système chimique étudié en laboratoire puisse être transféré à l'échelle industrielle [2], l'étude de la cinétique de transfert représente un enjeu crucial.

II-I.1. Cinétique du transfert de matière entre deux phases liquides

Considérons deux phases liquides immiscibles, une phase aqueuse contenant un soluté à extraire et la phase organique vierge de soluté. Si ces deux phases sont mises en contact l'une avec l'autre et sous réserve que la phase organique présente une affinité pour le soluté, la réaction à l'origine du transfert du soluté prendra naissance, le plus souvent, dans le film diffusionnel ou à l'interface séparant les deux phases et se poursuivra jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

La cinétique de transfert d'un soluté d'une solution aqueuse² vers une solution organique est donc susceptible, dans le cas général, d'être une fonction à la fois :

- des flux de transport (par diffusion moléculaire, convective ou par turbulence),
- de la cinétique de la réaction lorsqu'il y a réaction chimique. Si la cinétique de réaction chimique est limitante, le transfert est de nature chimique ; il est diffusionnel dans le cas contraire. Dans le cas où les deux processus (diffusionnel et chimique) ont des cinétiques comparables, le transfert est dit mixte.

La connaissance de la nature du transfert est fondamentale avant toute étude de la compréhension des processus régissant l'extraction d'un soluté contenu en phase aqueuse par un extractant présent en phase organique. C'est pourquoi les bases théoriques du transfert de masse global sont rappelées.

II-I.1.1. La loi de Fick

La loi de Fick [3] décrit la diffusion de la matière des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés. Soit \vec{J} (en mol.m⁻².s⁻¹) le flux de matière du soluté au point considéré au sein de la solution d'alimentation, en mouvement³.

$$\vec{J} = -D \cdot \vec{\nabla}C + C\vec{v} \quad (\text{II-1})$$

² Le soluté peut exister à l'état simplement hydraté ou complexé.

³ Dans cette thèse, les fluides seront supposés non compressibles et newtoniens.

Avec D (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion du soluté dans la solution d'alimentation⁴, C la concentration (en $\text{mol}.\text{m}^{-3}$) du soluté en un point donné et v la vitesse du fluide porteur (en $\text{m}.\text{s}^{-1}$).

Le flux de matière à travers un élément de surface dS pour un élément de volume dV , pendant un temps dt , peut être défini en réalisant un simple bilan de matière :

$$\iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \iint_S \vec{J} \cdot \vec{dS} \quad (\text{II-2})$$

Après intégration pour un liquide incompressible ($\text{div } \vec{v} = 0$), il est possible de retrouver l'équation de diffusion-advection sans terme source puisqu'aucune réaction n'a été définie :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \cdot \Delta C + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C = 0 \quad (\text{II-3})$$

Cette équation définit le transfert de matière au sein d'une phase donnée.

II-1.1.2. Modèles de transfert de matière

Plusieurs modèles de transfert ont été proposés pour caractériser le transfert de masse d'un soluté au niveau de l'interface, entre deux phases supposées immiscibles [4]. Certains modèles de transfert de matière entre deux phases supposent que les volumes des deux phases sont très grands (infiniment pour les calculs) devant ceux des couches limites ou devant les volumes concernés par la pénétration du soluté échangé. Ils supposent également que les cœurs des phases sont parfaitement agités. C'est le cas des modèles :

- du double film, par Lewis et Whitman [5],
- de la pénétration, par Higbie [6],
- du renouvellement de la surface, par Danckwerts [7].

Toutefois, ces hypothèses ne sont pas totalement satisfaites lorsque l'une des phases est dispersée dans l'autre sous forme de gouttes. Or, notre objectif est d'étudier le processus de

⁴ Ordres de grandeur de D (caractéristique d'une espèce à une température et une pression données):

- Environ $10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ en solution aqueuse,
- $10^{-11} - 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ en solution organique.

transfert entre deux phases mises en contact par l'établissement d'un écoulement segmenté. Par conséquent, un modèle de transfert de matière entre une goutte et un milieu continu sera également présenté : le modèle de la goutte à circulation laminaire.

Dans ces modèles, le flux dans une phase est représenté comme le produit d'un coefficient individuel de transfert par un gradient de concentration (en mol.L⁻¹) entre la solution supposée homogène dans laquelle le soluté est à la concentration C et l'interface dans laquelle le soluté est à la concentration C_i :

$$J=k.(C-C_i) \quad (\text{II-4})$$

L'expression du coefficient individuel de transfert k (en m.s⁻¹) varie selon les modèles.

II-1.1.2.1 Modèle du double film

D'après le modèle de Lewis et Whitman [5], appelé théorie du double film ou de la couche limite, proposé en 1954, malgré l'agitation interne aux deux phases, il subsiste de part et d'autre de l'interface une couche limite de diffusion dans laquelle le transfert de masse se fait uniquement par diffusion. Chaque phase considérée est partagée en deux régions distinctes (Figure II-1) :

- le cœur de la phase où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations selon la direction normale à l'axe du transfert ; les concentrations y sont constantes suivant la direction précisée ;
- une couche mince au voisinage de l'interface, dite couche limite, où le transport des composés est régi uniquement par la diffusion.

On s'intéresse alors au transfert du soluté à la concentration X dans la solution aqueuse vers la phase organique où la concentration de ce dernier est nommée Y car sa forme chimique peut avoir été modifiée lors du transfert.

Le modèle du double film fait intervenir trois hypothèses majeures :

- l'agitation des phases est suffisante pour qu'il n'existe pas de gradient de concentration en dehors des couches limites (le cœur des phases est homogène) ;

- le profil de concentration à l'intérieur des couches limites de diffusion est stationnaire ;
- l'égalité des flux est réalisée à l'interface.

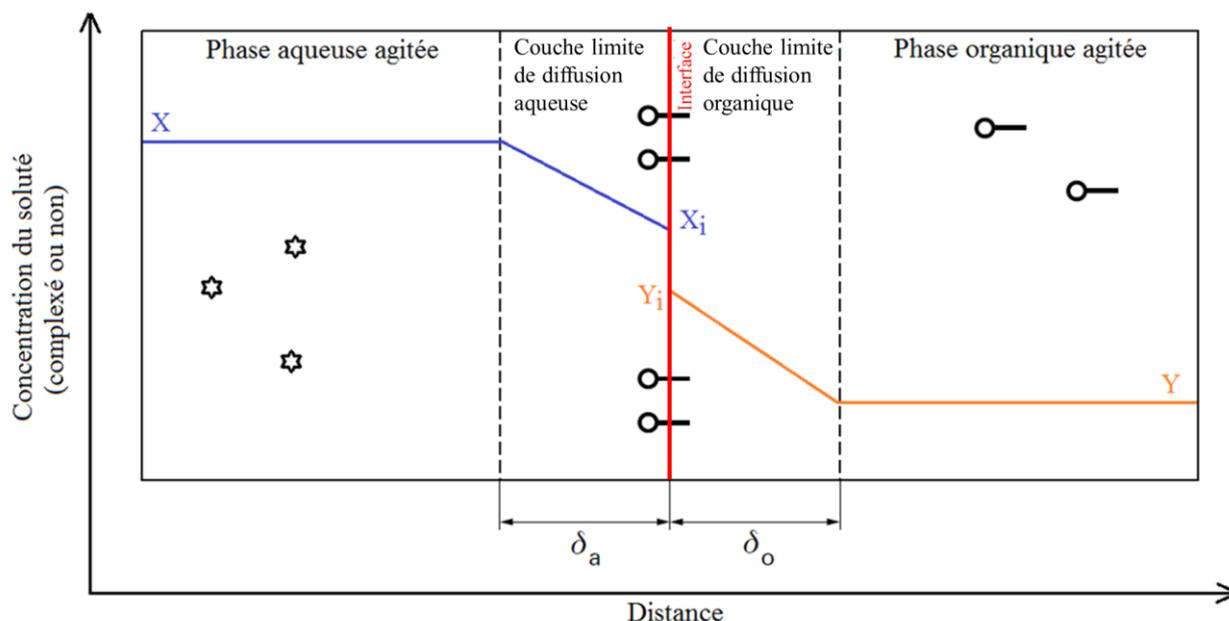


Figure II-1 : Description schématique d'un système d'extraction liquide-liquide, faisant apparaître les couches limites de diffusion aqueuse et organique d'épaisseurs δ_a et δ_o , respectivement, le soluté à la concentration X dans la solution d'alimentation, à la concentration Y dans le solvant, X_i et Y_i les concentrations volumiques du soluté à l'extrême limite de l'interface, de part et d'autre de l'interface, ainsi que les gradients de concentration du soluté dans les deux phases, d'après Danesi et al. [8].

Par conséquent, le transfert de matière étant gouverné dans les couches limites par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire⁵, la loi de Fick s'applique de part et d'autre de l'interface. Il est alors possible de définir le flux de soluté à travers les couches limites de diffusion pour chaque phase, à partir de l'équation II-4 par :

$$J = D_a \frac{X - X_i}{\delta_a} = k_a (X - X_i) \quad (\text{II-5})$$

⁵ L'hypothèse du flux gouverné par la diffusion moléculaire stationnaire signifie que le régime stationnaire est établi instantanément dans la couche limite.

$$J = D_o \frac{Y_i - Y}{\delta_o} = k_o (Y_i - Y) \quad (\text{II-6})$$

Avec D_a et D_o (en m.s^{-2}) respectivement les coefficients de diffusion du soluté X dans la phase aqueuse, et du complexe Y nouvellement formé dans la phase organique, k_a et k_o (en m.s^{-1}) les coefficients individuels de transfert en phases aqueuse et organique.

Dans le modèle du double film, les coefficients individuels de transfert sont définis par :

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (\text{II-7})$$

Notons que dans ce modèle, les épaisseurs des couches limites de diffusion δ_a et δ_o , ainsi que les concentrations du soluté X_i et du complexe Y_i à l'interface sont généralement inconnues. Ce modèle est applicable lorsque le régime permanent est atteint.

II-1.1.2.2 Théorie de la pénétration

Le modèle de la pénétration, développé par Higbie en 1935 [6], décrit le processus de transfert de masse comme non-stationnaire. Il suppose que :

- le transfert de masse a lieu au sein des éléments de fluide tant que ceux-ci sont en contact avec l'autre phase ;
- des éléments issus du cœur viennent à l'interface ; ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase ;
- les temps de contact sont tels que le profil stationnaire de concentrations n'est pas établi;
- l'égalité des flux est réalisée uniquement à l'interface.

Le coefficient individuel de transfert dans une phase donnée s'écrit :

$$k = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \quad (\text{II-8})$$

Avec τ le temps de séjour (en s) des éléments à l'interface, généralement inconnu. Ici, le coefficient individuel de transfert k est proportionnel à \sqrt{D} alors qu'il était proportionnel à D dans le cadre de la théorie du double film.

II-1.1.2.3 Modèle du renouvellement de la surface

Le modèle du renouvellement de la surface, proposée par Danckwerts en 1951 [7], reprend des caractéristiques propres aux deux théories précédentes et suppose que :

- il existe effectivement deux régions distinctes, similairement à la théorie du double film, le corps de la phase et la région proche de l'interface ;
- dans la région interfaciale, le transfert de masse suit la théorie de la pénétration ;
- enfin, le renouvellement des espèces situées à l'interface est effectué grâce à un échange **aléatoire** de ceux-ci avec le corps de la phase. La probabilité de renouvellement de l'interface est constante (ou la probabilité de remplacement d'un élément participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface).

Le coefficient individuel de transfert est alors décrit par :

$$k = \sqrt{D \cdot s} \quad (\text{II-9})$$

Avec s la fréquence de renouvellement de la surface (s^{-1}).

k varie avec D de la même façon que dans le modèle de la pénétration, le temps de séjour des éléments à l'interface est remplacé par une période de renouvellement des éléments de l'interface. La fréquence de renouvellement de la surface est généralement inconnue.

II-1.1.2.4 Modèle de la goutte à circulation laminaire

Dans les appareils qui mettent en œuvre des dispersions, on distingue trois étapes différentes :

- la formation de la goutte ;
- le parcours d'une certaine trajectoire par la goutte ;
- la coalescence de la goutte (avec un milieu continu ou une autre goutte).

Pendant chacune de ces étapes, il peut y avoir transfert de matière entre la goutte et le milieu continu.

Le plus souvent, le transfert pendant la formation de la goutte peut être décrit par le modèle de la pénétration. En effet, pendant cette étape, la surface de la goutte se renouvelle continuellement. Cela permet de supposer une faible pénétration du soluté et de considérer la goutte, à tout moment, comme un milieu infini.

Le transfert pendant la coalescence est correctement décrit par les modèles présentés précédemment pour les milieux semi-infinis.

En revanche, le transfert pendant l'étape où la goutte conserve un volume et une forme sensiblement constants se fait, le plus souvent, dans des conditions incompatibles avec l'application des modèles déjà cités. Des modèles particuliers ont été élaborés :

- le modèle de la goutte rigide qui s'applique lorsqu'il n'y a pas de circulation du liquide dans la goutte ;
- des modèles de goutte à circulation⁶ [9]. Parmi eux, seul le modèle de la goutte à circulation laminaire a été exploré car il a été utilisé pour des écoulements de nombre de Reynolds inférieur à 1. Dans le modèle proposé par Kronig et Brink [10], les concentrations sont uniformes sur chaque ligne de courant et la diffusion se produit entre lignes de courant adjacentes.

II-1.1.2.5 Conclusion : choix du modèle du double film

L'étude de la bibliographie sur la modélisation du transfert de masse entre phases liquides met en évidence qu'**actuellement aucun modèle ne permet de décrire de façon totalement satisfaisante le transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté.**

Afin de conserver une formulation analytique la plus simple possible et de développer une simulation multiphysique suffisamment précise et rigoureuse de l'extraction liquide-liquide en microsystèmes à écoulement segmenté, nous nous sommes appuyés sur le modèle du double film (tout en gardant à l'esprit ses insuffisances⁷). En effet, ce modèle présente l'avantage :

- d'intégrer les résistances diffusionnelles au transfert de masse dans les deux phases ;
- de s'adapter aisément à la définition d'une réaction localisée à l'interface ;
- d'avoir une formulation analytique relativement simple.

⁶ Le modèle de gouttes à circulation turbulente décrit par le modèle de Handlos et Baron est utilisé pour des écoulements à nombre de Reynolds élevé ($Re > 100$).

⁷ Notamment, le modèle suppose des concentrations homogènes au sein des phases dispersée et continue (nous verrons que cette hypothèse n'est pas vérifiée en écoulement segmenté en microsystèmes (Chapitre VI).

II-1.2. Utilisation du modèle du double film pour la détermination des coefficients chimiques

Pour des réactions non compensées (Annexe I.1), les modèles de transfert de masse au sein des phases présentés précédemment suffisent à décrire le transfert. En revanche, lorsqu'il s'agit d'un transfert réactif, comme dans le cas d'une extraction par échange d'ions⁸ ou par solvataion, la vitesse de la réaction doit être considérée en plus du transport dans le processus global de l'extraction liquide-liquide.

L'objectif de la thèse étant d'acquérir une vision globale de la cinétique réactionnelle, et non de réaliser une étude cinétique fondée sur la détermination des processus réactionnels⁹ [11, 12], nous considérons une réaction d'extraction par solvataion telle que :



Avec k_f et k_b (en m.s^{-1}) les coefficients chimiques¹⁰ reflétant les lois cinétiques et la dégénérescence d'ordre imposée par le choix de travailler avec des larges excès d'extractant et de contre-ion, notamment dans le cas du système Eu/HNO₃/DMDBTDMA (Chapitre V).

Selon le modèle du double film, la réaction d'extraction est localisée à l'interface entre les phases. En supposant, de plus, que la réaction est du premier ordre par rapport au soluté, le flux de consommation du soluté à l'interface, ou flux de création du complexe à l'interface, dépend des coefficients chimiques et des concentrations des composés principaux à l'interface, soit :

$$J_{\text{chim}} = k_f X_i - k_b Y_i \quad (\text{II-11})$$

A l'équilibre, pour des phases homogènes, la réaction d'extraction est supposée terminée. Par conséquent :

$$J_{\text{chim,eq}} = 0, \text{ soit } \begin{cases} X_i = X_{\text{eq}}; Y_i = Y_{\text{eq}} \\ (K_D)_{M,\text{eq}} = \frac{Y_{\text{eq}}}{X_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

⁸ Voir annexe I

⁹ A la façon de Ciceri et al., Tokeshi et al.

¹⁰ Exceptionnellement, les indices « f » et « b » sont utilisés pour dénoter les sens direct (forward) et contraire (backward) afin de prévenir toute confusion avec les indices « d » et « c » utilisés pour parler des phases dispersées et continue en écoulement segmenté.

Avec $(K_D)_{M,eq}$ le coefficient de distribution de M à l'équilibre.

Les concentrations de soluté et de complexe de part et d'autre de l'interface peuvent s'exprimer (simple remaniement des équations II-5 et II-6) sous la forme :

$$X_i = X - \frac{J}{k_a} \quad (II-13)$$

$$Y_i = Y + \frac{J}{k_o} \quad (II-14)$$

Dans le modèle du double film, le processus de transfert est stationnaire, il y donc égalité à tout moment des flux définis par les équations II-5, II-6, et II-11 :

$$J = J_{chim} = k_f X_i - k_b Y_i = k_f \left(X - \frac{J}{k_a} \right) - k_b \left(Y + \frac{J}{k_o} \right) \quad (II-15)$$

Soit après factorisation,

$$J = K_f X - K_b Y \text{ avec } \begin{cases} K_f = \frac{1}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_a} + \frac{1}{(K_D)_{M,eq} \cdot k_o}} \\ K_b = \frac{1}{\frac{(K_D)_{M,eq}}{k_f} + \frac{1}{k_o} + \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_a}} \end{cases} \quad (II-16)$$

Avec K_f et K_b (en $m.s^{-1}$) les coefficients globaux de transfert relatifs respectivement aux réactions directe et contraire.

A partir de l'équation II-16, les résistances globales au transfert de masse dans le cas des réactions directe (R_f) et contraire (R_b) peuvent être décomposées en une composante chimique, et deux composantes diffusionnelles dans les couches limites de diffusion de part et d'autre de l'interface :

$$R_f = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_a} + \frac{1}{(K_D)_{M,eq} \cdot k_o} = (R_f)_{chim} + (R_f)_{diff,a} + (R_f)_{diff,o} \quad (II-17)$$

$$R_b = \frac{1}{K_b} = \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_f} + \frac{1}{k_o} + \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_a} = (R_b)_{chim} + (R_b)_{diff,o} + (R_b)_{diff,a} \quad (II-18)$$

L'influence relative des termes indique que la résistance au transfert de masse est localisée soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase organique, par un processus diffusionnel, ou encore au niveau de l'interface, par la réaction chimique en elle-même.

II-1.3. Identification du régime cinétique

Plusieurs techniques, même si elles sont par nature imparfaites, permettent en première approximation de discriminer les régimes de transfert : diffusion pure, chimique ou mixte [2].

II-1.3.1. Influence de l'agitation des phases sur le flux de matière

Examiner l'influence de la vitesse d'agitation, du volume des phases, et de l'aire interfaciale sur le flux de matière transféré constitue une première technique expérimentale. De manière générale, une extraction réalisée en régime diffusionnel ou mixte est caractérisée par une augmentation du flux de matière J ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) avec l'accroissement de la vitesse d'agitation des phases (Figure II-2). Une augmentation de la vitesse d'agitation non suivie d'une augmentation du flux de matière indique généralement une limitation chimique au transfert de masse, et donc un régime chimique. Ainsi, il existe un lien direct entre l'augmentation de la vitesse d'agitation et la diminution de l'épaisseur des couches limites de diffusion, ce qui, d'après l'équation II-7, revient à augmenter les coefficients individuels de transfert diffusionnel k_a et k_o , et par conséquent diminue la résistance diffusionnelle au transfert de masse (équations II-17 et II-18).

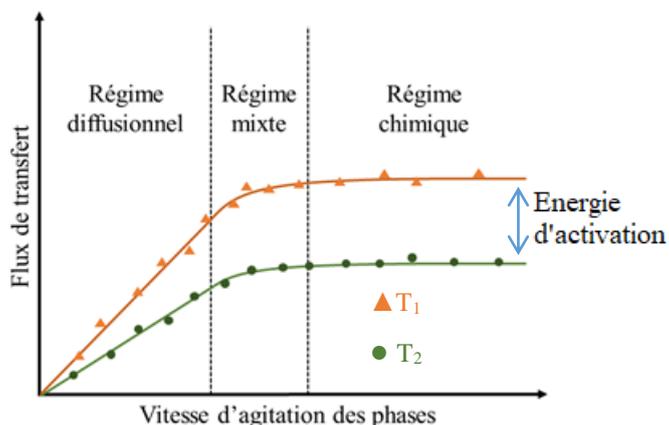


Figure II-2 : Schéma illustratif de la discrimination entre régimes diffusionnel, mixte et chimique en fonction de la vitesse d'agitation des phases, pour deux températures simulées.

Ce critère de discrimination n'a pas une valeur absolue¹¹, mais constitue un premier indice sur le régime observé. En effet, dans certaines conditions, le régime diffusif peut simuler un comportement de régime chimique [13], notamment en cas d'effets Marangoni, ou de glissement des fluides engagés sur les pales d'agitation (problème récurrent rencontré notamment en cellule de Lewis).

II-1.3.2. Influence de la température – Evaluation de l'énergie d'activation

Une deuxième technique, présentée par Danesi [13] en 1983, consiste à évaluer l'énergie d'activation du processus de transfert. En effet, la température a une influence sur les coefficients de diffusion du soluté et du produit respectivement dans les couches limites de diffusion des phases aqueuse et organique et sur les coefficients chimiques de réaction.

En régime diffusif ($E_a < 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$), le coefficient de diffusion dans une phase donnée déterminé par la loi d'Arrhenius varie avec la température selon :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II-19})$$

Avec E_a l'énergie d'activation du transfert de masse par diffusion (en J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et T la température (en K). Le coefficient de diffusion intervient dans le calcul des coefficients individuels de transfert au sein des couches limites de diffusion des phases aqueuse et organique (équation II-7). La variation des coefficients de diffusion en fonction de la température se répercute directement sur la variation des coefficients individuels de transfert, et par conséquent sur celle des coefficients globaux de transfert (équation II-16).

En régime chimique ($E_a > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la variation des coefficients chimiques de réaction k_f et k_b associés aux réactions directe et contraire varient selon :

$$\text{coefficient chimique de réaction} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II-20})$$

¹¹ Il faut donc être très prudent lorsqu'on interprète des données cinétiques et ne pas hésiter à faire varier les paramètres expérimentaux (concentrations des réactifs, vitesse d'agitation, ...) dans la gamme la plus étendue possible.

Avec E_a l'énergie d'activation du transfert de masse **par cinétique chimique**. La variation de k_f et k_b se répercute encore une fois sur la valeur des coefficients globaux de transfert, K_f et K_b , (équation II-16).

Une valeur élevée de E_a ($> 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$) plaide en faveur d'une limitation de nature chimique, tandis qu'une faible valeur ($E_a < 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) suggère fortement l'existence d'un régime diffusionnel, voire d'un régime mixte¹².

II-1.3.3. Choix de la technique de détermination du régime cinétique

La mise en œuvre d'une réaction d'extraction liquide-liquide en microsystèmes à écoulement segmenté nécessite la prise en compte de l'hydrodynamique qui est fortement liée aux propriétés physico-chimiques des phases (notamment leur viscosité et la tension interfaciale). Comme il est difficile de faire varier la température sans modifier simultanément ces propriétés physico-chimiques, **nous avons choisi d'identifier le régime cinétique des réactions d'extraction en faisant varier l'agitation dans les phases**. Pour cela, l'influence de la vitesse des plots (voir Figure III-1) de phase aqueuse dispersée dans une phase continue organique a été étudiée (voir Chapitre V) dans une large gamme de vitesses (allant de 2 à 20,2 cm.s^{-1}) et d'aires interfaciales spécifiques (de 13 000 à 80 000 m^{-1}).

II-2. Outils d'acquisition de données cinétiques

Comme la distinction des régimes cinétiques repose sur la comparaison des effets relatifs des vitesses des réactions chimiques et des vitesses de diffusion, ces dernières étant étroitement liées aux caractéristiques de l'extracteur utilisé [2], il est important de connaître les méthodes et outils utilisés pour l'acquisition des vitesses et des coefficients cinétiques de transfert d'un soluté entre deux phases. De nombreux outils ont été développés et sont classés en plusieurs catégories :

¹² De même que pour l'influence de la vitesse d'agitation, il ne s'agit ici pas non plus d'un critère absolu, mais d'un indice supplémentaire sur le régime observé.

- les outils caractérisés par une forte dispersion des phases, mais pour lesquels l'aire interfaciale est inconnue ;
- les outils à aire interfaciale contrôlée, pour lesquels la turbulence et la dispersion sont faibles. Parmi eux, on distingue les outils dans lesquels les deux phases immiscibles sont continues et ceux dans lesquels l'une est dispersée et l'autre continue.

II-2.1. Outils à forte dispersion

Les méthodes à forte dispersion les plus courantes sont fondées sur l'emploi d'un réacteur agité (ampoules à décanter en laboratoire, mélangeurs/décanteurs dans l'industrie), ainsi que des contacteurs à turbulence forte et temps de séjour très courts, comme les contacteurs centrifuges AKUFVE [14] ou à friction [15]. Cependant, l'interprétation des résultats en termes de cinétique d'extraction obtenus avec ces outils est relativement complexe, étant donné que l'aire interfaciale, créée par la forte turbulence inhérente à ces systèmes, est le plus souvent inconnue.

II-2.2. Outils à aire interfaciale contrôlée

Parmi les outils à aire interfaciale contrôlée, il est possible de distinguer les outils faisant intervenir une aire interfaciale constante structurelle, inhérente à l'outil en lui-même – cellules de Lewis, Nitsch, cellule à membrane tournante – et les outils mettant en jeu des gouttes de phase dispersée dans une phase continue, de taille facilement contrôlable et mesurable, comme la méthode de la goutte unique.

II-2.2.1. Cellule de Lewis et cellule de Nitsch

La cellule de Lewis, apparue en 1954, consiste en une cellule d'extraction thermorégulée, séparée en deux parties par une grille permettant de maintenir une interface stable entre deux fluides immiscibles. L'agitation des deux phases est indépendante et ne doit en aucun cas perturber l'interface (Figure II-3(a)). L'expérience a montré que des résultats reproductibles pouvaient être obtenus dans ce type d'extracteurs, et traités quantitativement en utilisant la théorie du double film. Des épaisseurs de couches limites de diffusion de l'ordre de 10 μm ont été atteintes [8].

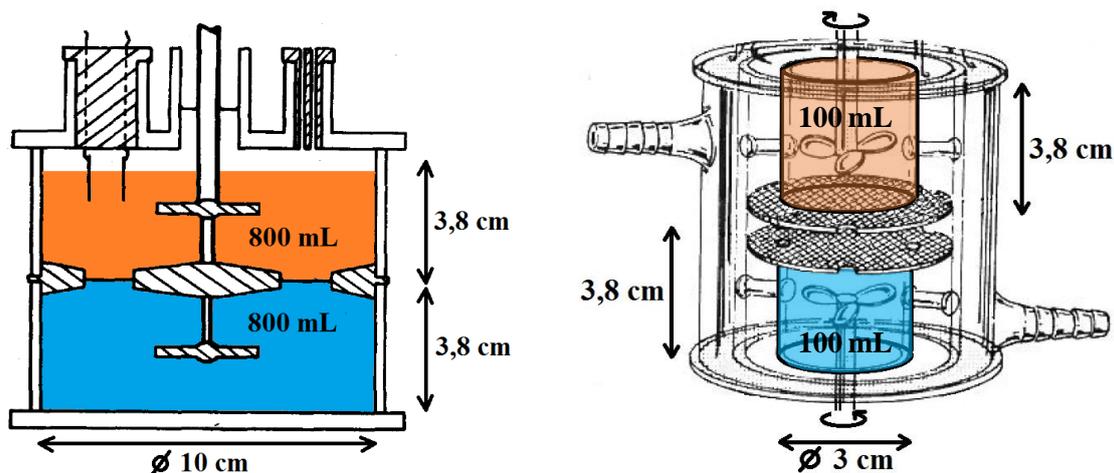


Schéma de la cellule de Lewis adaptée de Lewis [5]

Schéma de la cellule ARMOLLEX adaptée de Danesi [16]

(a)

(b)

Figure II-3 : Schémas (a) de la cellule de Lewis adaptée de Lewis [5], (b) de la cellule ARMOLLEX adaptée de Danesi [16]

Cependant, cette première cellule d'extraction, permettant un bon contrôle de l'aire interfaciale n'est pas exempte de défauts. Ainsi, en cas de forte vitesse d'agitation, l'apparition d'un vortex au sein de la cellule conduit à une déstabilisation de l'interface, et par conséquent limite le transfert interfacial et l'interprétabilité des résultats. De plus, le mouvement des fluides à proximité de l'interface et la turbulence interfaciale, souvent mal définis, varient d'un équipement à l'autre [8]. Par conséquent, les épaisseurs des couches limites de diffusion sont régulièrement mal maîtrisées.

Afin de stabiliser davantage l'interface que dans la cellule de Lewis, l'addition d'une seconde grille au niveau de l'interface a été proposée par Nitsch et Hillekamp [17] autorisant l'agitation en sens opposé des deux phases et à vitesse plus élevée. Par la suite, cette cellule a subi d'autres modifications – dimension, agitation - de la part de Danesi aboutissant à la cellule ARMOLLEX [16] (ARgonne MODified Lewis cell for Liquid-Liquid EXtraction) (Figure II-3(b)) permettant la réduction d'un facteur 8 des volumes des phases utilisées. Enfin, dans le cadre de thèses réalisées au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, l'agitation

mécanique a été remplacée par une agitation magnétique [18], la distance inter-grilles a été étudiée et la distance entre l'hélice d'agitation et la grille par conséquent modifiée [19].

Malgré de multiples validations expérimentales, dans certains cas, il est possible de sous-estimer la composante diffusionnelle du transfert de masse et d'obtenir graphiquement un palier caractéristique du régime chimique, alors que celui-ci n'est pas atteint – notamment en cas de glissement des fluides sur les pales d'agitation, à forte vitesse de rotation de celles-ci [8] – ce qui rend l'étude de cinétiques d'extraction très rapides peu aisée.

II-2.2.2. Cellule de diffusion rotative, cellule à membrane rotative

La cellule de diffusion rotative (RDC), imaginée par Albery en 1976, est constituée d'un premier cylindre en rotation - contenant une phase A, agitée par un cylindre interne perforé – dont la base est constituée d'une membrane perméable Millipore, plongé dans une seconde phase B (Figure II-4). En raison de la faible connaissance de l'hydrodynamique de la phase A au sein du premier cylindre en rotation, cette technique a fait l'objet d'une amélioration continue de la part de Simonin [20], grâce premièrement au remplacement du cylindre en rotation par un capillaire en Perspex® (poly(méthyl-méthacrylate)) de diamètre interne 8 mm (Figure II-5) dont la base en gel de polyacrylamide a permis de quantifier le transfert de masse par radiométrie, puis par le remplacement de ce gel par une membrane hydrophile en polyfluorure de vinylidène d'environ 120 μm d'épaisseur, imprégnée de la phase A – aqueuse, afin d'éviter les écueils concernant la contribution du gel de type « amide » au transfert de masse. Cette nouvelle cellule a été nommée cellule à membrane rotative.

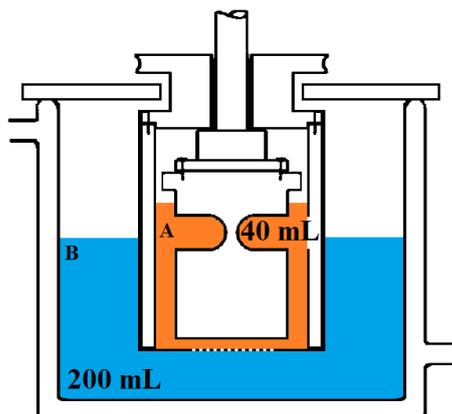


Figure II-4 : Schéma original de cellule de diffusion rotative adapté de Albery [21]

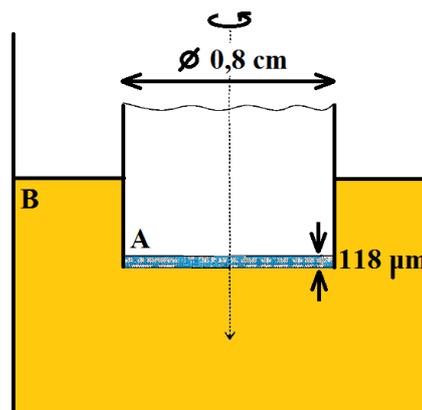


Figure II-5 : Schéma original de la cellule à membrane rotative adapté de Simonin [20]

II-2.2.3. Technique de la goutte unique

La méthode de la goutte unique, décrite en 1965 par Nitsch [22], consiste à former une goutte isolée de taille contrôlée d'une phase (Ordre de grandeur : 1 à 2,5 mm de diamètre [23]) - la phase dispersée, aqueuse ou organique - à l'une des extrémités d'une colonne (Figure II-6) remplie par une seconde phase - la phase continue - thermorégulée, et à mesurer le transfert de masse entre cette goutte et la phase continue immobile durant le libre parcours descendant ou ascendant de la goutte. Dans la pratique, plusieurs gouttes de phase dispersée sont créées, suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'interaction entre celles-ci soit considérée comme négligeable. Il existe deux modes de fonctionnement de cette technique, le fonctionnement aqueux continu (FAC) lorsque la phase continue est aqueuse, et le fonctionnement organique continu (FOC), lorsque celle-ci est organique. Les phases organiques ayant souvent une densité inférieure à celles des phases aqueuses, ces deux modes de fonctionnement diffèrent aussi par le sens de circulation des gouttes (Figure II-6).

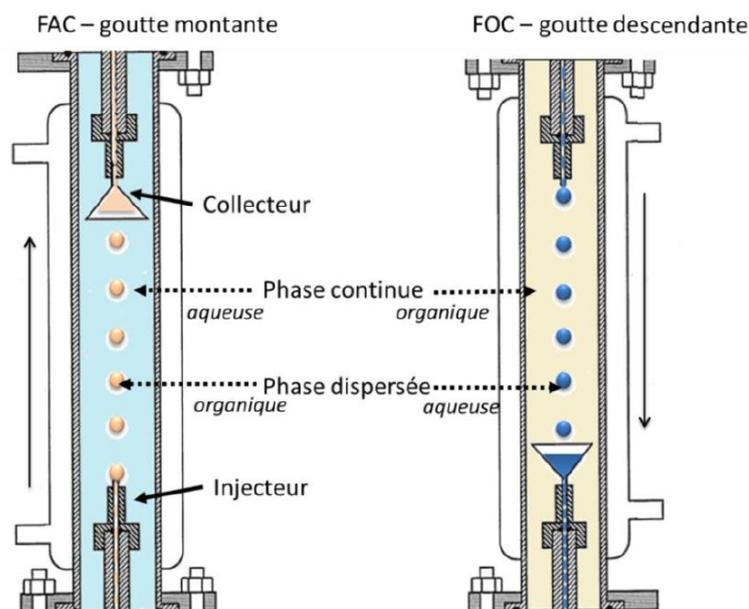


Figure II-6 : Représentation schématique des deux modes de fonctionnement pour la méthode de la goutte unique, d'après le travail de thèse de Berlemont [23] (hauteur 150 cm, diamètre 1,5 cm)

Les avantages de cette technique sont multiples. Le montage opérationnel est relativement simple, et le bon contrôle de la taille des gouttes générées permet un contrôle quasi-parfait de l'aire interfaciale entre les deux phases, en l'absence de déformation trop importante de la goutte. Cependant, cette technique présente aussi des inconvénients tels que la complexité de l'hydrodynamique à la surface et à l'intérieur des gouttes [9 , 10] (Figure II-7), l'incertitude sur le degré de turbulence de l'environnement de la goutte lors de son libre parcours, et la non-applicabilité de cette méthode pour des cinétiques de transfert très rapides ($>10^{-4}$ m.s⁻¹) ou très lentes ($<10^{-7}$ m.s⁻¹) puisque le transfert de masse ne doit pas se dérouler entièrement lors de la formation de la goutte et ne doit pas être terminé avant que la goutte n'ait atteint l'extrémité de la colonne.

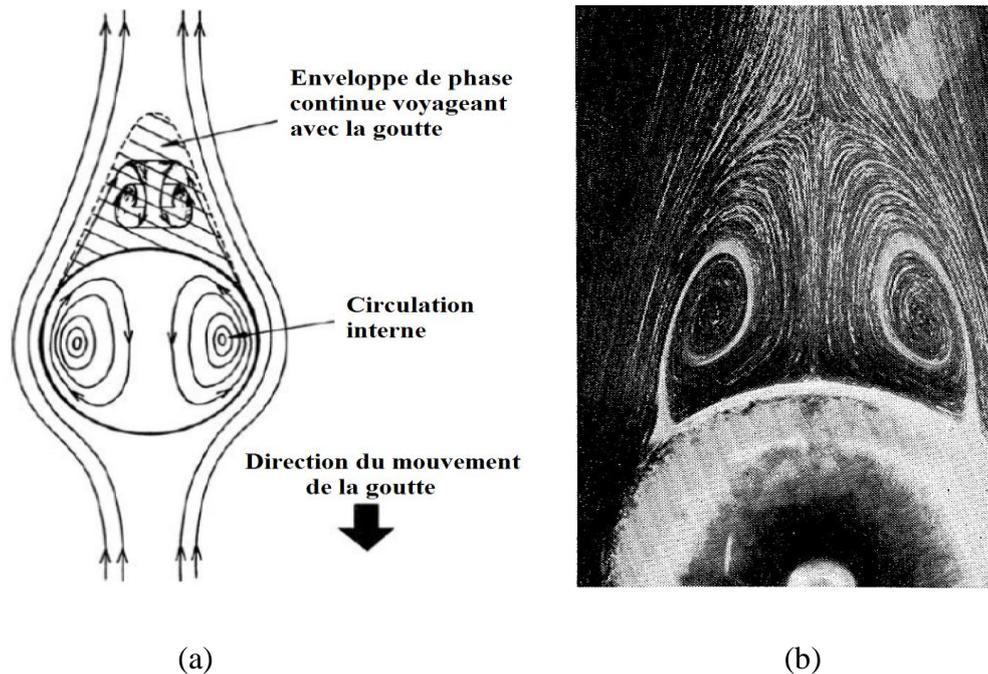


Figure II-7 : (a) Schéma représentatif de l'hydrodynamique dans la technique de la goutte unique, (b) photographie associée pour un nombre de Reynolds de 73,6 [24]

II-2.2.4. Conclusion

Ayant passé en revue les outils d'acquisition de données cinétiques, on peut conclure que l'outil idéal permettra :

- un contrôle quasi-parfait de l'hydrodynamique ;
- l'évaluation et le contrôle précis de l'aire interfaciale spécifique ;
- la détermination précise du régime cinétique atteint (diffusionnel ou chimique) ;
- une agitation suffisante des phases pour que le régime chimique puisse être atteint ;
- une faible consommation des deux phases (chimie verte, screening rapide de molécules extractantes coûteuses à produire).

II-2.3 Microsystèmes d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide en micro-canaux (μ -ELL), apparue en 2000 [12], consiste en une mise en contact de deux phases liquides immiscibles dans un micro-canal, de façon à promouvoir l'extraction d'un élément d'une des deux phases vers l'autre. Cette technique, relativement récente, dispose d'atouts indéniables par rapport aux techniques classiques présentées précédemment :

- Les volumes manipulés sont généralement très faibles (10^{-9} à 10^{-12} L [25], jusqu'à 10^{-15} L [26]), ce qui permet une économie substantielle de réactifs ;
- Etapes de chimie préparative (pré-concentration), réactions chimiques, séparation et détection sont autant de briques qui peuvent être intégrées au sein d'une même puce microfluidique [27-29] ;
- A l'échelle micrométrique, les écoulements sont laminaires, sans turbulence, ce qui permet un contrôle aisé des aires interfaciales associées [30] ;
- Le rapport surface sur volume engagé est particulièrement élevé en microsystèmes en comparaison des systèmes conventionnels préalablement cités. Typiquement, en batch, les aires interfaciales spécifiques sont de l'ordre de quelques centaines ou milliers de m^{-1} alors qu'elles varient entre 10 000 et 50 000 m^{-1} en microsystèmes notamment en écoulement segmenté [31, 32] ;
- Enfin, les distances de diffusion sont réduites et favorisent le transfert de masse [12, 33].

En microsystèmes, deux types d'écoulements sont reportés : les écoulements parallèles et segmenté (Figure II-8) [34].

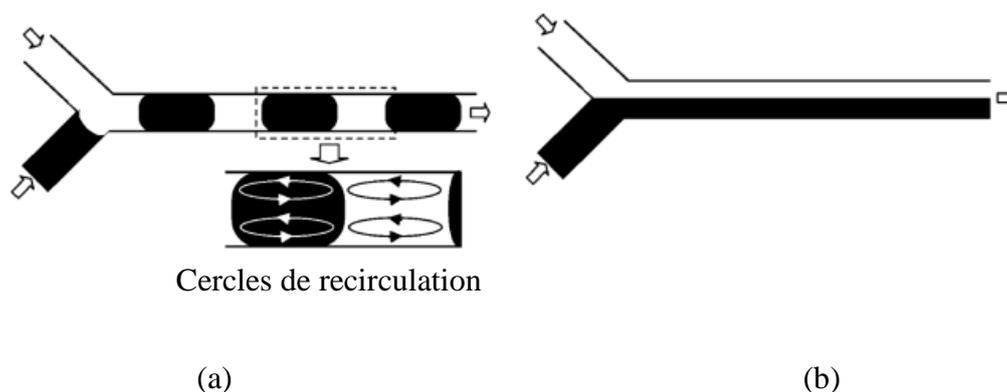


Figure II-8 : Schémas d'écoulements stables obtenus dans des microsystemes : (a) Ecoulement segmenté, (b) Ecoulements parallèles ou stratifiés [35]

II-2.3.1. Microsystemes à écoulements stratifiés/parallèles

Depuis une dizaine d'années, l'extraction liquide-liquide des radionucléides a été majoritairement étudiée en microsystemes à écoulements parallèles, dans lesquels les phases s'écoulent à co-courant de façon laminaire dans un micro-canal (Figure II-8(b)). Ces écoulements permettent de séparer les phases en sortie de microsysteme et facilitent donc le couplage de l'extraction liquide-liquide avec d'autres étapes de chimie ou avec une technique de détection. Par exemple, en flux co-courant, l'extraction et la dés extraction de cations métalliques ont pu être mises en œuvre dans un micro-canal à triple voie [36, 37].

En micro-canal à jonction Y et à section symétrique, l'aire interfaciale spécifique est parfaitement connue, contrôlée et est plus élevée¹³ [32] que celle obtenue en mélangeur-décanteur macroscopique. Toutefois, une fois positionnée au centre du micro-canal de façon à récupérer les phases séparément, cette aire, fixée une fois pour toute par les dimensions du micro-canal, ne peut pas être modulée. La position de l'interface entre les fluides dépend du rapport des débits engagés (Figure II-9). Pour centrer l'interface dans le micro-canal, le rapport des débits des deux phases doit être égal à l'inverse du rapport des viscosités de ces phases [38, 39]. Par conséquent, bien que le temps de contact entre les deux phases puisse être ajusté, le rapport des volumes des phases engagés est toujours identique pour un couple de phases donné ce qui peut limiter l'extraction.

¹³ De l'ordre de 6850 m⁻¹ selon Dessimoz et al. [32]

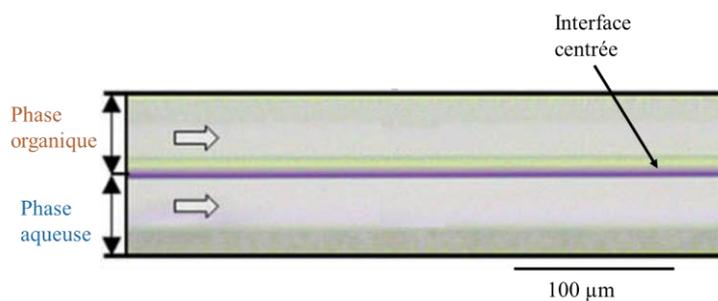


Figure II-9 : Photographie MEB d'un écoulement parallèle dans un microsystème à jonction Y-Y (hauteur 100 μm , épaisseur 40 μm , aire interfaciale spécifique 5000 m^{-1}), pour le système chimique $\{[\text{U(VI)}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} (0,027 \text{ g.L}^{-1}) \text{ dans } [\text{HNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } 30\% \text{ TBP dans n-dodecane}\}$ [38]

Par ailleurs, en écoulements parallèles, le transfert de masse du soluté au sein de la phase d'alimentation et du solvant est assuré uniquement par diffusion à cause de la stratification des lignes de courant issues de la laminarité. L'absence de convection peut s'avérer problématique en cas de faible diffusion du soluté dans la solution d'alimentation ou du complexe dans le solvant, en augmentant drastiquement la résistance diffusionnelle au transfert. C'est pourquoi la formation d'un écoulement segmenté en microsystème constitue l'une des solutions pour améliorer le transfert de masse.

II-2.3.2. Microsystèmes à écoulement segmenté

L'écoulement segmenté en microsystèmes présente des avantages pour les réactions de transfert biphasique. En plus d'accroître l'aire interfaciale spécifique¹⁴ [32], la segmentation des écoulements favorise le mélange grâce aux mouvements advectifs. En effet, dans une goutte en mouvement dans un micro-canal, le profil des vitesses à l'intérieur de la goutte n'est pas uniforme et cela participe au renouvellement des réactifs à l'interface [32, 40-46]. Le transfert de masse est donc *a priori* favorisé. Par ailleurs, cette fois en contrôlant l'hydrodynamique des phases continue et dispersée, il est possible d'ajuster précisément la taille des gouttes formées et donc de contrôler et faire varier non seulement l'agitation dans les gouttes mais aussi l'aire interfaciale spécifique [47-49]. Cela constitue un atout pour l'identification du régime cinétique.

¹⁴ De l'ordre de 11000 m^{-1} selon Dessimoz et al. [32]

II-2.4 Conclusion

Afin de quantifier précisément le transfert de masse et de déterminer la valeur des coefficients chimiques d'une réaction d'extraction liquide-liquide donnée, l'outil expérimental doit disposer idéalement de trois fonctionnalités essentielles [50] :

- l'aire interfaciale doit être constante et connue pendant l'extraction (ce qui équivaut à une génération de gouttes uniformes/de polydispersité faible) ;
- la convection interne aux phases doit être suffisante pour que le régime chimique soit atteint ;
- la séparation des phases doit être rapide, et la phase analysée doit être pure.

Tableau II-1 : Avantages comparatifs des différentes techniques de mesure des coefficients cinétiques de transfert.

Technique de détermination des constantes cinétiques	Avantages	Inconvénients
Méthodes à forte dispersion	Forte convection, mélange rapide, aire interfaciale spécifique <i>a priori</i> élevée.	Aire interfaciale inconnue et non contrôlable, volumes importants des deux phases (volume total : 76 mL) [15].
Cellule de Lewis, cellule de Nitsch	Bon contrôle et stabilité de l'interface.	Aire interfaciale structurelle relativement faible, possible persistance d'un film de diffusion résiduel, volumes importants des deux phases (volume total : 120 mL) [23].
Cellule à membrane rotative	Bon contrôle de l'hydrodynamique, faibles volumes nécessaires (4 μL pour la phase imprégnant la membrane, 7 mL pour la phase continue) [20, 23]	Aire interfaciale structurelle relativement faible, incertitude sur l'affinité de la membrane avec les solutés.
Goutte unique	Montage relativement simple, bon contrôle de l'aire interfaciale, correction possible des effets de bords.	Hydrodynamique complexe, incertitude sur le degré de turbulence, non-applicabilité aux cinétiques de transfert très lentes ou très rapides, volumes importants des deux phases (volume total : 265 mL) [23].
Microsystème à écoulements parallèles	Aire interfaciale élevée, constante et contrôlable, séparation facile des phases, couplages aisés, faibles volumes manipulés (ordre de grandeur : <500 μL pour les deux phases).	Diffusion motrice unique du transfert de masse, résistance diffusionnelle <i>a priori</i> non négligeable.

Microsystème à écoulement segmenté	Aire interfaciale élevée, constante et contrôlable, faibles volumes manipulés (ordre de grandeur : <500 μL pour les deux phases), convection interne aux deux phases.	Séparation des phases liquides potentiellement complexe.
------------------------------------	--	--

Comme on peut l'observer grâce au tableau comparatif (tableau II-1), **la réalisation d'un écoulement segmenté en microsystème pour l'étude du transfert de masse d'une réaction d'extraction liquide-liquide semble une voie prometteuse pour l'amélioration continue des techniques de détermination des coefficients cinétiques** de transfert, y compris dans le domaine nucléaire.

II-3. Extraction de radionucléides en microsystèmes et positionnement de la thèse

Ayant choisi de mettre en œuvre un écoulement segmenté en microsystèmes pour étudier l'extraction liquide-liquide des radionucléides, les travaux antérieurs portant sur l'extraction par solvant des radionucléides en microsystèmes ont été passés en revue.

II-3.1. Extraction par solvant de radionucléides en microsystèmes

Depuis une dizaine d'années, l'extraction liquide-liquide de divers radionucléides a été majoritairement étudiée en écoulements parallèles, puis l'écoulement segmenté a été plébiscité pour les mouvements advectifs internes aux gouttes et aux espaces entre gouttes, qui permettent de se rapprocher du régime chimique. Le tableau II-2 recense les systèmes chimiques étudiés. Malgré l'intérêt des écoulements segmentés pour l'optimisation du transfert de masse en microsystèmes, encore peu d'études portent sur l'extraction liquide-liquide des radionucléides en écoulement segmenté et systématiquement celui-ci est formé dans le sens phase aqueuse dispersée dans une phase organique continue.

Tableau II-2 : Synthèse de l'étude bibliographique relative aux systèmes d'extraction de radionucléides mis en œuvre en microsystemes

Analyte extrait	Ecoulements parallèles	Ecoulement segmenté	
		Phase organique continue	Phase aqueuse continue
U(VI) en milieu nitrique par le TBP	[51, 52]	[46, 53-55]	-
U(VI) en milieu chlorhydrique par l'Aliquat® 336	[56]	-	-
Am(III) en milieu nitrique par le CMPO	[57]	-	-
Pu(IV) en milieu nitrique par le TBP	[58]	-	-
Nd par un acide phosphonique	[59, 60]	-	-
Tm, Gd, Dy, Y par le PC-88A	[36, 60, 61]	-	-
Y, Eu, La par le PC-88A	[62]		
Eu en milieu nitrique par le DMDBTDMA	[56]	-	-
Nd par le TBP et le HTTA	-	[63]	-
Eu en milieu nitrique par le CMPO	-	[64]	-
Dés extraction des lanthanides et de Am en milieu DTPA par le HDEHP	-	[50, 65]	-
Zr(IV) en milieu nitrique par le TBP	-	[66]	-
Extraction et dés extraction de Co(II)	[67]	-	-

II-3.2. Etude du transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté

Divers travaux, résumés dans le tableau II-3, ont été réalisés sur le transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté. La majorité des études porte sur des transferts simples de solutés.

Le transfert réactif (en vert dans le tableau II-3) de radionucléides n'a que rarement été mis en œuvre jusqu'à présent. L'extraction de U(VI) en milieu nitrique par le TBP en écoulement segmenté a été étudiée par Tsaoulidis et al. [46, 53] qui ont dilué le TBP à 30% dans des liquides ioniques. Ils ont déterminé l'influence du temps de résidence sur le transfert de masse, pour un rapport de débits des phases fixé à 1. Par la suite, Darekar et al. [54, 55] ont étudié l'influence du temps de résidence des gouttes sur le transfert de matière.

En 2011, Nichols et al. [50] ont déterminé les coefficients chimiques de réaction pour le transfert de 13 lanthanides et de l'yttrium de la phase organique [HDEHP]= 1 mol.L⁻¹ dans du dodécane vers la phase aqueuse ([DTPA]= 0,05 mol.L⁻¹ ; [citrate d'ammonium]= 1 mol.L⁻¹ ; pH=3,55) en contrôlant l'aire interfaciale spécifique créée en écoulement segmenté. Ces travaux ont été poursuivis par Launière et al. [65] avec l'étude de la dés extraction de l'américium. Li et al. [64] ont étudié l'extraction de Eu(III) par le CMPO en écoulement segmenté dans une jonction en T.

En 2014, Nemer et al. [63] ont réussi à mesurer les coefficients de transfert de masse pour l'extraction du néodyme complexé par l'orange de xylénol d'une phase aqueuse tamponnée à pH=5,5 vers une phase organique de *n*-dodécane contenant un mélange d'extractants HTTA–TBP, en microsystèmes, dans le but d'enrichir leur connaissance sur l'hydrodynamique interne aux contacteurs centrifuges évoqués précédemment (méthodes à forte dispersion dont l'hydrodynamique interne est inconnue). Leur étude met en évidence l'hétérogénéité de la concentration du soluté au sein de la phase aqueuse dispersée.

Tableau II-3 : Recensement des études portant sur le transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté (ordre chronologique). Les études mettant en œuvre un transfert réactif sont surlignées en vert.

Références	Max k_L ($m.s^{-1}$)	A/V (m^{-1}) max	U_{tot} ($mm.s^{-1}$)	V_o/V_a	Chimique ou diffusionnel	Composé transféré	Phase continue	Phase dispersée
Burns et al. (2001) [40]	5.10^{-4}		1-35	1	Les deux	acide acétique	NaOH	kérosène/acide acétique
Zhao et al. (2007) [68]	-	-	-	1 10	-	acide succinique	<i>n</i> -butanol	acide succinique/eau
Kralj et al. (2007) [69]	-	-	-	1	-	isopropanol	<i>n</i> -hexane/ isopropanol	eau
Kashid et al. (2007) [70]	-		10-70	1	-	iode	kérosène	iode/eau
						acide succinique	<i>n</i> -butanol	acide succinique/eau
						acide acétique	acide acétique-kérosène	eau
Dessimoz et al. (2008) [32]	5.10^{-4}	1176	3-46	1	diffusionnel	acide trichloro acétique	NaOH	<i>n</i> -hexane ou toluène +acide trichloro acétique
	$4.5.10^{-5}$	11200						
Fries et al. (2008) [48]	$2.65.10^{-4}$	20000	-	1	-	vanilline	toluène/ vanilline	eau
Xu et al. (2008) [71]	5.10^{-4}	-	1-17	4 ; 6 ; 8	-	acide succinique	<i>n</i> -butanol + acide succinique	NaOH
Ghaini et al. (2010)	$5.2.10^{-4}$	3200 2770	-	1	-	substitution nucléophile	diphénylanthracène +HCOO(CH ₂) ₃ CH ₃	NaOH

Chapitre II : Transfert de masse des radionucléides par extraction liquide – liquide : de
l'échelle macroscopique aux microsystèmes

[72]		2480						
Kashid et al. (2011) [73]	-	-	8,3-3200	1-6	-	acétone, toluène	eau + acétone	toluène
Nichols et al. (2011) [50]	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-	-	1	chimique	La	<i>n</i> -dodécane + HDEHP	La + DTPA
Li et al. (2012)	-	-	-	1 ; 2 ; 5	-	Zr	kérosène + TBP	HNO ₃ /Zr
Tsaoulidis et al. (2013) [46, 53]	variable	-	-	0,25 à 1	-	U	liquide ionique (ammonium ammonium - bis{(trifluorométhyl)sulfonyl}amide) [C ₄ mim][NTf ₂] + TBP	HNO ₃ / U
Di Miceli Raimondi et al. (2014) [31]	$6,3 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-4}$	13400 9600	30-80	variable	-	acétone	toluène + acétone	eau
Nemer et al. (2014) [63]	$8,2 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	Eu	<i>n</i> -dodécane + TBP	Eu+ HTTA
Sen et al. (2014) [55]	-	-	50-400	variable	-	HNO ₃	HNO ₃	<i>n</i> -dodécane + TBP
Tsaoulidis et al. (2015) [44]	-	-	20-80	-	-	U	liquide ionique (ammonium ammonium - bis{(trifluorométhyl)sulfonyl}amide) [C ₄ mim][NTf ₂] + TBP	HNO ₃ / U
Biswas et al. (2015) [74]	-	-	260-3000	-	-	acide acétique	acide acétique 10 %	toluène
Lubej et al. (2015) [75]	-	-	-	-	-	azobenzène	méthanol + azobenzène	<i>n</i> -octane
Launière et al. (2016) [65]	-	-	-	-	chimique	Am, Pr	<i>n</i> -dodécane + HDEHP ou BEPA, ou HEH[HEP]	Am ou Pr + diéthylentriamine-N,N,N',N',N''-pentaacetic acid (DTPA)

Chapitre II : Transfert de masse des radionucléides par extraction liquide – liquide : de l'échelle macroscopique aux microsystèmes

Susanti et al. (2016) [76]	-	-	-	1	-	acide lactique	octanol +tri-octylamine	acide lactique
Nakajima et al. (2016) [77]	$2,5.10^{-6}$	156000 ¹⁵	-	$1,9.10^{-3}$	diffusionnel	rhodamine	eau	1-octanol
Sattari-Najafabadi et al. (2017) [78]	$1,6.10^{-5}$	7000	-	1 2	-	acide acétique	<i>n</i> -hexane + acide acétique	NaOH
Sattari-Najafabadi et al. (2017) [79]	$1,4.10^{-6}$ $6,0.10^{-6}$ $4,0.10^{-6}$	3000 4300 5500	-	0,5 1 2	-	acide trichloro acétique	<i>n</i> -hexane + acide trichloro acétique	NaOH

¹⁵ L'aire interfaciale est calculée dans cette étude comme le rapport entre la surface de la goutte et son volume, et non comme le rapport de la surface et de l'ensemble du volume du micro-canal. Par conséquent, la valeur de l'aire interfaciale spécifique est bien plus élevée que celles des autres articles.

II-4 Objectif et méthodologie de la thèse

Cette revue bibliographique a mis en évidence que, **grâce à un écoulement segmenté**, il semble faisable de :

- s'affranchir le plus possible de la résistance diffusionnelle au transfert de masse, et par conséquent d'accélérer les réactions d'extraction ;
- contrôler quasi-parfaitement l'hydrodynamique, ajuster précisément l'aire interfaciale spécifique tout en consommant très peu de réactifs susceptibles d'être coûteux (extractant) ou irradiants (radionucléides) ;
- déterminer le régime atteint (diffusionnel ou chimique) pour des cinétiques de transfert rapides ($>10^{-5}$ m.s⁻¹) en contrôlant la vitesse des gouttes.

Cependant, les études portant sur le transfert de masse de réaction d'extraction en microsystèmes sont encore lacunaires. Bien qu'il existe des travaux sur le transfert de masse en microsystèmes [80-84], il s'agit dans la majorité des cas de transfert simple de solutés et non de transfert réactif. Notons que la comparaison du comportement d'un même système chimique en écoulements parallèles et segmenté [32, 48] a aussi été très peu étudiée alors qu'elle est susceptible d'être riche d'enseignements.

L'objectif de cette thèse est de comprendre et modéliser le transfert de masse associé aux réactions d'extraction liquide-liquide réactives en microsystèmes à écoulement segmenté.

Ce nouveau modèle, établi à partir du modèle du double film, devra être capable de :

- décrire le transfert de masse dans les phases dispersée et continue grâce à la théorie de la goutte à circulation laminaire, ce qui s'avère complexe lorsque la résistance diffusionnelle de la phase organique continue ne peut pas être négligée [4] ;
- prendre en compte la possible existence de films de diffusion de part et d'autre de l'interface, comme décrit dans les modèles du double film, de la pénétration ainsi que du renouvellement de la surface ;
- prendre en compte la cinétique de la réaction chimique à l'interface, grâce à la définition d'une réaction directe et contraire ;

- d'intégrer des spécificités propres aux microsystèmes, comme l'influence de la longueur des plots, des parois du micro-canal, de la potentielle hétérogénéité de la concentration du soluté au sein des phases sur le transfert de masse, ainsi que de l'écart de vitesses entre phase dispersée et phase continue.

Pour cela, **deux systèmes d'extraction liquide-liquide seront étudiés en microsystèmes à écoulement segmenté, à savoir l'Eu(III) en milieu $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ en contact avec le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutyl-2-tétradécylmalonamide (DMDBTMA) dilué dans le *n*-dodécane, et l'U(VI) en milieu $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ en contact avec le chlorure de tri-*n*-octylméthylammonium (Aliquat[®] 336) dilué dans le *n*-dodécane (Figure II-11). Ces systèmes donnent lieu à deux réactions de transferts réactifs.**

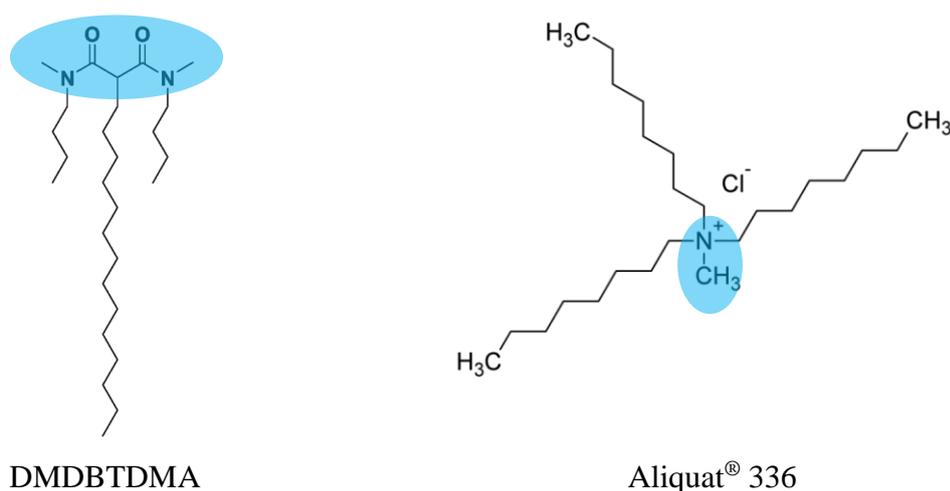
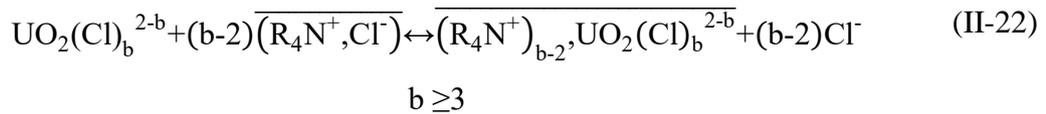


Figure II-10 : Structures semi-développées, la partie hydrophile du DMDBTMA et de l'Aliquat[®] 336 est délimitée en bleu.

Ces deux systèmes chimiques ont été sélectionnés selon plusieurs critères :

- Les deux systèmes chimiques Eu/ HNO_3 /DMDBTMA [19, 85, 86] et U/ HCl /Aliquat[®] 336 [87-89] ont été étudiés des points de vue thermodynamique et cinétique à l'échelle macroscopique et l'on dispose donc de données de comparaison pour l'étude en microsysteme ;

- Les réactions d'extraction mises en jeu sont très différentes puisque l'une est une réaction d'extraction neutre (II-21) et l'autre correspond à un échange d'anions (II-22) (Annexe I.1) :



- La cinétique d'extraction de l'Eu(III) par le DMDBTDMA est considérée comme lente par certains auteurs [90], tandis que la cinétique d'extraction d'U(VI) par l'Aliquat[®] 336 est généralement admise comme étant rapide ;
- Pour les compositions choisies, le rapport de viscosités entre phases aqueuse et organique est relativement différent entre les deux systèmes chimiques, ce qui impacte fortement l'hydrodynamique en microsystèmes ;
- Enfin, ces deux systèmes chimiques ont déjà fait l'objet d'une étude en écoulements parallèles [37] et il sera donc possible de comparer les résultats obtenus précédemment à ceux issus de ce nouveau travail en écoulement segmenté. L'extraction liquide-liquide de l'U(VI) par l'Aliquat[®] 336 a conduit à des performances d'extraction équivalentes à celles obtenues en batch en seulement 5 secondes [56] ; tandis que les meilleures performances concernant l'extraction d'Eu(III) par le DMDBTDMA ont été obtenues en couplant deux puces d'extraction liquide-liquide en série, avec un rendement d'extraction de 57% et un temps de contact de 3,5 secondes.

Pour les compositions des phases aqueuses et organiques déterminées précédemment [37, 39], les caractéristiques physico-chimiques¹⁶ des phases ont été mesurées et sont résumées dans le tableau II-4.

¹⁶ Méthodes de mesures précisées en annexe II.

Tableau II-4 : Propriétés physico-chimiques des systèmes $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}/[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}/[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{U(VI)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}/[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}/[\text{Aliquat}^{\text{®}} 336] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à $T = 293,15 \text{ K}$

	Composition	Masse volumique ρ (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique η (mPa.s)	Tension interfaciale σ (mN.m^{-1})
Phase aqueuse	$[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$1116,12 \pm 0,01$	$1,131 \pm 0,001$	$6,1 \pm 0,1$
Phase organique	$[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ <i>n</i> -dodécane	$858,48 \pm 0,01$	$20,27 \pm 0,01$	
Phase aqueuse	$[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{U(VI)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$1077,26 \pm 0,01$	$1,258 \pm 0,001$	$3,2 \pm 0,1$
Phase organique	$[\text{Aliquat}^{\text{®}} 336] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ <i>n</i> -dodécane	$748,97 \pm 0,01$	$1,382 \pm 0,001$	

Ces deux systèmes chimiques, variant aussi bien par leurs caractéristiques physico-chimiques que par leur cinétique d'extraction, seront étudiés en microsystème à écoulement segmenté d'un point de vue hydrodynamique (Chapitre IV) mais aussi cinétique (Chapitre V), afin de mettre en évidence l'influence des facteurs physico-chimiques, géométriques, mais aussi opérationnels sur le transfert de masse. Finalement, le modèle analytique proposé, permettant l'adaptation de la théorie du double film à un écoulement segmenté en microsystèmes, sera discuté et aboutira à la proposition d'un modèle numérique de l'extraction liquide-liquide sous un logiciel de simulation numérique multiphysique fondé sur la méthode des éléments finis, COMSOL® Multiphysics (Chapitre VI).

Bibliographie

1. Moulin, J.P., et al., *Transfert de matière*. Techniques de l'ingénieur, 1988(J1075 - V1): p. 1-20.
2. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J2761**.
3. Fick, A., *Über Diffusion*. Annalen der Physik, 1855. **170**(1): p. 59-86.
4. Buch, A., M. Rakib, and M. Stambouli, *Transfert de matière - Cinétique de transfert de matière entre deux phases*. Techniques de l'ingénieur, 2008(J1075 - V2): p. 1-20.
5. Lewis, J.B., *The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces - Part I: The determination of individual transfer coefficients for binary systems*. Chemical Engineering Science, 1954. **3**(6): p. 248-259.
6. Higbie, R., *The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1935. **31**: p. 365-389.
7. Danckwerts, P.V., *Significance of liquid-film coefficients in gas absorption*. Industrial & Engineering Chemistry, 1951. **43**(6): p. 1460-1467.
8. Danesi, P.R., *Solvent extraction kinetics*, in *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2004: New York. p. 203-251.
9. Handlos, A.E. and T. Baron, *Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 1957. **3**(1): p. 127-136.
10. Kronig, R. and J.C. Brink, *On the theory of extraction from falling droplets*. Applied Science Research, 1949. **A2**: p. 142-154.
11. Ciceri, D., et al., *Extraction kinetics of Fe(III) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid using a Y-Y shaped microfluidic device*. Chemical Engineering Research and Design, 2014. **92**: p. 571-580.
12. Tokeshi, M., T. Minagawa, and T. Kitamori, *Integration of a microextraction system on a glass chip: Ion-pair solvent extraction of Fe(II) with 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonic acid and Tri-n-octylmethylammonium chloride*. Analytical Chemistry, 2000. **72**: p. 1711-1714.
13. Danesi, P.R., *Relative importance of diffusion and chemical reactions in liquid-liquid extraction kinetics*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1984. **2**(1): p. 29-44.
14. Rydberg, J. and Y. Albinsson, *Solvent extraction studies on lanthanide acetylacetonates, Part I. Promethium complexes investigated by the AKUFVE-LISOL technique*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1989. **7**(4): p. 577-612.
15. Bergeonneau, P., et al., *Uranium, neptunium and plutonium kinetics of extraction by tributylphosphate and trilaurylamine in a centrifugal contactor*. Proceedings of International Solvent Extraction Conference ISEC'77, 1979. **2**: p. 612-619.
16. Danesi, P.R., et al., *Armollex: An apparatus for solvent extraction kinetic measurements*. Separation Science and Technology, 1982. **17**(7): p. 961-968.
17. Nitsch, W. and K. Hillekamp, *Zur kinetic der zinkionenextraktion aus wasser in dithizonbeladene solventien*. Chemical Zeitung, 1972. **96**(5): p. 254-261.
18. Toulemonde, V., *Cinétique d'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides (iii) et des lanthanides (iii) par des extractants a fonction amide*. 1995, Thèse de l'Université Paris 6.

19. Daldon, M., *Etude des cinétiques d'extraction des nitrates de lanthanides (III) et d'actinides (III) par le diamide DMDBTDMMA*. 1997, Université Paris 11.
20. Simonin, J.P. and J. Weill, *Rotating membrane cell technique for the study of liquid/liquid extraction kinetics*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. **16**(6): p. 1493-1514.
21. Albery, W.J., et al., *Interfacial transfer studied with a rotating diffusion cell*. Journal of Chemical Society, 1975. **72**: p. 1618-1626.
22. Nitsch, W., *Die Behandlung der Stoffübertragung zwischen flüssigen Phasen als Problem der Grenzflächenreaktionen*. Berichte der Bunsengesellschaft, 1965. **69**(9/10): p. 884-893.
23. Berlemont, R., *Etude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par des extractants monoamides*. 2015, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie.
24. Taneda, S., *Experimental investigation of the wake behind a sphere at low reynolds numbers*. Journal of the Physical Society of Japan, 1956. **11**(10): p. 1104-1108.
25. Price, A.K. and B.M. Paegel, *Discovery in droplets*. Analytical Chemistry, 2016. **88**(1): p. 339-353.
26. Dressler, O.J., X. Casadevall i Solvas, and A. DeMello, *Chemical and biological dynamics using droplet-based microfluidics*. Annual review of Analytical Chemistry, 2017. **10**: p. 1-24.
27. Manz, A. and J.C. Eijkel, *Miniaturization and chip technology. What can we expect?* Pure & Applied Chemistry, 2001. **73**(10): p. 1555-1561.
28. West, J., et al., *Micro total analysis systems: Lastest achievements*. Analytical Chemistry, 2008. **80**: p. 4403-4419.
29. Abgrall, P., A. Bancaud, and P. Joseph, *Systèmes nanofluidiques. Technologies et applications*. Techniques de l'ingénieur, 2009. **NM250 - V1**.
30. Kashid, M.N. and D.W. Agar, *Hydrodynamics of liquid–liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop*. Chemical Engineering Journal, 2007. **131**(1-3): p. 1-13.
31. Di Miceli Raimondi, N., et al., *Experiments of mass transfer with liquid–liquid slug flow in square microchannels*. Chemical Engineering Science, 2014. **105**: p. 169-178.
32. Dessimoz, A.-L., et al., *Liquid–liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors*. Chemical Engineering Science, 2008. **63**(16): p. 4035-4044.
33. Shui, L., J.C. Eijkel, and A. van den Berg, *Multiphase flow in microfluidic systems -- control and applications of droplets and interfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, 2007. **133**(1): p. 35-49.
34. Christopher, G.F. and S.L. Anna, *Microfluidic methods for generating continuous droplet streams*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(19): p. R319-R336.
35. Kashid, M.N. and L. Kiwi-Minsker, *Microstructured reactors for multiphase reactions: State of the art* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 6465-6485.
36. Maruyama, T., et al., *Liquid membrane operations in a microfluidic device for selective separation of metal ions*. Analytical Chemistry, 2004. **76**: p. 4495-4500.
37. Hellé, G., *Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse*. 2014, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie.
38. Jasmin, J.-P., et al., *A simple and adaptive methodology to use a commercial solvent extraction microsystem as screening tool: validation with the U-TBP chemical system*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2017. **35**(3): p. 174-186.

39. Hellé, G., C. Mariet, and G. Cote, *Liquid–liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA and U(VI)/HCl/Aliquat®* 336. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014. **17**(6): p. 1113-1128.
40. Burns, J.R. and C. Ramshaw, *The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries*. *Lab on a chip*, 2001. **1**(1): p. 10-15.
41. Ufer, A., et al., *Liquid/liquid slug flow capillary microreactor*. *Chemical Engineering & Technology*, 2011. **34**(3): p. 353-360.
42. King, C., E. Walsh, and R. Grimes, *PIV measurements of flow within plugs in a microchannel*. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2007. **3**(4): p. 463-472.
43. Wegener, M., N. Paul, and M. Kraume, *Fluid dynamics and mass transfer at single droplets in liquid/liquid systems*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014. **71**: p. 475-495.
44. Tsaoulidis, D. and P. Angeli, *Effect of channel size on mass transfer during liquid–liquid plug flow in small scale extractors*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **262**: p. 785-793.
45. Song, H., J.D. Tice, and R.F. Ismagilov, *A microfluidic system for controlling reaction networks in time*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003. **42**(7): p. 767-772.
46. Tsaoulidis, D., et al., *Dioxouranium(VI) extraction in microchannels using ionic liquids*. *Chemical Engineering Journal*, 2013. **227**: p. 151-157.
47. Assmann, N., A. Ładosz, and P. Rudolf von Rohr, *Continuous micro liquid-liquid extraction*. *Chemical Engineering & Technology*, 2013. **36**(6): p. 921-936.
48. Fries, D.M., T. Voithl, and P.R. von Rohr, *Liquid extraction of vanillin in rectangular microreactors*. *Chemical Engineering & Technology*, 2008. **31**(8): p. 1182-1187.
49. Ahmed, B., D. Barrow, and T. Wirth, *Enhancement of reaction rates by segmented fluid flow in capillary scale reactors*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006. **348**(9): p. 1043-1048.
50. Nichols, K.P., et al., *Toward mechanistic understanding of nuclear reprocessing chemistries by quantifying lanthanide solvent extraction kinetics via microfluidics with constant interfacial area and rapid mixing*. *Journal of American Chemical Society*, 2011. **133**(39): p. 15721-15729.
51. Hotokezaka, H., et al., *Development of the innovative nuclide separation system for high-level radioactive waste using microchannel chip-extraction behavior of metal ions from aqueous phase to organic phase in microchannel*. *Progress in Nuclear Energy*, 2005. **47**: p. 439-447.
52. Zhang, J., et al., *Solvent extraction of uranium by laminar flow in microfluidic chips*. *Advanced Materials Research*, 2013. **709**: p. 485-490.
53. Tsaoulidis, D., et al., *Extraction of dioxouranium(VI) in small channels using ionic liquids*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013. **91**(4): p. 681-687.
54. Darekar, M., et al., *Solvent extraction in microbore tubes with UNPS–TBP in dodecane system*. *Separation and Purification Technology*, 2014. **128**: p. 96-105.
55. Sen, N., et al., *Solvent extraction and stripping studies in microchannels with TBP nitric acid system*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2014. **32**(3): p. 281-300.
56. Hellé, G., et al., *Toward numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid–liquid microfluidic devices for radionuclide extraction*. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015. **19**(5): p. 1245-1257.
57. Ban, Y., et al., *Extraction of Am(III) at the interface of organic-aqueous two-layer flow in a microchannel*. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2011. **48**(10): p. 1313-1318.

58. Yamamoto, M., et al., *Evaluation of plutonium(IV) extraction rate between nitric acid and tri-n-butylphosphate solution using a glass chip microchannel*. Journal of Separation Science, 2015. **38**(10): p. 1807-1812.
59. Zhang, L., et al., *Solvent extraction of Nd(III) in a Y type microchannel with 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester*. Green Processing and Synthesis, 2015. **4**(1): p. 3-10.
60. Nishihama, S., Y. Tajiri, and K. Yoshizuka, *Separation of lanthanides using micro solvent extraction system*. Ars Separatoria Acta, 2006. **4**: p. 18-26.
61. Ooe, K., et al., *Development of on-line solvent extraction system with microchips for heavy element chemistry*. Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2007. **8**(2): p. 59-62.
62. Kubota, F., J. Uchida, and M. Goto, *Extraction and separation of rare earth metals by a microreactor*. Solvent Extraction Research and Development, 2003. **10**: p. 93-102.
63. Nemer, M.B., et al., *Drop mass transfer in a microfluidic chip compared to a centrifugal contactor*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2014. **60**(8): p. 3071-3078.
64. Li, Q. and P. Angeli, *Intensified Eu(III) extraction using ionic liquids in small channels*. Chemical Engineering Science, 2016. **143**: p. 276-286.
65. Launier, C.A. and A.V. Gelis, *High precision droplet-based microfluidic determination of Americium(III) and Lanthanide(III) solvent extraction separation kinetics*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(7): p. 2272-2276.
66. Li, S., et al., *Bionic system for countercurrent multi-stage micro-extraction*. Royal Society of Chemistry Advances, 2012. **2**(29): p. 10817-10820.
67. Tokeshi, M., et al., *Continuous-flow chemical processing on a microchip by combining microunit operations and a multiphase flow network*. Analytical Chemistry, 2002. **74**: p. 1565-1571.
68. Zhao, Y., G. Chen, and Q. Yuan, *Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2007. **53**(12): p. 3042-3053.
69. Kralj, J.G., H.R. Sahoo, and K.F. Jensen, *Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction*. Lab on a chip, 2007. **7**(2): p. 256-263.
70. Kashid, M.N., Y.M. Harshe, and D.W. Agar, *Liquid-liquid slug flow in a capillary: an alternative to suspended drop or film contactors*. Industrial Engineering and Chemical Research, 2007. **46**: p. 8420-8430.
71. Xu, J.H., et al., *Enhancement of mass transfer performance of liquid-liquid system by droplet flow in microchannels*. Chemical Engineering Journal, 2008. **141**(1-3): p. 242-249.
72. Ghaini, A., M.N. Kashid, and D.W. Agar, *Effective interfacial area for mass transfer in the liquid-liquid slug flow capillary microreactors*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(4): p. 358-366.
73. Kashid, M.N., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Influence of flow regime on mass transfer in different types of microchannels*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(11): p. 6906-6914.
74. Biswas, K.G., et al., *Mass transfer characteristics of liquid-liquid flow in small diameter conduits*. Chemical Engineering Science, 2015. **122**: p. 652-661.
75. Lubej, M., et al., *Microfluidic droplet-based liquid-liquid extraction: online model validation*. Lab on a chip, 2015. **15**(10): p. 2233-2239.

76. Susanti, et al., *Lactic acid extraction and mass transfer characteristics in slug flow capillary microreactors*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. **55**(16): p. 4691-4702.
77. Nakajima, N., et al., *Microfluidic system enabling multistep tuning of extraction time periods for kinetic analysis of droplet-based liquid-liquid extraction*. *Analytical Chemistry*, 2016. **88**(11): p. 5637-5643.
78. Sattari-Najafabadi, M., et al., *Hydrodynamics and mass transfer in liquid-liquid non-circular microchannels: Comparison of two aspect ratios and three junction structures*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **322**: p. 328-338.
79. Sattari-Najafabadi, M. and M.N. Esfahany, *Intensification of liquid-liquid mass transfer in a circular microchannel in the presence of sodium dodecyl sulfate*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017. **117**: p. 9-17.
80. Bercic, G. and A. Pintar, *The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries* *Chemical Engineering Science*, 1997. **52**: p. 3709-3719.
81. Vandu, C.O., H. Liu, and R. Krishna, *Mass transfer from Taylor bubbles rising in single capillaries*. *Chemical Engineering Science*, 2005. **60**(22): p. 6430-6437.
82. van Baten, J.M. and R. Krishna, *CFD simulations of mass transfer from Taylor bubbles rising in circular capillaries*. *Chemical Engineering Science*, 2004. **59**(12): p. 2535-2545.
83. Yue, J., et al., *An experimental study of air–water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels*. *Chemical Engineering Science*, 2009. **64**(16): p. 3697-3708.
84. Kashid, M.N., A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Gas–liquid and liquid–liquid mass transfer in microstructured reactors*. *Chemical Engineering Science*, 2011. **66**(17): p. 3876-3897.
85. Weigl, M., et al., *Kinetics of lanthanide/actinide co-extraction with N,N'-dimethyl-N,N'-dibutyltetradecylmalonic diamide (Dmdbtdma)*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2001. **19**(2): p. 215-229.
86. Gannaz, B., et al., *Extraction of Lanthanides(III) and Am(III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007. **25**(3): p. 313-337.
87. Barbano, P.G.R., L., *Spectrophotometric determination of uranium in sea water after extraction with Aliquat-336*. *Analytica Chimica Acta*, 1978. **96**: p. 199-201.
88. Sato, T., *The extraction of uranium (VI) from hydrochloric acid solutions by long-chain alkyl quaternary ammonium chloride*. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 1972. **34**: p. 3835-3843.
89. Sato, T., T. Nakamura, and T. Fujimatsu, *Diluent effect on the extraction of uranium(VI) from hydrochloric acid solutions by trioctylmethylammonium chloride*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1983. **1**(4): p. 709-727.
90. Charbonnel, M.C., et al., *Extraction of lanthanides(III) and actinides(III) by N,N'-substituted malonamides: thermodynamic and kinetic data*. *Proceedings of ISEC'99, Barcelona, Spain*, 1999. **2**: p. 1333-1338.

- Chapitre III -

Hydrodynamique d'un écoulement segmenté en microsystemes

III Hydrodynamique d'un écoulement segmenté en microsystemes

Les méthodes passives¹⁷ de manipulation de gouttes reposent sur l'équilibre entre forces de viscosité et tension interfaciale des phases introduites dans un microsysteme via une jonction [1]. Cet équilibre conduit à la déformation de l'interface et à la croissance naturelle d'instabilités interfaciales à l'origine de la création d'un écoulement segmenté [2]. La phase présente sous forme de plots ou gouttes est la phase dispersée et la phase vectrice est la phase continue (Figure III-1).

Afin de déterminer quels microsystemes utiliser pour la formation d'un écoulement segmenté adaptés à notre étude, les régimes d'écoulements des jonctions en T ou en croix ont été étudiés en s'appuyant à la fois sur la phénoménologie des écoulements mais aussi en recensant les équations reliant les caractéristiques physico-chimiques des fluides, leur débit et la géométrie des jonctions. Pour cela, il a été nécessaire d'utiliser des nombres adimensionnels. Dans un premier temps, les régimes d'écoulements pour chaque jonction sont décrits et les modèles de la littérature sont comparés. A chaque fois, une cartographie référence a été déduite de l'étude bibliographique. Dans un second temps, les caractéristiques d'un écoulement segmenté, une fois formé, sont détaillées en termes de forme de goutte/plot, de film de phase continue, de cercles de recirculation et de perte de charge. Ces connaissances sont nécessaires à l'établissement d'un écoulement segmenté à façon dans une jonction donnée.

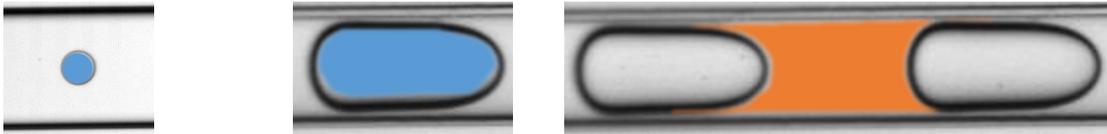
III-1. Généralités

III-1.1. Eléments de vocabulaire

Dans cette thèse, les termes « gouttes », « plots » et « slugs » seront régulièrement utilisés et doivent être définis [3], afin de ne pas être confondus (Figure III-1) :

¹⁷ Seules les méthodes passives de manipulation de gouttes ont été envisagées dans ce travail par souci de simplifier l'utilisation future des microsystemes en boîtes à gants.

- une goutte est un élément de liquide de la phase dispersée non confiné par les parois du microsystème ;
- un plot est un élément de liquide de la phase dispersée confiné par les parois du microsystème ;
- un slug est un élément de liquide de la phase continue séparant deux plots successifs.



Une goutte

Un plot

Un slug

Figure III-1 : Nomenclature des différents éléments de liquide rencontrés en écoulement segmenté, photographies issues des expériences réalisées en microsystèmes.

Par la suite, il sera souvent fait référence au plot, sauf mention contraire.

III-1.2. Nombres adimensionnels

La création d'un écoulement segmenté et la caractérisation du flux résultant en microsystèmes nécessitent la définition de plusieurs nombres adimensionnels, permettant de comparer les forces en présence. Deux nombres principaux¹⁸ ont été utilisés :

- Le nombre de Reynolds¹⁹ [4], Re , permettant de caractériser l'importance relative des forces inertielles et visqueuses [4, 5] :

$$Re_i = \frac{\text{Forces inertielles}}{\text{Forces visqueuses}} = \frac{\rho_i \cdot U_i \cdot l}{\eta_i} \quad (\text{III-1})$$

Avec ρ (en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) la masse volumique de la phase liquide étudiée,

U (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) la vitesse moyenne de cette phase,

l (en m) la dimension caractéristique du micro-canal (souvent son diamètre interne),

et η (en Pa.s) la viscosité dynamique du fluide.

¹⁸ Dans cette étude nous n'avons utilisé que ces nombres adimensionnels, mais il en existe d'autres.

¹⁹ En général, en écoulements laminaires en microsystèmes, $Re \ll 1$ [4]

- Le nombre capillaire, Ca , permettant de caractériser l'importance relative des forces visqueuses et interfaciales [6]:

$$Ca_i = \frac{\text{Forces visqueuses}}{\text{Forces interfaciales}} = \frac{\eta_i \cdot U_i}{\sigma} \quad (\text{III-2})$$

Avec σ (en $N \cdot m^{-1}$) la tension interfaciale entre les deux phases étudiées.

III-2. Création d'un écoulement segmenté

Il existe quatre géométries principales de jonctions: en T, à flux focalisé, en croix, et co-courant [2] (Figure III-2). Les jonctions en croix sont une variante simplifiée des jonctions à flux focalisé.

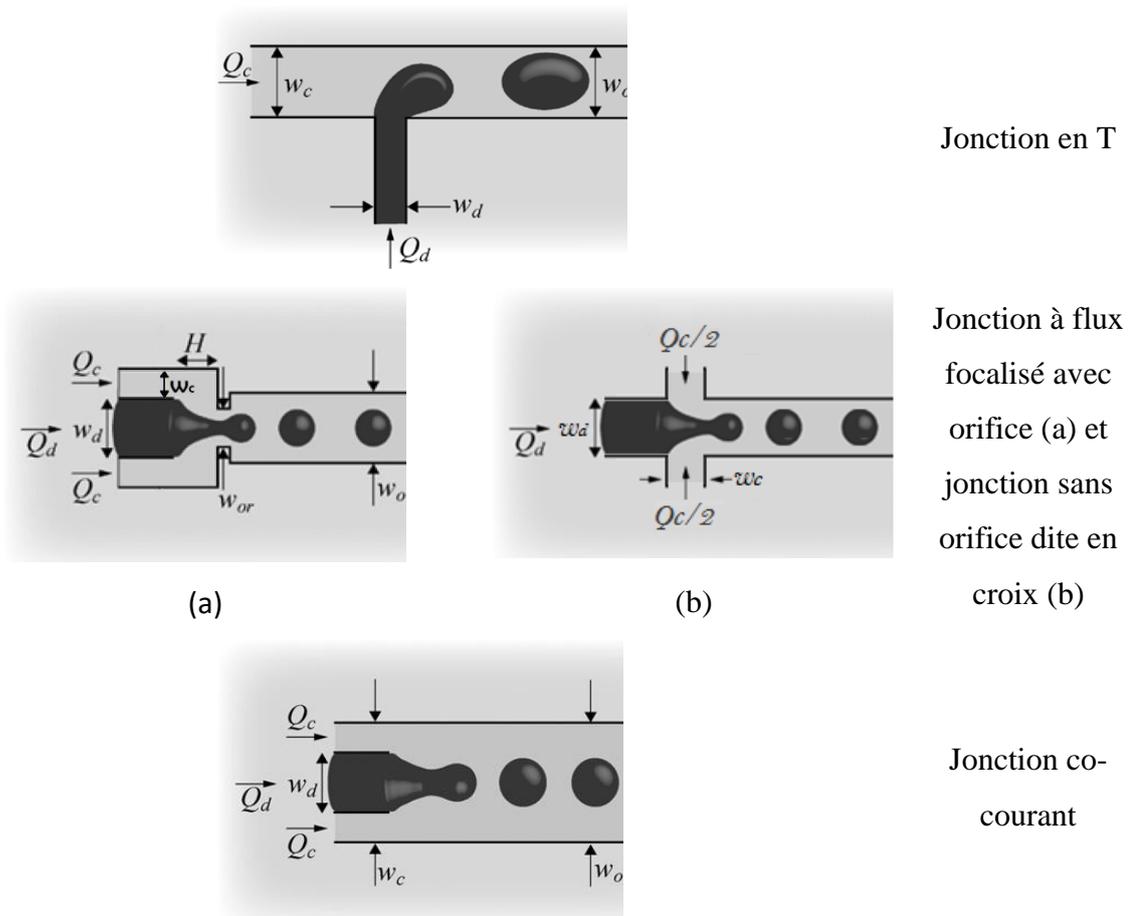


Figure III-2 : Variétés de jonctions permettant la formation d'un écoulement segmenté en micro-canal [2]

Dans le cadre de cette thèse, seules les jonctions en T et en croix ont été étudiées, car elles sont majoritairement utilisées dans la littérature et sont caractérisées par un faible nombre de paramètres géométriques.

L'objectif de cette partie est d'étudier les régimes d'écoulements accessibles dans chacune des deux jonctions. Nous nous attacherons en particulier à mettre en évidence comment les débits et les viscosités des phases qui interviennent dans le calcul du nombre capillaire influencent l'hydrodynamique du système. Des cartographies permettant d'identifier le régime d'écoulement ont été établies en s'appuyant sur des résultats expérimentaux et des modèles hydrodynamiques [7, 8]. Ces modèles mettent en relation la taille des gouttes, les débits des phases, les caractéristiques physico-chimiques des phases et les dimensions du microsystème.

III-2.1. Les jonctions en T

Utilisée pour la première fois par Thorsen et al. [9], la jonction en T est la plus étudiée [10-12]. Selon la valeur du nombre capillaire de la phase continue Ca_c , quatre régimes de génération d'écoulement segmenté peuvent être établis dans une jonction en T [2, 6, 11] :

- pincement ;
- transitoire ;
- égouttement ;
- jet haute pression.

Ces régimes se distinguent par le mode de génération de gouttes, la taille et la polydispersité des gouttes/plots résultants. Ainsi, tandis que les trois premiers régimes favorisent la création de populations de gouttes monodisperses, le régime de jet haute pression crée de la polydispersité.

III-2.1.1. Le régime de pincement²⁰ ($Ca_c < 0,002$)

En régime de pincement, Ca_c est faible. La phase continue ne parvient pas à cisailer efficacement la phase dispersée. Cette dernière s'introduit dans la jonction et agit comme un

²⁰ Attention : Le terme pincement désigne à la fois un régime d'écoulement et une étape du processus de création de la goutte ou du plot.

« bouchon » qui va empêcher la phase continue de circuler librement, c'est la surpression créée en amont du canal principal qui va « pincer » le plot.

La formation du plot s'effectue en deux temps (figure III-3) [13, 14] :

- le remplissage : le plot croît dans la jonction sans être affecté par le flux de phase continue,
- le pincement : le plot est entraîné vers l'aval de la jonction par la phase continue et sa traîne est comprimée.

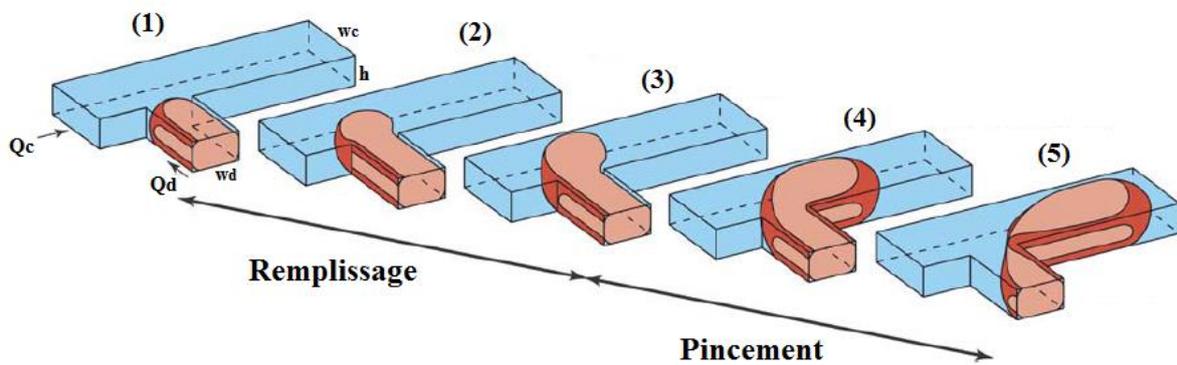


Figure III-3 : Etapes de formation d'un plot en régime de pincement, d'après Van Steijn et al. [14] : (1) Arrivée de la phase à disperser dans le canal adjoint, (2) Pénétration de la phase à disperser dans le canal principal, (3) Obstruction du canal principal par la phase à disperser, (4) Pincement de la phase à disperser, (5) Rupture de la phase dispersée.

Garstecki et al. [13], puis Xu et al. [15] ont montré qu'à la fin du remplissage la taille des plots est indépendante des débits, tandis que le volume supplémentaire ajouté par le pincement est proportionnel au rapport des débits $\phi = \frac{Q_d}{Q_c}$. C'est pourquoi la longueur des plots peut être calculée, pour $w_d \geq \frac{w_c}{2}$, par :

$$l_{\text{plot}} = \varepsilon + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \quad (\text{III-3})$$

Avec, en se référant à la Figure III-2 pour la jonction en T :

l_{plot} (en m) la longueur du plot créé ;

w_c (en m) la largeur du micro-canal de phase continue ;

w_d (en m) la largeur du canal d'entrée de phase à disperser ;
 α un paramètre d'ajustement lié à la géométrie de la jonction ;
 Q_c (en $m^3.s^{-1}$) le débit de la phase continue ;
 Q_d (en $m^3.s^{-1}$) le débit de la phase à disperser ;
 ε un paramètre d'ajustement dépendant de la géométrie et caractérisant la longueur normalisée du plot à l'issue de la phase de remplissage ($\varepsilon=1$ dans le modèle de Garstecki et al. [13]).

Par la suite, Van Steijn et al. [14] ont développé un modèle très similaire mais permettant, à travers des considérations géométriques, de s'affranchir des paramètres d'ajustement α et ε liés à la géométrie. Leur modèle, bien que complexe, a fait l'objet d'une validation pour un rapport des largeurs de canal d'entrée de phases dispersée et continue $\frac{w_d}{w_c}$ allant de 0,33 à 3 et un rapport d'aspect $\frac{h}{w_c}$ allant de 0,1 à 0,5, avec h la hauteur du micro-canal étudié.

III-2.1.2. Le régime transitoire ($0,002 < Ca_c < 0,01$, entre pincement et égouttement)

Quand $0,002 < Ca_c < 0,01$, la rupture de la goutte est gouvernée par le **pincement et le cisaillement** de la phase dispersée par la phase continue, c'est pourquoi on parle de régime transitoire. Il faut donc tenir compte à la fois du rapport des débits des phases et de Ca_c . Liu et Zhang [16] ont établi que la taille des plots augmente avec $\phi = \frac{Q_d}{Q_c}$ mais diminue lorsque Ca_c croît pour ϕ fixé. Plusieurs auteurs [17-20] ont proposé la relation III-4 :

$$\frac{l_{\text{plot}}}{w_c} = \tilde{\alpha} \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^i Ca_c^{\tilde{m}} \quad (\text{III-4})$$

en supposant que la longueur du plot ne varie pas linéairement avec le rapport des débits et que la période de remplissage a une durée nulle (la phase dispersée est pincée dès son entrée dans la jonction i.e. $\varepsilon=0$) et avec $\tilde{\alpha}=0,75$ un paramètre d'ajustement lié à la géométrie du micro-canal, $\tilde{m}=\frac{1}{5}$ et $i=1/3$ des paramètres d'ajustement.

En 2012, Glawdel et al. [12, 21] ont revisité le régime de transition en se basant sur une expression très similaire à celle déterminée par Van Steijn et al. [14] en régime de pincement. Ils ont posé et validé l'expression III-5 pour $0,001 \leq Ca_c < 0,008$:

$$\frac{V_{\text{plot}}}{hw_c^2} = \alpha_{\text{retard}} + \alpha_{\text{remplissage}} + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \quad (\text{III-5})$$

Avec α_{retard} , $\alpha_{\text{remplissage}}$ et α des paramètres liés à la géométrie du microsysteme.

Dans ce modèle, une étape « retard » est ajoutée, au cours de laquelle la phase à disperser subit un fort recul qui l'amène à se rétracter en deçà de la jonction (Figure III-4), et **l'étape de pincement est affectée par le cisaillement** de la phase continue, contrairement au régime de pincement. Ainsi, la traîne du plot subit à la fois un pincement dû à la montée en pression en amont de la jonction mais aussi un cisaillement de la part de la phase continue, qui fait que la traîne commence à s'amincir avant même que la phase dispersée obstrue complètement la jonction.

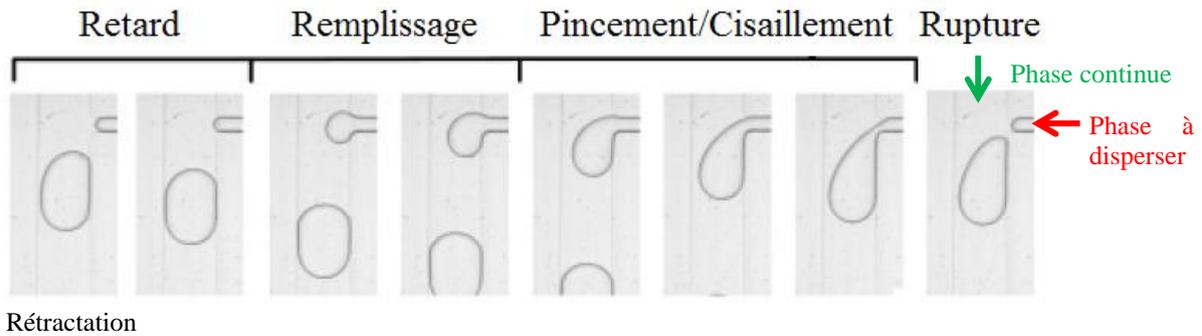


Figure III-4 : Étapes de formation d'un plot en régime transitoire d'après Glawdel et al. [12, 21]

III-2.1.3. Le régime d'égouttement ($0,01 < Ca_c < 0,1$)

Le régime d'égouttement intervient pour des valeurs de Ca_c plus élevées, et le point de rupture de la goutte²¹ est translaté légèrement vers l'aval du canal (Figure III-5). Le cisaillement de la phase continue sur la phase dispersée, moteur principal du régime d'égouttement, est d'autant plus important que la surface à cisailleur est grande. C'est pourquoi, afin de tenir compte de Ca_c mais aussi de la dimension de la surface à cisailleur (i.e. de la taille de la goutte créée), un nombre

²¹ En régime d'égouttement, le cisaillement de la phase dispersée est suffisant pour créer des gouttes non confinées par les parois du micro-canal. Dans ce régime, le terme de goutte sera donc préféré à celui de plot pour la dénomination de la phase dispersée.

capillaire modifié Ca_c' , et donc une nouvelle expression du diamètre des gouttes a été proposée par Xu et al [15] :

$$\frac{d}{l} \approx \frac{1}{Ca_c'} = \frac{1}{Ca_c} \cdot \frac{hw_c - 0,785d^2}{hw_c} \quad (\text{III-6})$$

Avec :

d (en m) le diamètre de la goutte créée,

l (en m) une dimension caractéristique de la section du micro-canal rectangulaire (Figure III-5),

h (en m) la hauteur du micro-canal rectangulaire.

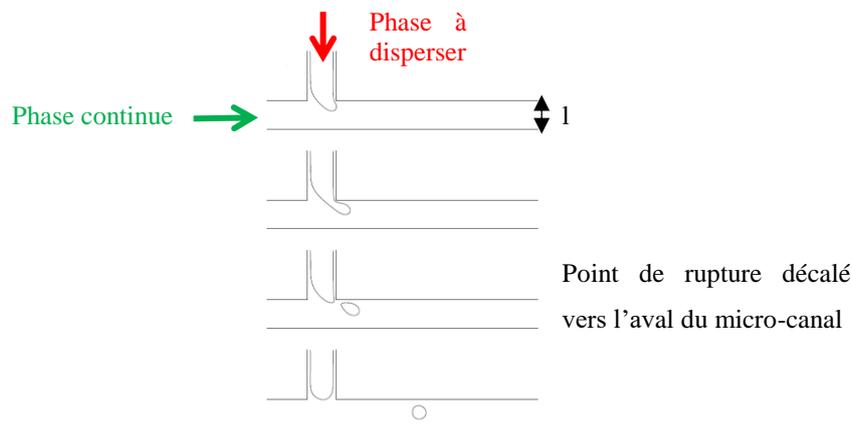


Figure III-5 : Illustration de la génération de gouttes dans une jonction en T pour le régime d'égouttement ($Ca_c = 0,059$) [16]

La traîne de la goutte commence à s'amincir bien avant que la phase dispersée obstrue complètement la jonction du fait du cisaillement de la phase continue. La pression n'augmente que faiblement en amont de la jonction et le pincement n'intervient pas en tant que moteur de la rupture. Par conséquent, des gouttes non confinées par les parois sont généralement créées dans ce régime d'écoulement.

III-2.1.4. Le régime de jet haute pression ($Ca_c > 0,1$)

Enfin, pour $Ca_c > 0,1$, Gupta et al. [22] ont identifié trois sous-régimes qui se succèdent pour un même Ca_c lorsque Q_d augmente :

- un régime transitoire entre égouttement et jet haute pression pour lequel les gouttes sont toujours formées à la jonction en T,
- un régime où les gouttes sont formées dans le canal, au bout d'un jet,
- le régime de flux parallèles.

Les changements de sous-régimes dans le domaine de jet haute pression ne sont pas décrits ici car ce régime ne présente pas d'intérêt pour notre étude, l'aire interfaciale étant mal définie et les débits généralement élevés pour des phases continues de faible viscosité ($> 8,3 \text{ mL.h}^{-1}$ pour le système chimique U-Aliquat[®] 336, décrit dans le chapitre IV, dans un micro-canal de largeur $100 \mu\text{m}$ et de rapport d'aspect 1:1). Le lecteur pourra se référer à [22] pour plus de détails.

III-2.1.5. Conclusion

La jonction en T permet de générer **un écoulement segmenté dont les caractéristiques sont contrôlées par le nombre capillaire de la phase continue Ca_c et le rapport des débits $\Phi = \frac{Q_d}{Q_c}$.**

Des cartographies des écoulements ont été réalisées en jonction en T en fonction des valeurs de Ca_c [15, 16]. La figure III-6, issue de la compilation des différentes cartographies fournies dans la littérature, décrit les différents régimes d'écoulement. On observe un régime de pincement pour $Ca_c < 0,002$, un régime d'égouttement pour Ca_c compris entre 0,01 et 0,1 et entre les deux, un régime transitoire. Pour Ca_c élevé, c'est le régime de jet haute pression qui s'applique [11].

En toute rigueur, les régimes de pincement et égouttement sont séparés par un nombre capillaire critique $Ca_{c,critique}$ dont on connaît seulement l'ordre de grandeur. Liu et Zhang [16] ont déterminé une valeur de $Ca_{c,critique}$ égale à 0,018 indépendamment des rapports des débits $\frac{Q_d}{Q_c}$ et des viscosités $\frac{\eta_d}{\eta_c}$ et De Menech et al. [11] ont déterminé une valeur de 0,015.

Cependant, récemment, Bai et al. [23] ont étudié l'influence de la viscosité des fluides sur $Ca_{c,critique}$ ainsi que sur la taille des gouttes. Pour un rapport de viscosités $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_c}$ très faible ($1/270$ – par exemple pour l'utilisation d'un système eau/liquide ionique), la transition entre

régimes de pincement et d'égouttement a lieu à $Ca_{c,critique} = 0,1$ alors que pour λ élevé, $Ca_{c,critique}$ diminue. L'étude montre donc qu'une valeur de nombre capillaire critique unique ne peut pas être utilisée, ce qui impose la définition d'un domaine transitoire [15, 24].

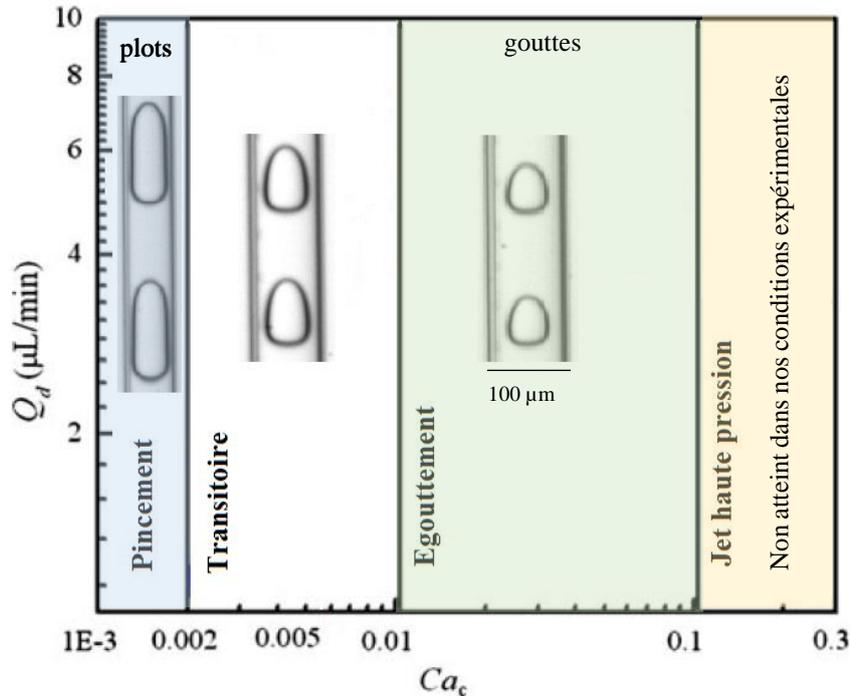


Figure III-6 : Cartographie de référence pour la création d'écoulements segmentés en microsystèmes à jonction en T adaptée de Xu et al. [15, 18] illustrée par des clichés de microscopie obtenus expérimentalement dans le présent travail.

III-2.2. Les jonctions à flux focalisé

En 2001, Ganán-Calvo et al. [25] ont mis au point une jonction à flux focalisé pour former une émulsion de gaz dans un liquide. Son usage s'est étendu aux écoulements segmentés liquide-liquide sous l'impulsion d'Anna et al. [26]. Il existe deux types de jonction à flux focalisé (Figure III-2): avec ou sans orifice (dites jonctions en croix²²). L'utilisation d'un orifice permet un meilleur contrôle des tailles de gouttes plus petites que la largeur du canal, avec une polydispersité souvent inférieure à 1 % [27, 28]. Toutefois la majorité des études hydrodynamiques portent sur la jonction en croix, plus simple [8, 29-32].

²² Dans une jonction en croix $w_d = w_o = w_{or}$ (Figure III-2),

Dans une jonction en croix, trois régimes principaux de génération d'écoulement segmenté peuvent également être établis [7, 8, 17, 33]:

- pincement ;
- égouttement ;
- jet haute pression.

III-2.2.1. Le régime de pincement ($Ca_c \leq 0,1$ et $Ca_d \leq 0,002$)

En jonction à flux focalisé avec ou sans orifice, les différents auteurs [27, 33] définissent trois étapes successives pour la génération des plots de phase dispersée :

- **une étape de remplissage**, pendant laquelle la phase dispersée est injectée dans le canal à un débit constant, obstrue le canal de sortie, et cause une montée en pression de la phase continue ;
- une fois atteinte une pression critique, **une étape de pincement**, durant laquelle le plot continue à se remplir avec un débit constant tandis que sa traîne est pincée par la phase continue, jusqu'à atteindre une largeur critique ;
- **une étape de rupture**, atteinte quand la largeur de la traîne atteint sa taille critique. La vitesse de pincement croît alors fortement jusqu'à la rupture. La phase dispersée se rétracte alors au niveau de la jonction, et un nouveau cycle commence (Figure III-7).

En 2005, Garstecki et al. [27] ont observé l'évolution de la largeur de traîne de phase dispersée minimale, w_m , en fonction du temps (Figure III-7), dans une jonction à flux focalisé, présentant le mécanisme de génération des gouttes décrit ci-dessus.

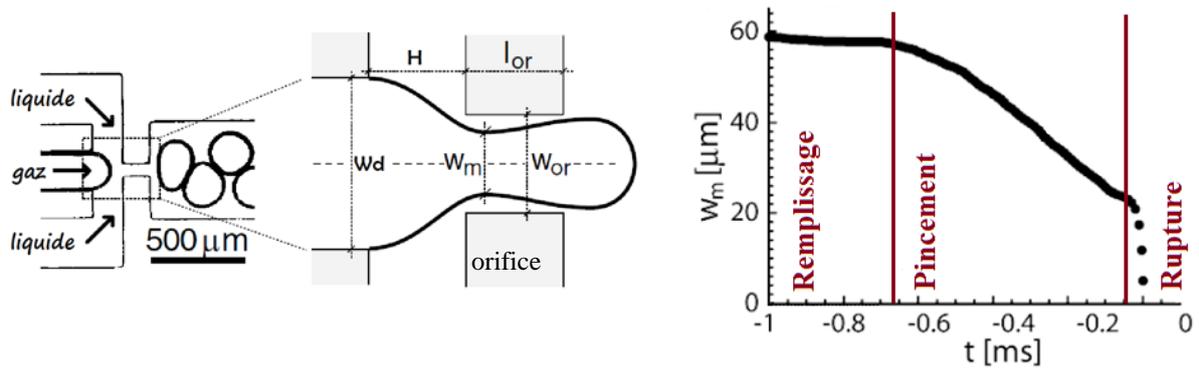


Figure III-7 : Evolution de la largeur minimale de la traîne d'un plot en jonction à flux focalisé en régime de pincement²³, d'après Garstecki et al. [27]

Etant donnée la brièveté de l'étape de rupture ($< 0,1$ ms), le volume de liquide ajouté au cours de cette étape est souvent négligé. Par conséquent, l'expression du volume des plots²⁴ formés est alors :

$$V_{\text{plot}} = t_{\text{remplissage}} Q_d + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \quad (\text{III-7})$$

Avec α un paramètre empirique d'ajustement, $t_{\text{remplissage}}$ (en s) le temps nécessaire à l'obstruction du canal par la phase à disperser.

En 2014, Chen et al. [33] ont développé un modèle de génération de plots en jonction en croix s'affranchissant des paramètres d'ajustement propres aux modèles empiriques, en se basant sur des considérations purement géométriques, comme Van Steijn et al. [14] pour la jonction en T. Ce modèle, complexe, ne sera pas détaillé dans cette thèse.

III-2.2.2. Le régime d'égouttement ($Ca_c \leq 0,6$ et $Ca_d \leq 0,2$)

De nombreux modèles ont été proposés pour la détermination du volume des gouttes formées en jonction en croix en régime d'égouttement.

²³ Les écoulements segmentés gaz-liquides et liquide-liquide ne sont pas toujours assimilables. Ici il s'agit d'un écoulement biphasique gaz-liquide. Les travaux fondateurs de Garstecki et al. [27] ont été confirmés par Chen et al. [33] qui ont aussi montré la présence de ces trois étapes de formation en écoulement segmenté liquide-liquide.

²⁴ En régime de pincement, des plots sont généralement formés et non des gouttes.

En 2008, Cubaud et Mason [8] ont déterminé que la formation des gouttes se déroulait en cinq étapes successives (Figure III-8) :

- le **remplissage**, pendant lequel la phase dispersée entre dans la jonction en croix (Figure III-8 (i) à (ii)) ;
- le **pincement**, la phase dispersée atteint le début du canal de sortie, bloque le flux de phase continue, provoque par conséquent la montée en pression de la phase continue en amont de la jonction, et subit un pincement de la part de la phase continue (Figure III-8 (ii) à (iii)). Pendant cette étape, la phase dispersée subit une forte accélération avant de se stabiliser à la vitesse $U \approx U_c + U_d$ avec U_c la vitesse moyenne de la phase continue, U_d celle de la phase à disperser ;
- le **cisaillement**, pendant lequel la phase continue étire la goutte en s'opposant à la tension interfaciale (Figure III-8 (iii) à (iv)). Pour $Ca_d \ll 0,1$, la rupture finale intervient lors de cette étape ;
- la quatrième étape intervient pour $Ca_d \sim 0,1$. La goutte nouvellement formée tire derrière elle une fine traîne en dehors de la phase dispersée (Figure III-8 (v)) ;
- la rupture finale de la traîne, qui donne naissance à des gouttes satellites, complète le cycle (Figure III-8 (vi) à (vii)). Les gouttes satellites, bien plus petites que la goutte mère, sont focalisées par le pic de vitesse au centre du micro-canal, rattrapent rapidement la goutte mère et finissent par fusionner avec elle.

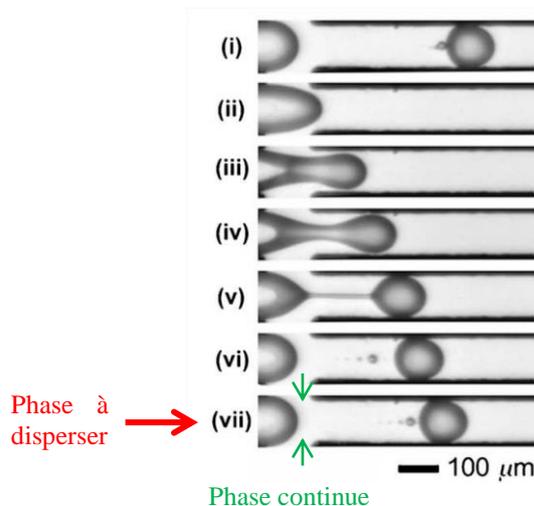


Figure III-8 : Evolution de la phase dispersée lors de la génération d'une goutte en régime d'égouttement et jonction en croix d'après Cubaud et al. [8] : (i)-(ii) Remplissage, (ii)-(iii) Pincement, (iii)-(iv) Cisaillement, (v) Elongation de la traîne, (vi)-(vii) Rupture finale

Bien que les auteurs [8, 17, 34] s'accordent sur les différentes étapes de génération d'un écoulement segmenté en régime d'égouttement, la grande variété de conditions expérimentales rend le choix d'un modèle empirique complexe. Cependant, l'expression de la taille des gouttes créées est toujours du même type :

$$\frac{d}{w_c} = \tilde{\gamma} \cdot \left(\tilde{\varepsilon} + \tilde{\alpha} \frac{Q_d}{Q_c} \right)^{\tilde{\beta}} Ca_c^{\tilde{m}} \quad (\text{III-7})$$

Avec $\tilde{\gamma}$, $\tilde{\varepsilon}$, $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta}$ et \tilde{m} des paramètres empiriques d'ajustement.

Les valeurs de ces paramètres varient selon les auteurs. Toutefois, les valeurs associées aux conditions expérimentales les plus proches de celles utilisées dans cette thèse sont récapitulées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres d'ajustement dans les modèles empiriques du régime d'égouttement en jonction en croix avec $\Gamma = \frac{h}{w_c}$, $\Lambda = \frac{w_d}{w_c}$, $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_c}$.

Auteurs	Conditions expérimentales	$\tilde{\gamma}$	$\tilde{\epsilon}$	$\tilde{\alpha}$	$\tilde{\beta}$	\tilde{m}
Liu et Zhang [17]	$\Gamma = \Lambda = 1$ $\lambda = 0,3$	1	0,347	0,253	1	-0,245
Simulation	$\sigma = 0,06 \text{ N.m}^{-1}$					
Cubaud et Mason [8]	$\Gamma = \Lambda = 1$ $h = 100 \mu\text{m}$	$\frac{d}{h} < 2,5$	0,5	1	1	-0,17
Expériences ²⁵	$50 < \eta_d < 1214 \text{ mPa.s}^{-1}$ $0,82 < \eta_c < 50 \text{ mPa.s}^{-1}$ $1,5 < \sigma < 30,4 \text{ mN.m}^{-1}$	$\frac{d}{h} > 2,5$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	1	1	-1
Fu et al. [34]	$\Gamma = \Lambda = h = 400; 600 \mu\text{m}$ $\eta_d = 0,92; 2,32; 10,18 \text{ mPa.s}$ $\eta_c = 11; 103 \text{ mPa.s}^{-1}$ $4,2 < \sigma < 11,8 \text{ mN.m}^{-1}$	$\frac{d}{h} < 2,35$	0,72	0	1	0,14
Expériences		$\frac{d}{h} > 2,35$	0,3	0	1	0,23
						-0,42

III-2.2.3. Le régime de jet haute pression ($Ca_c \geq 2 \cdot 10^{-3}$ et $Ca_d \geq 0,2^{26}$ ou $Ca_c \geq 0,6$)

En 2016, Castro-Hernández et al. [35] ont mis en évidence deux sous-régimes de jet haute pression : des jets divergents pour des rapports de débits ϕ élevés et des jets convergents pour de faibles valeurs de ϕ , permettant la création de gouttes micrométriques monodisperses.

²⁵ Dans leur publication originelle, Cubaud et Mason [8] ont indiqué un facteur $2,2 \cdot 10^{-3}$ pour la relation III-7 pour $\frac{d_{plot}}{h} > 2,5$. Cependant, ce n'est pas ce facteur qu'ils ont utilisé pour la régression linéaire de leurs résultats mais bien le facteur $2,2 \cdot 10^{-4}$.

²⁶ Les limites de domaines fluctuent selon les études. Cubaud et Mason [8] ont observé un régime de jet haute pression pour des valeurs de Ca_d de l'ordre de 0,1, tandis que Nunes et al. [7] à travers la concaténation des différents résultats de la littérature, ont défini la frontière entre égouttement et jet haute pression pour Ca_d de l'ordre de 0,2. Dans la suite de l'étude, nous considérerons donc que la limite $Ca_d = 0,2$ est valide.

Pour les mêmes conditions expérimentales que mentionnées dans le tableau III-1, Cubaud et Mason [8] ont observé le régime de jet haute pression et ont cherché à caractériser les diamètres de goutte et du jet de phase dispersée ainsi que la longueur du jet avant rupture. Ils ont montré que le diamètre des gouttes générées en régime de jet haute pression est indépendant de η_d , η_c et σ et suit la relation²⁷ :

$$\frac{d}{h} \approx 2,19\sqrt{\phi} \quad (\text{III-8})$$

On remarque que pour Fu et al. [34], le régime de jet haute pression est atteint dès $Ca_d \sim 0,02$. Il est probable que les parois du microsysteme exercent un effet de confinement moindre dans le cas de l'étude de Fu et al. ($h=400;600 \mu\text{m}$) que dans celle de Cubaud et Mason ($h=100 \mu\text{m}$). Par conséquent, la transmission des instabilités convectives à l'origine de la création de gouttes en bout de jet est favorisée, et la limite entre régimes d'égouttement et de jet haute pression est déplacée vers des nombres capillaires de phase dispersée plus faibles.

III-2.2.4. Conclusion

Les régimes de génération d'un écoulement segmenté en jonction à flux focalisé peuvent être représentés sur une cartographie (Figure III-9) dite de référence car elle est issue de la compilation des résultats de la littérature. A la différence de la jonction en T, les caractéristiques d'un écoulement segmenté dépendent à la fois des nombres capillaires de la phase continue et de la phase à disperser. Les points expérimentaux de chaque étude ont été repositionnés en utilisant l'expression d'Anna et al. [6] pour la définition du nombre capillaire de la phase continue, Ca_c , en flux focalisé :

$$Ca_c = \frac{\eta_c Q_c}{2\sigma hH} \left(\frac{w_d}{w_{or}} - \frac{w_d}{2w_c} \right) \quad (\text{III-9})$$

Cette définition, prenant en compte la largeur de l'orifice w_{or} , et la distance H entre le canal d'entrée de la phase dispersée et l'entrée de l'orifice, permet de placer sur une même cartographie des expériences menées avec une jonction à flux focalisé et avec une jonction en

²⁷Il est important de noter que lorsqu'une bi-dispersité a été observée, d représente la moyenne des deux diamètres de population. Lorsqu'une goutte mère et un petit satellite sont créés, d représente le diamètre de la goutte mère seule, et pour $d > h$, les gouttes sont assimilées à des plots, et d représente alors la longueur de plot. Cubaud et Mason précisent par ailleurs que cette loi est robuste jusqu'à des valeurs de $\frac{d}{h} \sim 3$.

croix (voir Figure III-2 pour la définition des paramètres géométriques principaux des jonctions à flux focalisé). En effet, pour $H = w_{or} = w_c = w_d$, l'expression III-9 revient à la définition classique du nombre capillaire de la phase continue (Equation III-2).

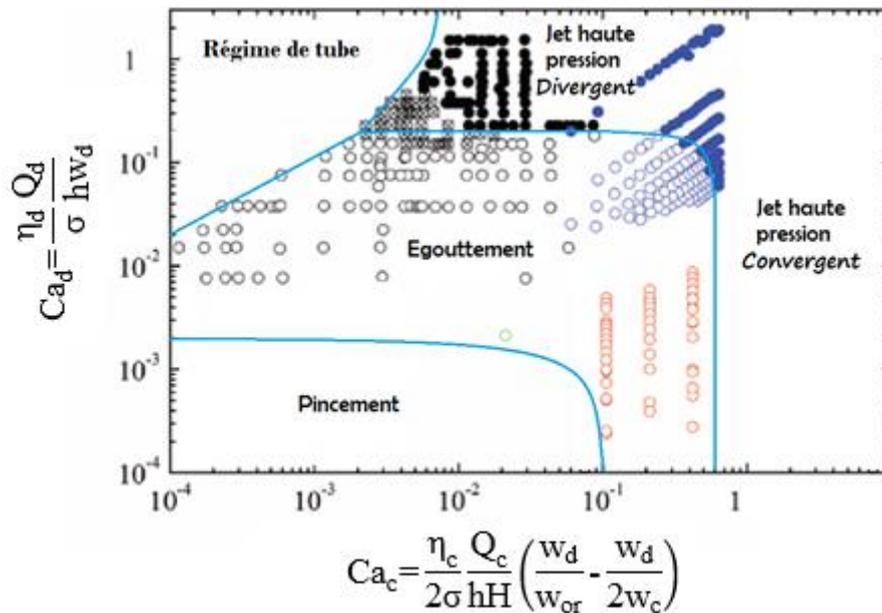


Figure III-9 : Cartographie de référence pour la création d'un écoulement segmenté²⁸ en microsystèmes à jonction à flux focalisé avec ou sans orifice, d'après Nunes et al. [7] et Cubaud et Mason [8], adapté grâce à la définition du nombre capillaire de la phase continue d'Anna et al. [6], symboles : ● Jet haute pression – Cubaud [8], ● Jet haute pression – Abate [29], ○ Egouttement – Cubaud [8], ○ Egouttement – Abate [29], ○ Egouttement – Ward [36], ○ Egouttement – Seo [37]

III-2.3. Conclusion

Plusieurs régimes d'écoulement segmenté peuvent être établis en jonctions en T et à flux focalisé en faisant varier, respectivement, le nombre capillaire de la phase continue ou des phases continue et dispersée.

A chaque fois, trois régimes principaux d'écoulement ont été identifiés :

- pincement ;
- égouttement ;

²⁸ La cartographie fait état d'un régime de tube pour une valeur élevée du rapport des nombres capillaires des phases à disperser et continue. Ce régime ne correspondant pas à un régime d'écoulement segmenté, il n'a pas été détaillé dans le cadre de ce travail.

- jet haute pression.

Le régime de transition en jonction en T relève plus d'une mauvaise connaissance de l'impact de la viscosité des phases sur le nombre capillaire critique entre régimes de pincement et d'égouttement, de ce fait il n'est pas inclus.

Notre objectif étant d'optimiser le transfert de masse en microsysteme et de démontrer que les écoulements segmentés en microsystemes peuvent constituer des outils précis pour l'étude des régimes de transfert (diffusionnel ou chimique), il est important de choisir des régimes d'écoulement dans lesquels l'aire interfaciale spécifique est parfaitement maîtrisée. Par conséquent, le régime de jet haute pression donnant lieu à une forte dispersité des gouttes ne fera pas partie de cette étude.

Par ailleurs, nous avons vu que les propriétés physicochimiques des phases et les caractéristiques géométriques des jonctions influencent les régimes d'écoulement, aussi il se pourrait qu'un seul régime d'écoulement (pincement ou égouttement) soit finalement accessible à nos conditions expérimentales. Les cartographies de référence seront utilisées au chapitre IV pour la définition des régimes d'écoulement accessibles aux systèmes chimiques de l'étude dans les jonctions choisies.

III-3. Hydrodynamique d'un écoulement segmenté

Une fois le flux segmenté créé (Figure III-10), celui-ci est caractérisé par :

- l'épaisseur du film de phase continue sur les bords du plot de phase dispersée qui intervient dans le calcul du volume des plots, ainsi que de l'aire interfaciale, et impacte le calcul des coefficients chimiques de réaction [38] ;
- la forme du plot de phase dispersée qui influence l'aire interfaciale ;
- la vitesse moyenne des deux phases ;
- la présence ou non de cercles de recirculation des composés internes aux plots et slugs qui affecte le transport des espèces ;
- la perte de charge générée par un tel écoulement biphasique.

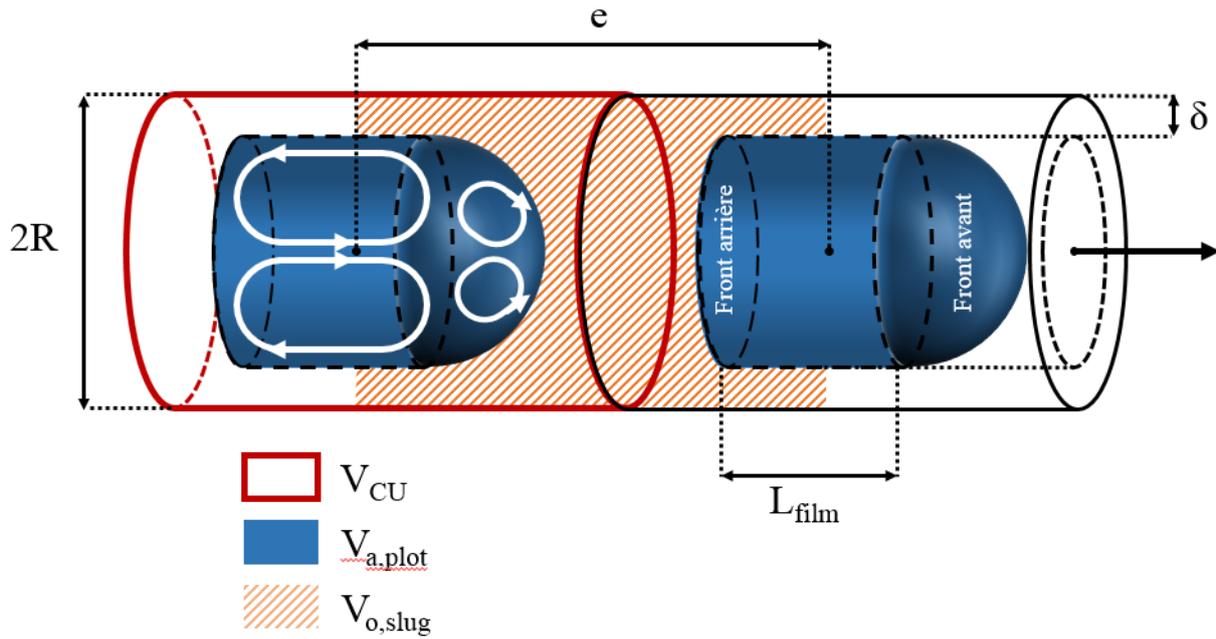


Figure III-10 : Représentation schématique de plots aqueux (en bleu) dispersés et d'un slug organique (en orange) dans un micro-canal : e représente l'espacement entre deux plots consécutifs, L_{film} la longueur de plot en contact avec le film de phase continue entre les plots et les parois du micro-canal, $2R$ le diamètre interne du micro-canal, δ l'épaisseur du film de phase continue, et V_{CU} le volume d'une cellule unitaire de fluide.

En microsysteme à écoulement segmenté, le transfert de masse lors de l'extraction liquide-liquide est gouverné en partie par l'hydrodynamique du système. Aussi, la connaissance des relations entre les paramètres physico-chimiques des phases, les paramètres géométriques et de mouillabilité du micro-canal et les pressions exercées est fondamentale pour contrôler finement les grandeurs caractéristiques de l'écoulement biphasique.

III-3.1. Epaisseur de film de phase continue et forme du plot de phase dispersée

L'épaisseur du film de phase continue, δ (en m), entre les bords du plot de phase dispersée et les parois d'un canal (Figure III-10), a fait l'objet de nombreuses recherches. Dès 1935, Fairbrother et Stubbs [39] ont montré l'existence d'un tel film en utilisant un flux électro-osmotique biphasique de bulles d'air dans une phase continue constituée d'aniline, d'éthanol, de benzène, ou d'eau dans un canal de 2,5 mm de diamètre interne. Par la suite, Taylor [40] a étendu ce raisonnement à un domaine plus large de valeurs du nombre capillaire (Valeur

maximale de nombre capillaire de 1,9 pour Taylor et al. [40], 136 fois plus élevée que la valeur maximale testée par Fairbrother et al. [39]), puis Marchessault et Mason [41] et Bretherton [42] ont évalué l'épaisseur de ce film visqueux sur les parois du capillaire utilisé pour la dispersion de bulles.

L'épaisseur du film peut être influencée par de nombreux facteurs : les propriétés physico-chimiques des fluides en présence, la vitesse de la phase dispersée, le rapport des débits, les dimensions du micro-canal. Les différentes corrélations entre l'épaisseur du film de phase continue et la vitesse/le nombre capillaire de l'écoulement sont récapitulées dans le Tableau III-2. La majorité des études de la littérature concerne des dispersions de gaz dans un liquide continu, et peu des écoulements segmentés liquide-liquide, le nombre capillaire est par conséquent défini par l'équation III-10 reliant la viscosité dynamique de la phase liquide continue η_c (en Pa.s), la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée σ (en N.m⁻¹), et la vitesse U_d (en m.s⁻¹) des plots de phase dispersée (qui peuvent être gazeux) :

$$Ca = \frac{\eta_c \cdot U_d}{\sigma} \quad \text{(III-10)}$$

Tableau III-2 : Corrélations entre l'épaisseur du film de phase continue et les caractéristiques d'un écoulement segmenté.

Auteurs	Caractéristiques	Corrélation
Fairbrother et Stubbs [39]	Dispersion gaz/liquide $7,5 \cdot 10^{-5} < Ca < 0,01$	$\delta = 0,5 \cdot R \cdot \sqrt{Ca}$
Marchessault et Mason [41]	Dispersion gaz/liquide $5 \cdot 10^{-6} < Ca < 2,7 \cdot 10^{-4}$	$\delta = R \cdot \sqrt{\frac{\eta_c}{\sigma}} \cdot (-0,05 + 0,89 \sqrt{U_d})$
Bretherton [42]	Dispersion gaz/liquide $Ca < 0,003$	$\delta = 1,34 \cdot R \cdot Ca^{2/3}$
Irandoost et Andersson [43]	Dispersion gaz/liquide $9,5 \cdot 10^{-4} < Ca < 1,9$	$\delta = 0,36 \cdot R \cdot (1 - e^{-3,1 Ca^{0,54}})$
Aussillous et Quere [44]	Dispersion gaz/liquide $1 \cdot 10^{-3} < Ca < 1,4$	$\delta = R \cdot \frac{1,34 \cdot Ca^{2/3}}{1 + 2,5 \cdot (1,34 \cdot Ca^{2/3})}$
Mac Giolla Eain et al. [45]	Dispersion liquide/liquide $2 \cdot 10^{-3} < Ca < 0,011$	$\delta = R \cdot \frac{1,34 \cdot Ca^{2/3}}{1 + 1,6 \cdot (1,34 \cdot Ca^{2/3})}$

La forme du plot de phase dispersée influence la définition de l'épaisseur δ du film de phase continue (Figure III-11) :

- à faible nombre capillaire ($Ca < 0,003$) le plot est considéré cylindrique avec des bords quasi-hémisphériques [42] ;

- pour une augmentation du nombre capillaire, le plot prend une forme plus aérodynamique (Figure III-11(b)), avec un bord avant plus fin, et un bord arrière plus plat.

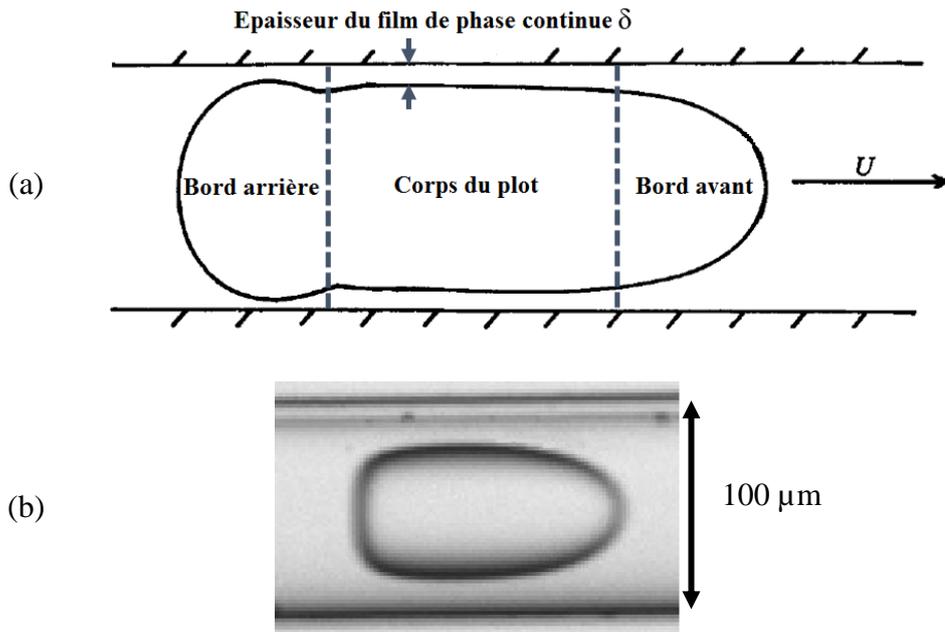


Figure III-11 : (a) Illustration de la forme d'un plot de phase dispersée dans une conduite cylindrique à faible nombre capillaire ($Ca < 0,003$), identification des différentes parties du plot et de l'épaisseur du film de phase continue, d'après Bretherton [42], (b) Photographie microscope d'un plot de phase dispersée pour $Ca=0,6$ obtenue expérimentalement dans cette étude.

III-3.2. Vitesse des plots et de la phase continue

La vitesse moyenne de la phase dispersée définit le temps de résidence, tandis que l'intensité des cercles de recirculation influence fortement le transfert de masse en microsystèmes (Figure II-8). Par conséquent, la conception des microsystèmes d'extraction liquide-liquide est fortement liée à la vitesse des plots que l'on souhaite atteindre. Trois types d'écoulement segmenté existent dans la littérature, illustrés Figure III-12.

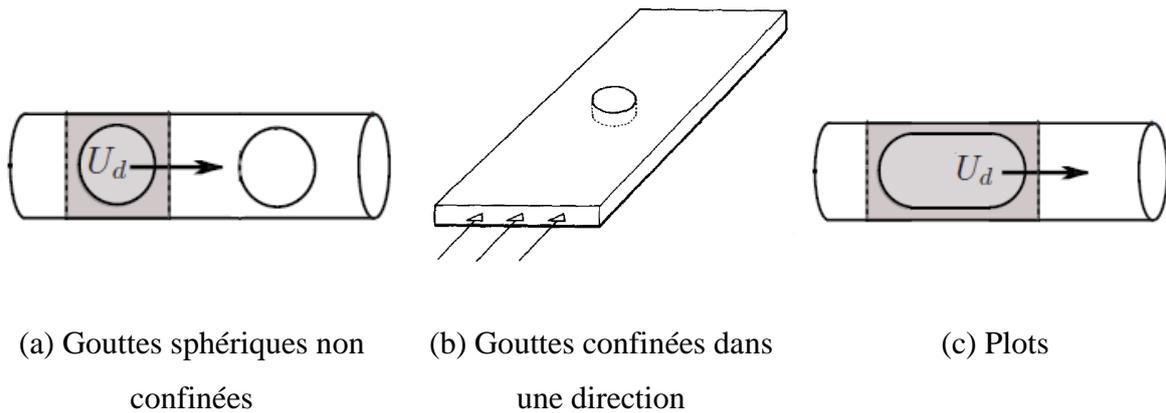


Figure III-12 : Types d'écoulement segmenté liquide-liquide en fonction du degré de confinement

Dans cette partie, par mesure de simplicité, nous ferons l'hypothèse de gouttes/plots assez espacés entre eux pour éviter toute interaction. Pour plus d'informations à ce sujet, on pourra se référer à Beatus et al [46].

III-3.2.1. Gouttes sphériques non confinées

Dans le cas de gouttes sphériques non confinées dans une conduite cylindrique (Figure III-12(a)), celles-ci suivent les lignes de champ de la phase continue, ce qui permet leur contrôle et leur tri [47]. Une étude globale des forces agissant sur la goutte dans un écoulement de type Poiseuille a été réalisée par Hetsroni et al. [48] en 1970. L'expression simplifiée, fondée sur la loi de Darcy, et décrite en détails par Sessoms et al. [49] a été utilisée pour calculer la vitesse moyenne de la phase à disperser U_d (vitesse des gouttes) en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement segmenté U_{tot} , dans le référentiel de la puce :

$$U_d = \beta \cdot U_{tot} \quad (III-11)$$

Avec

$$U_{tot} = \frac{Q_c + Q_d}{S} \quad (III-12)$$

$$\beta = 2 - \frac{4 \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^2}{3 \cdot \left(\frac{1}{\lambda}\right) + 2} \quad (III-13)$$

β est un paramètre dépendant de la géométrie du micro-canal et du rapport de viscosité $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_c}$

des deux phases, dont la valeur est généralement comprise entre 1 et 2,

U_T (m.s⁻¹) est la vitesse moyenne totale de l'écoulement segmenté,

S (m²) est la section du micro-canal,

R (m) est le rayon interne du micro-canal cylindrique,

r (m) est le rayon d'une goutte sphérique.

Pour de faibles valeurs de confinement ($\frac{r}{R} < 0,5$), la variation de β avec le confinement est bien décrite par une équation plus complexe proposée par Hetsroni et al. [48], cependant, pour un confinement supérieur, un écart au modèle de Hetsroni est observé.

Analytiquement, Beatus et al. [46] ont déterminé un modèle très similaire à l'expression de Sessoms et al. [49] pour des gouttes isolées et non confinées :

$$U_{d, \text{non confinée}} = \beta \cdot U_c \quad (\text{III-14})$$

Avec U_c la vitesse de la phase continue :

$$U_c = \frac{Q_c}{S} \quad (\text{III-15})$$

$$\beta = \frac{1}{0,5 + \frac{\check{F}_d}{\xi_d}} \left\{ \begin{array}{l} \check{F}_d = \text{Coefficient de friction} \\ \xi_d = \text{Coefficient de traînée} = 24 \cdot \eta_c \frac{\pi r^2}{h} \end{array} \right. \quad (\text{III-16})$$

Au moyen d'un étalonnage, Beatus et al. ont estimé un coefficient de friction de l'ordre de $1,75 \cdot 10^{-4}$ N.s.m⁻¹.

III-3.2.2. Gouttes confinées dans une seule direction

L'étude des bulles confinées dans une seule direction (cellules de Hele-Shaw) a fait l'objet de nombreuses publications [50, 51].

Récemment, Beatus et al. [46] ont étudié la physique de gouttes soumises à un confinement vertical (Figure III-12(b)), ayant par conséquent une forme de disque dont le volume et la surface de l'interface ont été estimés par Nie et al. [52]. Sous l'effet de la friction avec la partie basse et la partie haute du micro-canal, la vitesse de la goutte est plus faible que dans le cas

d'un non-confinement. La vitesse de la goutte peut alors être calculée de la même façon que précédemment (Equation III-14) mais corrigée à l'aide d'un facteur C pour prendre en compte l'effet des parois :

$$U_{d,\text{confinée}} = U_{d,\text{non confinée}} \cdot \left(1 + \left(1 - \frac{1}{C}\right) \cdot \left(\frac{1 - 2 \frac{\check{F}_d}{\check{\xi}_d}}{1 + 2 \frac{\check{F}_d}{\check{\xi}_d}}\right)\right) \quad (\text{III-17})$$

La définition analytique de C étant relativement complexe, afin de ne pas surcharger la discussion, nous avons choisi de ne pas l'expliquer.

III-3.2.3. Plots confinés dans un micro-canal de rapport d'aspect 1 : 1 (de largeur et de hauteur égales)

La présence de films de phase continue séparant la phase dispersée des parois du micro-canal a un impact direct sur la vitesse de celle-ci [53], et son influence peut être évaluée par la fraction surfacique de flux de la phase continue sur une section transversale de micro-canal, m [40, 53] :

$$\frac{U_c}{U_d} = 1 - m \quad (\text{III-18})$$

Il existe deux cas principaux, selon que le canal de rapport d'aspect 1:1 est cylindrique ou parallélépipédique (Figure III-13).

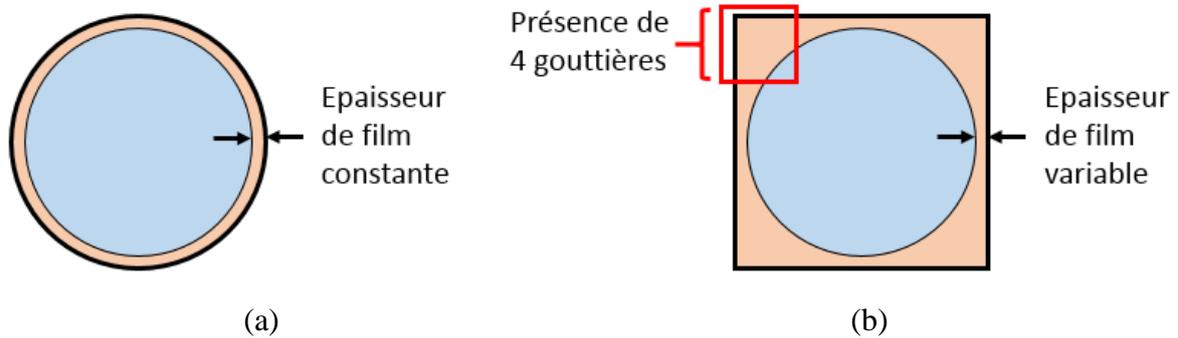


Figure III-13 : (a) Section transversale d'un micro-canal à section circulaire dans lequel circule un plot de phase dispersée, (b) Section transversale d'un micro-canal à section carrée dans lequel circule un plot de phase dispersée

Dans le cas d'un micro-canal à section circulaire, la vitesse du plot est généralement supérieure à celle de la phase continue²⁹. Dans le référentiel du plot, le fluide contenu dans les films de phase continue est transporté vers l'arrière. Pour des nombres capillaires relativement faibles ($Ca < 0,003$), Bretherton et al. [42] ont montré que l'épaisseur du film de phase continue était proportionnelle à $Ca^{2/3}$, par conséquent, la différence de vitesse entre la phase dispersée et la phase continue devrait être telle que :

$$m \propto Ca^{2/3} \quad (III-19)$$

De façon phénoménologique, l'espacement entre les plots est conservé à tout moment, mais dans le référentiel du plot, il existe un flux de phase continue non nul allant de l'avant vers l'arrière du plot ; la phase dispersée est plus rapide que la phase continue [54].

Dans le cas d'un micro-canal à section carrée ou rectangulaire, le flux dans les gouttières prédomine, ce qui signifie que la vitesse du plot est inférieure à celle de la phase continue [55]. Wong et al. [55] ont estimé que le flux dans les gouttières était proportionnel à $Ca^{-1/3}$, par conséquent la différence de vitesse entre les deux phases est telle que :

$$m \propto -Ca^{1/3} \quad (III-20)$$

²⁹ En micro-canal à section circulaire, le film de phase organique entre les plots et les parois du micro-canal agit comme un film lubrifiant, accélérant la vitesse des plots.

De même, de façon phénoménologique, l'espacement entre les plots est conservé à tout moment, mais dans le référentiel du plot, il existe alors un flux de phase continue non nul allant de l'arrière vers l'avant du plot ; la phase continue est globalement plus rapide que la phase dispersée.

Cependant, pour un nombre capillaire compris entre 10^{-3} et 1, la différence de vitesse entre les deux phases dans le cas d'un micro-canal à section carrée ne devrait pas dépasser 6% [56].

III-3.3. Cercles de recirculation

Lorsque des écoulements monophasiques sont étudiés en microsystemes, le flux présente un profil de Poiseuille classique et la vitesse maximale est située au centre du micro-canal. En présence d'un plot de phase dispersée, les champs de vitesse sont affectés du fait de l'immiscibilité des deux phases. Le plot circule alors à une vitesse moyenne U_d inférieure à la vitesse maximale dans la phase continue. Des particules circulant à une vitesse supérieure à U_d ont donc tendance à rattraper le plot de phase dispersée, puis changent de direction quand elles atteignent l'interface entre les deux phases [54].

En 1961, Taylor [40] a montré que suivant la vitesse des bulles d'air par rapport à une phase continue liquide, des cercles de recirculation des composés sont créés ou non à l'intérieur de la phase continue.

Suivant la valeur de la fraction surfacique m du flux de phase continue sur une section transversale du micro-canal, Taylor suggère deux modèles :

- Pour un nombre capillaire élevé ($m > 0,5$), un seul point d'intersection est identifié sur le front avant de la bulle, et les lignes de courant de la phase continue contourne la bulle (Figure III-14(a)) ;
- Pour un nombre capillaire plus faible ($m < 0,5$), des cercles de recirculation des composés sont créés dans la phase continue, cercles qui forment ou non une intersection avec le plot de phase dispersée (Figure III-14(b) et (c)).

Ces points d'intersection constituent des lieux de convergence ou divergence des composés présents dans les deux phases.

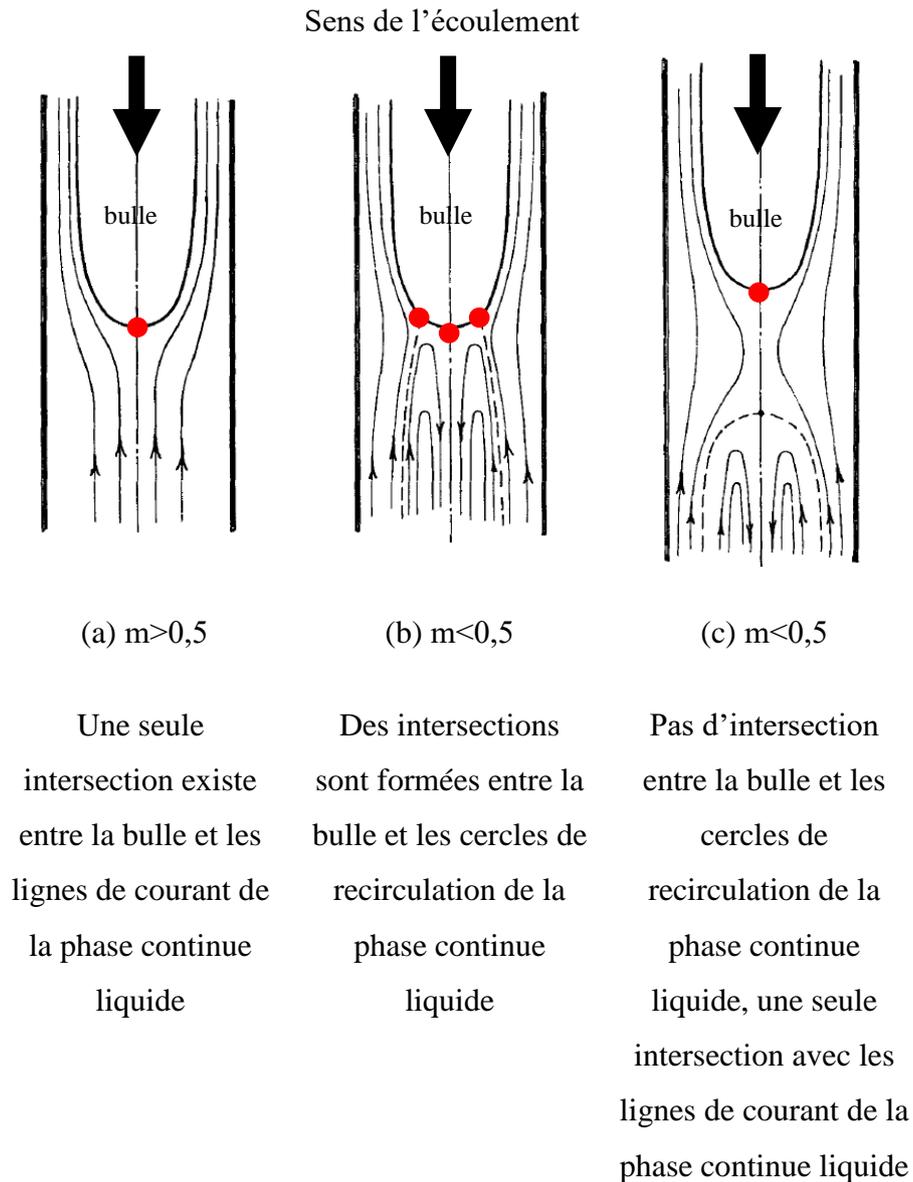


Figure III-14 : Schéma illustratif des lignes de champ de vitesses dans la phase continue pour un écoulement segmenté biphasique gaz-liquide dans un capillaire cylindrique, d'après Taylor [40]. ● Points de stagnation à la surface de la bulle

Pour un écoulement segmenté liquide-liquide en microsystèmes, la recirculation des composés est effective non seulement dans les slugs de phase continue mais aussi au sein des plots de phase dispersée (Figure III-15). Ces cercles de recirculation ont été mis en évidence par μ -Particle Image Velocimetry par plusieurs équipes [57-59]. Le nombre, et la position des cercles de recirculation et des points de stagnation dépend fortement du rapport des viscosités des deux phases [60] mais aussi du nombre capillaire et du rapport d'aspect du micro-canal [61].

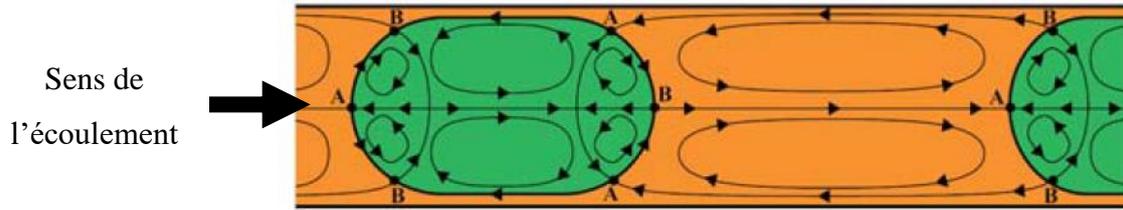


Figure III-15 : Illustration 2D des cercles de recirculation dans le référentiel du plot de phase dispersée, pour un rapport de viscosités $\lambda \ll 1$. Les points de stagnation à l'interface biphasique sont différenciés entre points de convergence (A) et points de divergence (B).

Repris de Baroud et al. [54]

Le transfert de masse des composés au sein des phases dispersée et continue est amélioré par la présence des cercles de recirculation grâce à l'advection générée dans les phases [62] et la potentielle diminution de l'épaisseur des films diffusifs de part et d'autre de l'interface [63]. Néanmoins, les cercles de recirculation peuvent aussi agir comme des freins au transfert de masse car les lignes de champ dans le cas d'une circulation rectiligne des plots de phase dispersée sont uniformes, créant des zones de stagnation. Afin de casser cette uniformité, des canaux courbés ou en zigzag ont été proposés [64, 65], qui ont permis de meilleures efficacités de mélange³⁰ [66].

III-3.4. Perte de charge

La connaissance de la perte de charge au cours d'un écoulement segmenté en microsystemes est d'une très grande importance afin de créer des systèmes économes en énergie, dans la perspective de l'intensification des procédés.

Afin d'évaluer la perte de charge dans le micro-canal, les auteurs différencient les contributions du corps du slug, du corps du plot de phase dispersée, et de la courbure de l'interface sur les extrémités avant et arrière du plot [54, 67-70] (Figure III-16) :

$$\Delta P = \Delta P_{\text{plot}} + \Delta P_{\text{slug}} + \Delta P_{\text{extrémités}} \quad (\text{III-21})$$

³⁰ Le transfert de masse peut aussi être grandement amélioré par les effets Marangoni [66] résultant de l'adsorption de molécules tensioactives à la surface des plots de phase dispersée, en induisant par exemple une recirculation périodique grâce à l'utilisation d'un laser. L'étude des effets Marangoni dépasse le cadre de cette thèse, cependant leur application au domaine de l'extraction liquide-liquide pourrait être une perspective intéressante.

En micro-canal cylindrique dans lequel circule un écoulement segmenté liquide-liquide, le modèle de Jovanovic et al. [67] s'applique.

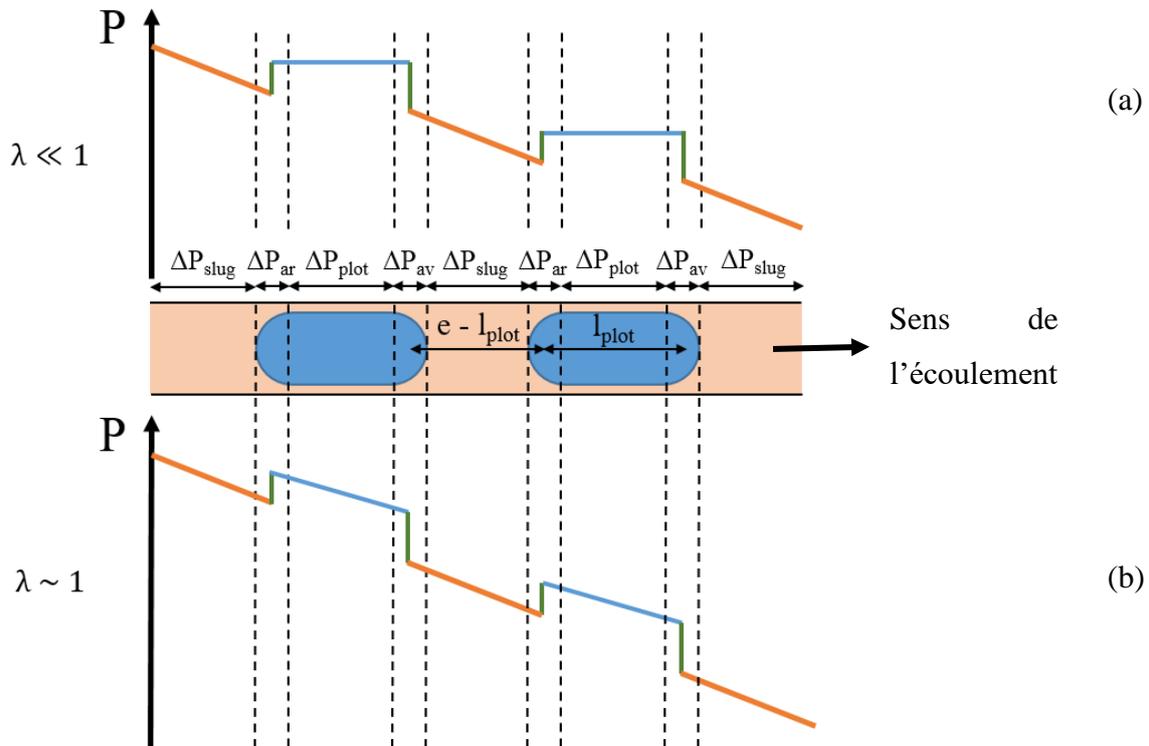


Figure III-16 : Schéma illustratif de la perte de charge dans le micro-canal cylindrique contenant l'écoulement segmenté : (a) Phase dispersée non visqueuse, (b) Phases dispersée et continue de viscosités équivalentes, inspiré de Baroud et al. [54]

Les différentes pertes de charge susmentionnées (III-21) peuvent être calculées suivant l'équation de Hagen-Poiseuille pour le corps du plot de phase dispersée et du slug de phase continue, et la solution analytique de Bretherton pour les extrémités du plot [42, 67] :

$$\Delta P_{plot} = \frac{8 \cdot \eta_d \cdot U_{tot} \cdot l_{plot}}{R^2} \quad (III-22)$$

$$\Delta P_{slug} = \frac{8 \cdot \eta_c \cdot U_{tot} \cdot (e - l_{plot})}{(R - \delta)^2} \quad (III-23)$$

$$\Delta P_{extrémités} = -\Delta P_{ar} = \Delta P_{av} = C \cdot (3 \cdot Ca)^{2/3} \frac{\sigma}{R - \delta} \quad (III-24)$$

Avec η_d et η_c les viscosités respectives de la phase dispersée et de la phase continue (Pa.s), σ la tension interfaciale ($N \cdot m^{-1}$), U_{tot} la vitesse moyenne ($m \cdot s^{-1}$) de l'écoulement segmenté (définie

par l'équation III-12), R le rayon interne du micro-canal cylindrique (m), e l'espacement entre deux plots adjacents (m), δ l'épaisseur du film de phase continue entre les parois du micro-canal et les bords du plot (m), Ca le nombre capillaire de l'écoulement (défini par l'équation III-10).

En faisant l'hypothèse d'extrémités de plots hémisphériques, et pour un nombre capillaire $Ca < 5 \cdot 10^{-3}$, Bretherton et al. [42] ont évalué le paramètre C , qui définit la courbure de l'interface, à 3,58. Cependant, il a été prouvé que pour des nombres capillaires supérieurs à 10^{-2} la solution analytique de Bretherton et al. n'est plus valide [71]. A notre connaissance, aucun modèle parfaitement réaliste n'a encore été développé à ce jour, pour des nombres capillaires supérieurs.

III-3.4. Conclusion

Les caractéristiques principales de l'hydrodynamique d'un écoulement segmenté en microsystemes ont été présentées. Créer un écoulement à façon nécessite la prise en compte de la forme des plots, l'espacement entre plots adjacents, la vitesse de l'écoulement segmenté et l'intensité des cercles de recirculation internes aux plots de phase dispersée et aux slugs de phase continue. Ces paramètres influencent directement le transfert de masse et par conséquent l'extraction liquide-liquide. Par ailleurs, l'étude de la perte de charge permet le dimensionnement rapide des microsystemes, en minimisant les pertes d'énergie.

Les connaissances issues de l'étude bibliographique de l'hydrodynamique d'un écoulement segmenté serviront à la mise en place du modèle hydrodynamique (Chapitre IV), du modèle analytique du transfert de masse en microsystemes (Chapitre V), ainsi qu'à la simulation multiphysique des écoulements (Chapitre VI). La compréhension de l'hydrodynamique d'un écoulement segmenté est donc cruciale.

III-4. Séparation des phases

Ainsi que mentionné au chapitre II, afin de mesurer des coefficients chimiques d'extraction liquide-liquide, un outil de détermination fondé sur les écoulements segmentés en microsystemes doit permettre de [72] :

- générer une aire interfaciale constante, donc une population de gouttes de faible polydispersité, à un espacement constant,
- agiter suffisamment les phases au travers des cercles de recirculation des composés pour que les films de diffusion de part et d'autre de l'interface soient négligeables (régime chimique détaillé chapitre II),
- séparer les phases rapidement, et avec une grande pureté, afin de stopper l'extraction à un temps de contact donné.

A ces caractéristiques, il faut ajouter que le transfert de masse d'une phase à l'autre doit pouvoir être quantifié soit par des méthodes in-situ³¹ soit *a posteriori* après séparation des phases.

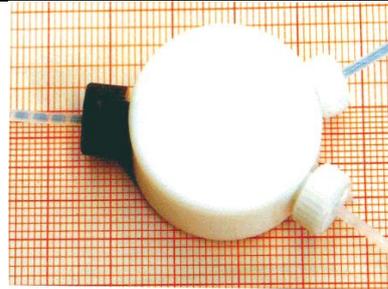
Contrairement à la séparation des phases en écoulements parallèles (facilement effectuée grâce à l'utilisation d'une jonction Y en sortie de la zone de contact [73]), la séparation des phases en écoulement segmenté s'avère plus complexe, et requiert l'utilisation de forces surfaciques, prédominantes en microsystèmes. Ainsi, Kashid et al. [74] ont développé un séparateur de phases constitué de deux capillaires de sortie de matériaux différents afin de jouer sur l'affinité préférentielle de la phase aqueuse pour l'acier et de la phase organique pour le Téflon (Figure III-17(a)). Le concept de séparation par mouillabilité préférentielle a aussi été utilisé par Scheiff et al. [75]. En perçant un capillaire hydrophobe en polyéthylène avec une aiguille métallique, la séparation de plots aqueux d'une phase continue organique a été réalisée (Figure III-17(b)). Dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, Nichols et al. [72], en reprenant une idée de base d'Angelescu et al. [76] ont séparé une phase aqueuse chargée en analyte et une phase organique chargée en extractant grâce au micro-usinage de trous de $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ sur un capillaire de Téflon de diamètre interne $126 \mu\text{m}$. Grâce au pompage de la phase continue organique à travers les trous usinés, Nichols et al. ont ainsi pu atteindre une pureté de la phase aqueuse de l'ordre de 99,99% (Figure III-17(c)). Par ailleurs, ce système pourrait être couplé avec la technique des piliers initiée par Niu et al. [77], permettant la coalescence rapide de plots consécutifs.

Une autre solution réside dans l'utilisation de membranes hydrophobes ou hydrophiles. Les conditions d'une séparation membranaire de deux liquides ont été décrites par Kralj et al. [78]. Une membrane en PTFE avec des pores de $0,1-1 \mu\text{m}$ a été intégrée à un microsystème. Dans ce

³¹ Ces techniques n'ont pas été explorées dans cette thèse à cause des espèces mises en jeu et de la vitesse des écoulements.

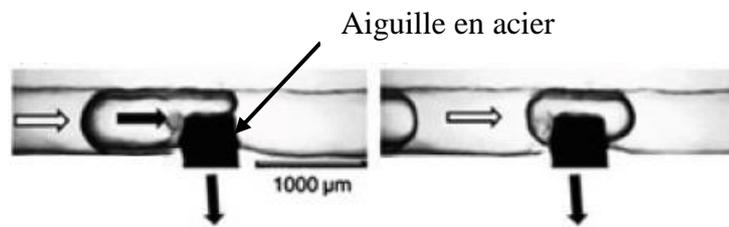
séparateur membranaire, la phase organique mouille préférentiellement les pores de la membrane et empêche la phase aqueuse de la traverser. Par conséquent, la phase aqueuse, récupérée en sortie 1, est séparée de la phase organique, récupérée en sortie 2 (Figure III-17(d)). Ce concept a inspiré des concepteurs d'appareillage microfluidique et des premiers résultats utilisant ces séparateurs membranaires ont été publiés dans la littérature [79, 80].

Kashid
[74]



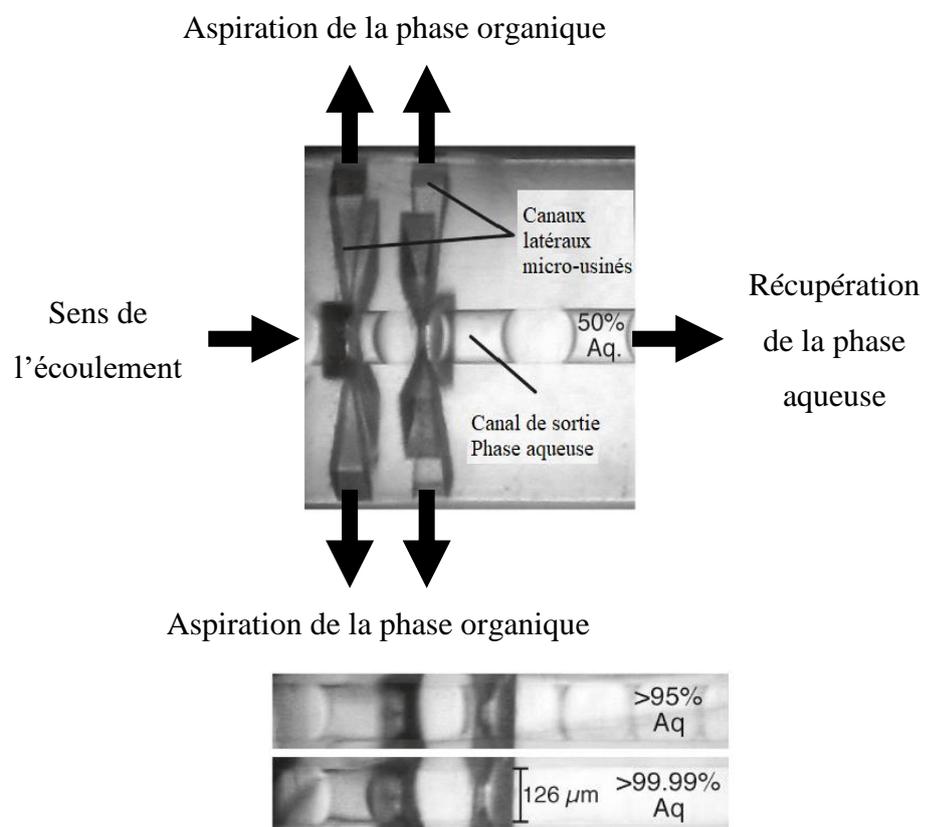
(a)

Scheiff
[75]



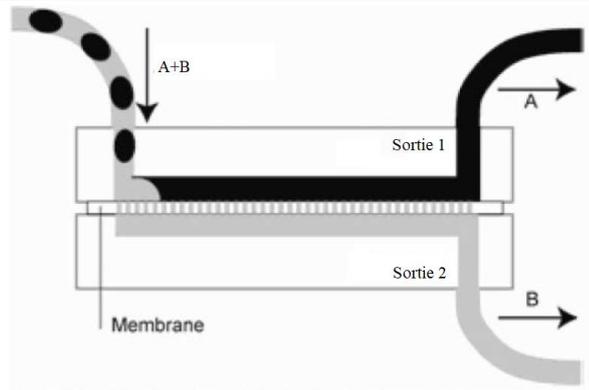
(b)

Nichols
[72]



(c)

Kralj [78]



(d)

Figure III-17 : Outils de séparation de phases pour écoulement segmenté en microsystèmes : (a) Séparation d'une phase aqueuse et d'une phase organique (*n*-butyl formate) à l'aide d'un diviseur de flux en Y doté d'une branche en acier et d'une en Téflon [74], (b) Séparation par mouillage et balance de pression par insertion d'une aiguille en acier dans un capillaire en polyéthylène [75], (c) Séparation par capillarité grâce au micro-usinage de trous micrométriques le long d'un capillaire en Téflon de diamètre interne 126 μm [72], (d) Séparation membranaire utilisant le mouillage préférentiel de la membrane en PTFE par la phase organique [78].

III-5. Conclusion

La compréhension de la formation d'un écoulement segmenté a permis :

- de choisir de former les écoulements dans les jonctions en T et en croix pour l'étude des deux systèmes chimiques ;
- d'établir une cartographie de référence des écoulements pour chacune des jonctions en fonction du nombre capillaire, et des débits imposés ;
- de définir les caractéristiques d'un écoulement segmenté, modulables par l'ajustement de la perte de charge ;
- de définir les différentes méthodes de séparation des phases en sortie de micro-canal.

Ces données seront utilisées au chapitre suivant portant sur l'hydrodynamique des deux systèmes chimiques choisis pour cette thèse.

Bibliographie

1. Collins, D.J., et al., *The Poisson distribution and beyond: methods for microfluidic droplet production and single cell encapsulation*. Lab on a chip, 2015. **15**(17): p. 3439-3459.
2. Christopher, G.F. and S.L. Anna, *Microfluidic methods for generating continuous droplet streams*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(19): p. R319-R336.
3. Song, H., D.L. Chen, and R.F. Ismagilov, *Reactions in droplets in microfluidic channels*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(44): p. 7336-7356.
4. Nguyen, N.T. and S.T. Wereley, *Fundamentals and applications of microfluidics*. Integrated Microsystems Series - Artech House, 2006.
5. Stone, H.A. and S. Kim, *Microfluidics: Basic issues, applications, and challenges*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2001. **47**(6): p. 1250-1254.
6. Anna, S.L., *Droplets and bubbles in microfluidic devices*. Annual Review of Fluid Mechanics, 2016. **48**(1): p. 285-309.
7. Nunes, J.K., et al., *Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fiber synthesis*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(11): p. 114002.
8. Cubaud, T. and T.G. Mason, *Capillary threads and viscous droplets in square microchannels*. Physics of Fluids, 2008. **20**(053302): p. 1-11.
9. Thorsen, T., et al., *Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device*. Physical Review Letters, 2001. **86**(18): p. 4163-4166.
10. van der Graaf, S., et al., *Droplet formation in a T-shaped microchannel junction: A model system for membrane emulsification*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **266**(1-3): p. 106-116.
11. De Menech, M., et al., *Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction*. Journal of Fluid Mechanics, 2008. **595**: p. 141-161.
12. Glawdel, T., C. Elbuken, and C.L. Ren, *Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. II. Modeling*. Physical Review 2012. **85**(016322): p. 1-12.
13. Garstecki, P., et al., *Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction-scaling and mechanism of break-up*. Lab on a chip, 2006. **6**(3): p. 437-446.
14. van Steijn, V., C.R. Kleijn, and M.T. Kreutzer, *Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic T-junctions*. Lab on a chip, 2010. **10**(19): p. 2513-2518.
15. Xu, J.H., et al., *Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping*. Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **5**(6): p. 711-717.
16. Liu, H. and Y. Zhang, *Droplet formation in a T-shaped microfluidic junction*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(3): p. 034906.
17. Liu, H. and Y. Zhang, *Droplet formation in microfluidic cross-junctions*. Physics of Fluids, 2011. **23**(8): p. 082101.
18. Xu, J.H., et al., *Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties*. Lab on a chip, 2006. **6**(1): p. 131-136.
19. Xu, J.H., et al., *Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2006. **52**(9): p. 3005-3010.
20. Xu, J.H., et al., *Controllable preparation of monodisperse O/W and W/O emulsions in the same microfluidic device*. American Chemical Society, 2006. **22**: p. 7243-7246.

21. Glawdel, T., C. Elbuken, and C.L. Ren, *Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. I. Experimental observations*. Physical Review 2012. **85**(016322): p. 1-9.
22. Gupta, A. and R. Kumar, *Flow regime transition at high capillary numbers in a microfluidic T-junction: Viscosity contrast and geometry effect*. Physics of Fluids, 2010. **22**(12): p. 122001.
23. Bai, L., et al., *Droplet formation in a microfluidic T-junction involving highly viscous fluid systems*. Chemical Engineering Science, 2016. **145**: p. 141-148.
24. Christopher, G.F., et al., *Experimental observations of the squeezing-to-dripping transition in T-shaped microfluidic junctions*. Physical Review 2008. **78**(3 Pt 2): p. 036317.
25. Ganan-Calvo, A.M. and J.M. Gordillo, *Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing*. Physical Review Letters, 2001. **87**(27 Pt 1): p. 274501.
26. Anna, S.L., N. Bontoux, and H.A. Stone, *Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(3): p. 364-366.
27. Garstecki, P., H.A. Stone, and G.M. Whitesides, *Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries: a route to monodisperse emulsions*. Physical Review Letters, 2005. **94**(16): p. 164501.
28. Anna, S.L. and H.C. Mayer, *Microscale tipstreaming in a microfluidic flow focusing device*. Physics of Fluids, 2006. **18**(12): p. 121512.
29. Abate, A.R., et al., *Impact of inlet channel geometry on microfluidic drop formation*. Physical Review 2009. **80**(2 Pt 2): p. 026310.
30. Abate, A.R., et al., *Valve-based flow focusing for drop formation*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(2): p. 023503.
31. Chen, Y., et al., *The dynamic mass transfer of surfactants upon droplet formation in coaxial microfluidic devices*. Chemical Engineering Science, 2015. **132**: p. 1-8.
32. van Loo, S., et al., *Droplet formation by squeezing in a microfluidic cross-junction*. Microfluidics and Nanofluidics, 2016. **20**(146): p. 1-12.
33. Chen, X., et al., *Model of droplet generation in flow focusing generators operating in the squeezing regime*. Microfluidics and Nanofluidics, 2014. **18**(5-6): p. 1341-1353.
34. Fu, T., et al., *Droplet formation and breakup dynamics in microfluidic flow-focusing devices: From dripping to jetting*. Chemical Engineering Science, 2012. **84**: p. 207-217.
35. Castro-Hernández, E., et al., *Study of the geometry in a 3D flow-focusing device*. Microfluidics and Nanofluidics, 2016. **20**(40): p. 1-8.
36. Ward, T., et al., *Microfluidic flow focusing: drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping*. Electrophoresis, 2005. **26**(19): p. 3716-3724.
37. Seo, M., et al., *Microfluidic consecutive flow-focusing droplet generators*. Soft Matter, 2007. **3**(8): p. 986-992.
38. Ghaini, A., M.N. Kashid, and D.W. Agar, *Effective interfacial area for mass transfer in the liquid-liquid slug flow capillary microreactors*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(4): p. 358-366.
39. Fairbrother, F. and A.E. Stubbs, *Study in electro-endosmosis. Part VI. The "bubble-tube" method of measurement*. Journal of Chemical Society, 1935: p. 527-529.
40. Taylor, G.I., *Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube*. Journal of Fluid Mechanics, 1961. **10**(02): p. 161-165.
41. Marchessault, R.N. and S.G. Mason, *Flow of entrapped bubbles through a capillary*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1960. **52**(1): p. 79-84.
42. Bretherton, F.P., *The motion of long bubbles in tubes*. Journal of Fluid Mechanics, 1961. **10**(2): p. 166-188.

43. Irandoust, S. and B. Anderson, *Liquid film in Taylor flow through a capillary*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. **28**: p. 1684-1688.
44. Aussillous, P. and D. Quéré, *Quick deposition of a fluid on the wall of a tube*. Physics of Fluids, 2000. **12**(10): p. 2367-2371.
45. Mac Giolla Eain, M., V. Egan, and J. Punch, *Film thickness measurements in liquid-liquid slug flow regimes*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2013. **44**: p. 515-523.
46. Beatus, T., R.H. Bar-Ziv, and T. Tlusty, *The physics of 2D microfluidic droplet ensembles*. Physics Reports, 2012. **516**(3): p. 103-145.
47. Tan, Y.C., et al., *Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting*. Lab on a chip, 2004. **4**(4): p. 292-298.
48. Hetsroni, G., S. Haber, and E. Wacholder, *The flow fields in and around a droplet moving axially within a tube*. Journal of Fluid Mechanics, 1970. **41**(4): p. 689-705.
49. Sessoms, D.A., et al., *Droplet motion in microfluidic networks: Hydrodynamic interactions and pressure-drop measurements*. Physical Review 2009. **80**(016317): p. 1-10.
50. Saffman, P.G. and G.I. Taylor, *The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a viscous liquid*. Proceedings of the Royal Society of London, 1958. **245**: p. 312-329.
51. Kopf-Sill, A.R. and G.M. Homsy, *Bubble motion in a Hele-Shaw cell*. Physics of Fluids, 1988. **31**(1): p. 18-26.
52. Nie, Z., et al., *Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids*. Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **5**(5): p. 585-594.
53. Suo, M., *Two-phase flow in capillary tubes*. 1963, Thèse du Massachusetts Institute of Technology.
54. Baroud, C.N., F. Gallaire, and R. Dangla, *Dynamics of microfluidic droplets*. Lab on a chip, 2010. **10**: p. 2032-2045.
55. Wong, H., C.J. Radke, and S. Morris, *The motion of long bubbles in polygonal capillaries. Part 2. Drag, fluid pressure and fluid flow*. Journal of Fluid Mechanics, 2006. **292**: p. 95-110.
56. Jousse, F., et al., *Compact model for multi-phase liquid-liquid flows in micro-fluidic devices*. Lab on a chip, 2005. **5**(6): p. 646-656.
57. Günther, A., et al., *Micromixing of miscible liquids in segmented gas-liquid flow*. Langmuir, 2005. **21**: p. 1547-1555.
58. Sarrazin, F., et al., *Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2006. **52**(12): p. 4061-4070.
59. Kinoshita, H., et al., *Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving droplet using confocal micro-PIV*. Lab on a chip, 2007. **7**(3): p. 338-346.
60. Hodges, S.R., O.E. Jensen, and J.M. Rallison, *The motion of a viscous drop through a cylindrical tube*. Journal of Fluid Mechanics, 2004. **501**: p. 279-301.
61. de Lozar, A., A.L. Hazel, and A. Juel, *Scaling properties of coating flows in rectangular channels*. Physical Review Letters, 2007. **99**(234501): p. 1-4.
62. Burns, J.R. and C. Ramshaw, *The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries*. Lab on a chip, 2001. **1**(1): p. 10-15.
63. Kashid, M.N., et al., *Internal circulation within the liquid slugs of a liquid-liquid slug-flow capillary microreactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**: p. 5003-5010.

64. Song, H., J.D. Tice, and R.F. Ismagilov, *A microfluidic system for controlling reaction networks in time*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003. **42**(7): p. 767-772.
65. Malsch, D., et al., *μ PIV-analysis of Taylor flow in micro channels*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **135S**: p. S166-S172.
66. Cordero, M.L., et al., *Mixing via thermocapillary generation of flow patterns inside a microfluidic drop*. *New Journal of Physics*, 2009. **11**(075033).
67. Jovanović, J., et al., *Liquid-liquid slug flow: Hydrodynamics and pressure drop*. *Chemical Engineering Science*, 2011. **66**(1): p. 42-54.
68. Kashid, M.N. and D.W. Agar, *Hydrodynamics of liquid-liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop*. *Chemical Engineering Journal*, 2007. **131**(1-3): p. 1-13.
69. Gupta, R., et al., *Hydrodynamics of liquid-liquid Taylor flow in microchannels*. *Chemical Engineering Science*, 2013. **92**: p. 180-189.
70. Fuerstman, M.J., et al., *The pressure drop along rectangular microchannels containing bubbles*. *Lab on a chip*, 2007. **7**(11): p. 1479-1489.
71. Walsh, E., et al., *Pressure drop in two phase slug/bubble flows in mini scale capillaries*. *International Journal of Multiphase Flow*, 2009. **35**(10): p. 879-884.
72. Nichols, K.P., et al., *Toward mechanistic understanding of nuclear reprocessing chemistries by quantifying lanthanide solvent extraction kinetics via microfluidics with constant interfacial area and rapid mixing*. *Journal of American Chemical Society*, 2011. **133**(39): p. 15721-15729.
73. Maruyama, T., et al., *Liquid membrane operations in a microfluidic device for selective separation of metal ions*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**: p. 4495-4500.
74. Kashid, M.N., Y.M. Harshe, and D.W. Agar, *Liquid-liquid slug flow in a capillary: an alternative to suspended drop or film contactors*. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 2007. **46**: p. 8420-8430.
75. Scheiff, F., et al., *The separation of immiscible liquid slugs within plastic microchannels using a metallic hydrophilic sidestream*. *Lab on a chip*, 2011. **11**(6): p. 1022-1029.
76. Angelescu, D.E., et al., *Microfluidic capillary separation and real-time spectroscopic analysis of specific components from multiphase mixtures*. *Analytical Chemistry*, 2010. **82**: p. 2412-2420.
77. Niu, X., et al., *Pillar-induced droplet merging in microfluidic circuits*. *Lab on a chip*, 2008. **8**(11): p. 1837-1841.
78. Kralj, J.G., H.R. Sahoo, and K.F. Jensen, *Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction*. *Lab on a chip*, 2007. **7**(2): p. 256-263.
79. Launiere, C.A. and A.V. Gelis, *High precision droplet-based microfluidic determination of Americium(III) and Lanthanide(III) solvent extraction separation kinetics*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. **55**(7): p. 2272-2276.
80. Li, Q. and P. Angeli, *Intensified Eu(III) extraction using ionic liquids in small channels*. *Chemical Engineering Science*, 2016. **143**: p. 276-286.

- Chapitre IV -

**Proposition d'un modèle empirique
hydrodynamique étendu et
détermination de l'aire interfaciale
spécifique**

IV Proposition d'un modèle empirique hydrodynamique étendu et détermination de l'aire interfaciale spécifique

L'optimisation du transfert de masse en microsystemes et, *in fine*, des rendements d'extraction liquide-liquide passe, dans un premier temps, par le contrôle fin de l'écoulement segmenté. Aussi, pour les jonctions en T et en croix choisies dans le chapitre III pour l'étude des deux systèmes chimiques considérés, après la description des conditions expérimentales, l'étude hydrodynamique a pour objectif de :

- déterminer quels régimes d'écoulement sont accessibles aux systèmes chimiques de l'étude dans chaque jonction en utilisant les cartographies de référence établies au chapitre III ;
- montrer si l'utilisation d'un écoulement segmenté est moins contraignante que celle des flux parallèles du point de vue des débits accessibles ;
- de caractériser l'écoulement segmenté obtenu pour les deux systèmes chimiques en termes de tailles de gouttes, d'espacement et de vitesse.

Une fois les écoulements caractérisés expérimentalement, la possibilité de prévoir les caractéristiques ci-dessus, nécessaires à la détermination de l'aire interfaciale spécifique, sera étudiée.

L'étude présentée ici a une valeur générale mais sera illustrée par deux systèmes chimiques détaillés dans le tableau IV-2. Plusieurs puces ont été testées, permettant de réaliser des dispersions de phase aqueuse dans une phase organique continue, et *vice versa*. Afin de comprendre d'un point de vue théorique l'impact des pressions imposées sur la phase continue et à disperser sur la génération de gouttes, une analogie entre hydrodynamique et électricité avait d'abord été envisagée, et la loi d'Ohm et le théorème de Millmann ont ainsi pu être traduites en leurs équivalents hydrodynamiques (Annexe IV). Cependant, nous avons été confrontés à un problème complexe, concernant la définition de la résistance hydraulique dans le micro-canal de sortie, dans lequel circule l'écoulement segmenté. Sans une définition précise de cette résistance, le lien entre pressions imposées et débits observés n'est pas direct. Nous

avons par conséquent décidé de ne pas exploiter cette analogie, même si l'intention nous semblait louable à l'origine, dans la continuité des travaux de Oh et al. [1].

IV-1. Matériel, réactifs et méthodes

IV-1.1. Montage expérimental

Le montage expérimental permettant la génération et l'observation de l'écoulement segmenté est présenté Figure IV-1. Deux pompes péristaltiques Mitos (Dolomite, Royaume-Uni) servent à alimenter en phases aqueuse et organique le microsysteme dans lequel est gravé la jonction souhaitée. La phase continue est portée à la pression P_c et la phase à disperser à la pression P_d , respectivement, grâce au logiciel de contrôle des écoulements Mitos Flow Control Center.

Quatre microsystemes commerciaux en verre ultra-lisse (Dolomite, Royaume-Uni), variant par la nature de la jonction (en T ou en croix³²), et par l'hydrophilie de la surface des micro-canaux de section rectangulaire (Table IV-1) ont été utilisés. Les puces hydrophiles et hydrophobes permettent respectivement de créer des dispersions de phase organique dans une phase aqueuse continue et de phase aqueuse dans une phase organique continue. Les parois des micro-canaux ont été rendus hydrophobes par le fabricant par silanisation [2]. Dans la suite, le rapport hauteur sur largeur du micro-canal d'entrée de la phase continue est noté Γ (h/w_c , généralement appelé rapport d'aspect), tandis que le rapport entre la largeur des canaux d'entrée des phases dispersée et continue est noté Λ (w_d/w_c) (Figure IV-2).

L'observation des écoulements est réalisée à l'aide d'un microscope inversé Leica DMIL LED équipé d'un objectif permettant un grossissement de facteur 40 ainsi que d'une caméra rapide Photron AX100 permettant l'enregistrement à une fréquence d'images allant de 2000 à 10 000 images par seconde, selon la vitesse des gouttes.

³² La jonction en croix sera aussi désignée comme jonction en X par la suite.

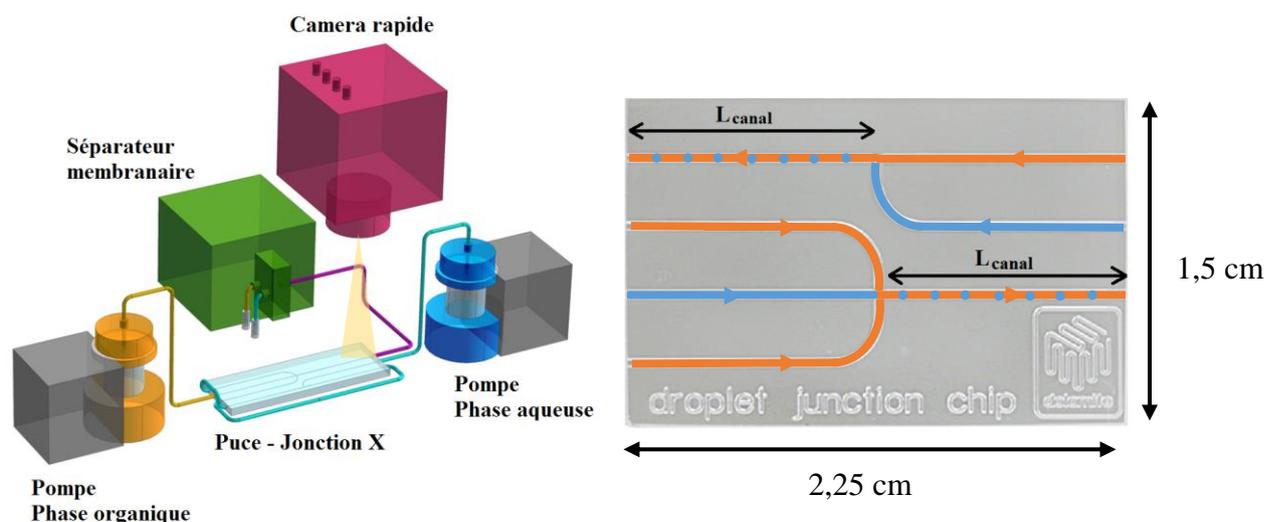


Figure IV-1 : Schéma du montage expérimental. La section du **capillaire de sortie** (en violet) et sa mouillabilité ont été choisies identiques à celles du canal de sortie de la puce, et trois valeurs de longueurs ont été testées : 10, 20, 50 cm. Les paramètres caractérisant les jonctions en T ou en X présentes sur la même puce sont récapitulés Figure IV-2.

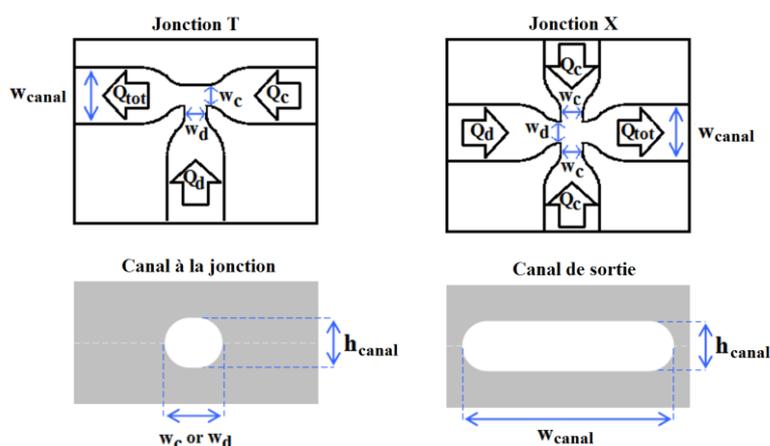


Figure IV-2 : Paramètres géométriques caractérisant les jonctions en T et en X

Le canal de sortie (dans lequel s'écoulent les gouttes de phase dispersée dans la phase continue) comprend deux sections :

- Le micro-canal de sortie de la puce, de longueur L_{canal} (Figure IV-1), de rapport d'aspect 1:3 ($h_{\text{canal}}=100 \mu\text{m}$, $w_{\text{canal}}=300 \mu\text{m}$) ;
- Le capillaire de sortie (IDEX Health & Science, Allemagne), reliant la sortie de la puce au séparateur membranaire, dont la longueur varie suivant les expériences (10, 20, 50

cm) afin de voir l'influence de celle-ci sur la perte de charge ainsi que sur la stabilisation des écoulements.

La section du capillaire de sortie (0,2 mm de diamètre interne) ainsi que ses propriétés de surface (utilisation d'un capillaire en PEEK pour le couplage avec les puces hydrophobes, et en PEEK-SIL pour les puces hydrophiles) ont été choisies de manière à ne pas perturber le flux dans le canal de sortie. Après ce capillaire de sortie, un séparateur de phases membranaire Asia FLLEX (Syrris, Royaume-Uni), dont le principe a été décrit par Kralj et al. [3] (Figure III-17(d)), a été utilisé. Par rapport aux différentes méthodes déterminées au paragraphe III-4, la séparation des phases a pu être effectuée par application d'une pression (0 à 700 mbar pour une pression totale de 9 bar) à travers la membrane, dont la valeur a dû être ajustée en fonction du rapport de volume de phases engagées. Le séparateur, de volume libre 100 μL , permet une séparation rapide des deux phases. Deux types de membranes ont été utilisés de façon à être perméable à la phase continue :

- une membrane hydrophobe en PTFE (Syrris, Royaume Uni) ayant une taille de pores de 0,22 μm ,
- une membrane hydrophile en Nylon (Syrris, Royaume Uni) ayant une taille de pores de 0,45 μm .

Tableau IV-1 : Nomenclature des puces utilisées. $\Gamma=\Lambda=1$. $w_d=100 \mu\text{m}$ et $w_c=100 \mu\text{m}$ sont respectivement les largeurs des micro-canaux d'entrée des phases dispersée et continue. $w_{\text{canal}}=300 \mu\text{m}$, $h_{\text{canal}}=100 \mu\text{m}$, $L_{\text{canal}}=1,125 \text{ cm}$ sont respectivement la largeur, la hauteur et la longueur du micro-canal de sortie de la puce.

Puce	Type de jonction	Propriétés de surface
A	T	Hydrophobe
B	X	Hydrophobe
C	T	Hydrophile
D	X	Hydrophile

Après chaque série d'expériences, les micro-canaux ont été nettoyés avec de l'isopropanol afin d'éliminer tout résidu organique, puis vidés et séchés avec de l'air comprimé.

IV-1.2. Réactifs , préparation et caractérisation des solutions

Le premier extractant, le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutyl-2-tétradécylmalonamide (DMDBDTMA) (98,8 %) provient de Pharmasynthèse SAS tandis que l'Aliquat[®] 336 a été commercialisé par Alfa Aesar. Le *n*-dodécane a été fourni par Sigma Aldrich. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées à partir d'eau distillée produite par un système de purification Milli-Q (Millipore, Bedford, MA). Le nitrate d'euporium, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_n$, l'acide nitrique HNO_3 68 % et chlorhydrique HCl Ultrex 37 % proviennent de Sigma Aldrich. La détermination, en batch à l'équilibre, des conditions optimales d'extraction a été réalisée dans une étude précédente par Hellé et al. [4] pour les deux systèmes chimiques : $\text{Eu}/\text{HNO}_3/\text{DMDBDTMA}$ et $\text{U(VI)}/\text{HCl}/\text{Aliquat}^{\text{®}} 336$. Les compositions optimales des phases aqueuse et organique sont :

- $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{DMDBDTMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane,
- $[\text{U(VI)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Aliquat}^{\text{®}} 336] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dans le *n*-dodécane.

Les valeurs des propriétés physico-chimiques des systèmes étudiés sont récapitulées dans le tableau IV-2.

Chapitre IV : Proposition d'un modèle empirique hydrodynamique étendu et détermination de l'aire interfaciale spécifique

Tableau IV-2 : Propriétés physico-chimiques des fluides, avec η_d , η_c les viscosités dynamiques des phases dispersée et continue, σ la tension interfaciale entre les deux phases, et λ le rapport des viscosités, η_d/η_c , pour un système chimique donné (Méthodes de mesures précisées en annexe II). Les systèmes chimiques caractérisés par une phase continue organique et aqueuse sont représentés, respectivement, en orange et en bleu.

Système chimique	Phase dispersée	Phase continue	η_d (mPa. s)	η_c (mPa. s)	σ (mN. m ⁻¹)	λ
1	[HNO ₃]=4 mol.L ⁻¹	[DMDBTDMA]= 1 mol.L ⁻¹ / <i>n</i> -dodécane	1,131 ± 0,001	20,27 ± 0,01	6,1 ± 0,1	0,056 ± 0,001
2	H ₂ O	<i>n</i> -dodécane	0,998 ± 0,005	1,402 ± 0,001	18,5 ± 0,1	0,712 ± 0,004
3	[HCl]= 5 mol.L ⁻¹	[Aliquat [®] 336]= 10 ⁻² mol.L ⁻¹ / <i>n</i> -dodécane	1,258 ± 0,001	1,382 ± 0,001	3,2 ± 0,1	0,910 ± 0,001
4	[Aliquat [®] 336]= 10 ⁻² mol.L ⁻¹ / <i>n</i> -dodécane	[HCl]= 5 mol.L ⁻¹	1,382 ± 0,001	1,258 ± 0,001	3,2 ± 0,1	1,099 ± 0,002
5	[DMDBTDMA]= 1 mol.L ⁻¹ / <i>n</i> -dodécane	[HNO ₃]=4 mol.L ⁻¹	20,27 ± 0,01	1,131 ± 0,001	6,1 ± 0,1	17,92 ± 0,03

Tableau IV-3 : Différence de pressions δP_d , débits et nombres capillaires caractérisant le domaine de génération de gouttes pour l'ensemble des systèmes globaux étudiés. Les systèmes globaux (A1, A2, ...) font référence à un type de puce (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2). Les systèmes globaux caractérisés par une phase continue organique et aqueuse sont représentés, respectivement, en orange et en bleu.

Système global	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C4	C5	D4	D5
δP_d (mbar)	35	10	30	20	45	35	10	55	35	115
$Q_{d,min}$ (mL.h ⁻¹)	5,8.10 ⁻³	9,4.10 ⁻²	2,8.10 ⁻²	2,1.10 ⁻²	0,17	5,3.10 ⁻²	3,9.10 ⁻²	2,4.10 ⁻²	7,9.10 ⁻²	3,3.10 ⁻²
$Q_{d,max}$ (mL.h ⁻¹)	0,17	1,1	0,51	0,43	1,1	0,54	0,18	0,12	0,58	0,24
$Ca_{d,min}$	3,8.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	7,4.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	3,9.10 ⁻³
$Ca_{d,max}$	1,1.10 ⁻³	2,1.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	2,1.10 ⁻³	7,5.10 ⁻³	2,8.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²	8,9.10 ⁻³	2,8.10 ⁻²
$Q_{c,min}$ (mL.h ⁻¹)	7,0.10 ⁻²	3,6	0,24	0,15	2,7	0,42	1,5	1,8	1,6	1,3
$Q_{c,max}$ (mL.h ⁻¹)	1,9	7,6	7,9	2,1	8,3	4,1	8,7	6,6	6,1	11
$Ca_{c,min}$	8,2.10 ⁻³	9,5.10 ⁻³	3,7.10 ⁻³	1,8.10 ⁻²	7,2.10 ⁻³	6,4.10 ⁻³	2,1.10 ⁻²	1,2.10 ⁻²	2,2.10 ⁻²	8,4.10 ⁻³
$Ca_{c,max}$	0,23	2,0.10 ⁻²	0,12	0,24	2,2.10 ⁻²	6,3.10 ⁻²	0,12	4,3.10 ⁻²	8,4.10 ⁻²	7, 3.10 ⁻²

Pour chaque type de puce, les systèmes chimiques permettant un mouillage préférentiel par la phase continue ont été utilisés. **Les systèmes globaux, faisant référence à un type de jonction (A, B, C, D - Tableau IV-1) et un système chimique (1, 2, 3, 4, 5 - Tableau IV-2) sont mentionnés dans la suite par A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5.**

IV-1.3. Détermination des domaines d'utilisation des microsystèmes

Pour chaque système global, une population de goutte monodisperse a été générée. Toutefois, la qualité de la dispersion dépend fortement du mouillage de la phase continue sur les parois du micro-canal de sortie. Les caractéristiques de chaque système chimique ont été étudiées dans le micro-système adapté, soit les systèmes globaux³³ A_i et B_i avec $i \leq 3$ et C_i et D_i avec $i \geq 4$. Avant même la détermination des régimes d'écoulement dans les puces présentées précédemment, les domaines d'utilisation en pression des systèmes biphasiques Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA et U(VI)/HCl/Aliquat[®] 336 ont été étudiés. Les limites de pression applicable sur les phases continue et à disperser afin de générer un écoulement segmenté sont illustrées Figure IV-3.

Quel que soit le type de jonction considéré (T, X), pour une pression P_c imposée sur la phase continue, une valeur minimale de pression $P_{d,min}$ doit être imposée sur la phase à disperser afin d'éviter un reflux de cette phase, et de permettre l'apparition d'un écoulement segmenté [5-8]. De même, pour une pression donnée imposée sur la phase continue, il existe une valeur maximale de pression imposée sur la phase à disperser, notée $P_{d,max}$, au-delà de laquelle des phénomènes de coalescence des gouttes et/ou un régime de jet haute pression apparaîtront. Pour une longueur de capillaire de sortie de 50 cm, la Figure IV-3 illustre les domaines d'utilisation des systèmes globaux D4 et D5.

³³ Pour l'identification des systèmes globaux (A_1, A_2, \dots), se référer aux tableaux IV-1 (types de puces) et IV-2 (systèmes chimiques).

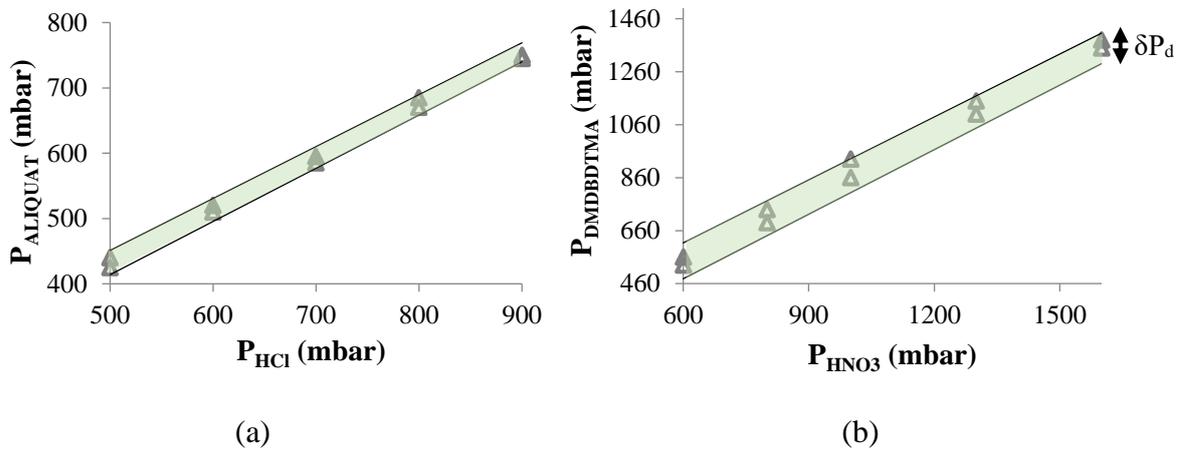


Figure IV-3 : Domaines d'utilisation des systèmes globaux (a) D4 et (b) D5, avec génération de gouttes en vert (entre les deux lignes), expériences enregistrées (Δ) pour une longueur de capillaire de sortie de 50 cm. En dessous de la limite basse, la pression au niveau de la jonction est supérieure à la pression imposée sur la phase à disperser, par conséquent un reflux est observé dans le canal de phase à disperser. Au-dessus de la limite haute, des gouttes sont généralement formées, mais leur espacement est insuffisant pour empêcher toute coalescence.

Des domaines d'utilisation similaires ont été identifiés pour les autres systèmes globaux. Chaque domaine d'utilisation est caractérisé par une différence moyenne de pression δP_d entre les deux lignes permettant de générer un écoulement segmenté. Pour un système global donné, de faibles variations de δP_d ont été remarquées en changeant la longueur de capillaire de sortie (10, 20, 50 cm). Par conséquent, seule une valeur moyenne de δP_d est définie dans le tableau IV-3.

D'un point de vue expérimental, conserver une dispersion stable pour des systèmes globaux caractérisées par $\delta P_d \leq 15$ mbar est extrêmement complexe (cas des systèmes A2 et C4). La puce à jonction en T hydrophile a été étudiée, mais n'est pas idéale pour la création de gouttes organiques, à cause d'un mouillage partiel des micro-canaux de verre par la phase dispersée. Ainsi, afin de créer une dispersion de gouttes d'huile dans une phase continue aqueuse, la puce avec jonction en croix hydrophile a été utilisée en priorité.

En règle générale, disposer d'un système global caractérisé par $\delta P_d \geq 40$ mbar est particulièrement pratique car cela permet de régler de manière particulièrement fine l'espacement entre gouttes. Un exemple est donné dans la figure IV-4 pour le système global D5, avec une longueur de capillaire de sortie de 50 cm, dont le domaine d'utilisation en pression est présenté en figure IV-3(b). La pression imposée sur la phase continue permet de moduler la vitesse des gouttes formées, tandis que celle imposée sur la phase à disperser permet de contrôler l'espacement entre gouttes.

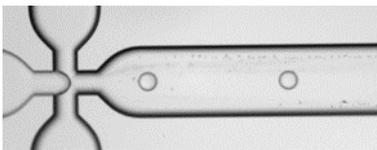
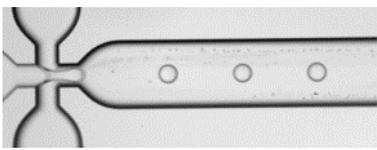
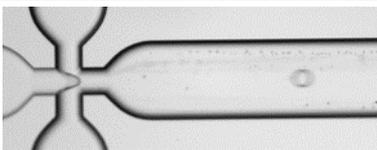
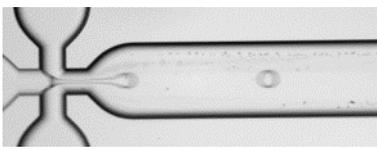
P_c (mbar)	P_d (mbar)	Q_c (mL.h ⁻¹)	Q_d (mL.h ⁻¹)	Photographie de l' écoulement segmenté	Vitesse des gouttes (cm.s ⁻¹)	Espacement (μ m)
600	530	4,0	0,08		6,0 \pm 0,1	711,0 \pm 2,1
	560	3,5	0,12		5,5 \pm 0,1	454,0 \pm 2,1
1600	1350	11,1	0,11		19,8 \pm 0,1	898,0 \pm 2,1
	1380	10,8	0,16		19,4 \pm 0,1	650,0 \pm 2,1

Figure IV-4 : Influence de la pression exercée sur les phases continue et à disperser sur la génération de gouttes en microsystèmes pour le système global D5, avec une longueur de capillaire de sortie de 50 cm.

IV-1.4. Détermination des régimes d'écoulement

Afin de comparer les résultats obtenus avec la littérature, il est important de déterminer le régime d'écoulement atteint dans le cadre de nos expériences. Les cartographies de référence établies précédemment (chapitre III) ont été utilisées.

Comme détaillé dans la section III-2.1.5, les différents régimes de génération de gouttes dans la jonction en T sont :

- Le régime de pincement ($Ca_c < 0,002$) ;
- Le régime transitoire ($0,002 < Ca_c < 0,01$) ;
- **Le régime d'égouttement ($0,01 < Ca_c < 0,1$) ;**
- Le régime de jet haute pression ($Ca_c > 0,1$).

Dans les jonctions en T, étant donné les limitations sur les débits accessibles de phase continue et à disperser (Tableau IV-3), la plupart des points expérimentaux ayant un Ca_c variant entre 0,01 et 0,1 appartiennent au régime d'égouttement (zone bleue sur la Figure IV-5). Par conséquent, les modèles de Xu et al. [9-12] et Glawdel et al. [7, 13] ont été utilisés comme modèles de comparaison.

Comme détaillé dans la section III-2.2.4, les trois principaux régimes de génération de gouttes dans la jonction en X sont :

- Le régime de pincement ($Ca_c < 0,1$ et $Ca_d < 0,002$) ;
- **Le régime d'égouttement ($Ca_c < 0,6$ et $Ca_d < 0,2$) ;**
- Le régime de jet haute pression ($Ca_c > 0,002$ et $Ca_d > 0,2$ ou $Ca_c > 0,6$).

Les points expérimentaux accessibles dans les jonctions en croix ayant un Ca_d compris entre 0,002 et 0,2 appartiennent aussi au régime d'égouttement (Figure IV-6). Les modèles de Cubaud et Mason [5], Liu et al. [14] et Chen [8] – bien que ce dernier soit plus efficace pour décrire le modèle de pincement – ont été utilisés comme outils de comparaison des populations de gouttes générées expérimentalement.

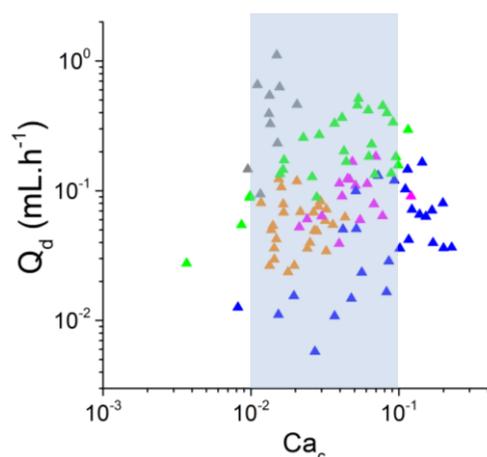


Figure IV-5 : Cartographie des écoulements en jonction en T – ▲ Couples (Ca_c, Q_d) correspondant aux expériences menées en microsystèmes pour les systèmes globaux A1, A2, A3, C4, C5, faisant référence à une jonction (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).

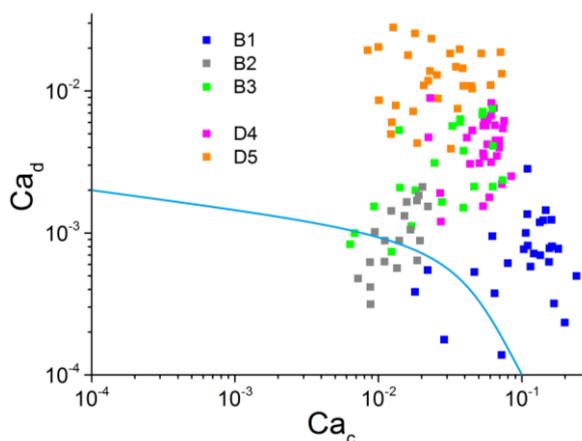


Figure IV-6 : Cartographie des écoulements en jonction en X – ■ Couples (Ca_c, Ca_d) correspondant aux expériences menées en microsystèmes pour les systèmes globaux B1, B2, B3, D4, D5, faisant référence à une jonction (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).

Pour les mêmes systèmes chimiques, Hellé et al. [4] avaient réussi à établir des flux parallèles en microsystèmes en utilisant une jonction en Y. Il est intéressant de noter qu'en flux parallèles, l'obtention de rapports de débits de phases aqueuse et organique $\frac{Q_o}{Q_a}$ de valeur élevée est complexe. En effet, Hellé et al. [4] ont montré qu'afin de centrer l'interface dans le cas de flux parallèles, la relation $\frac{Q_o}{Q_a} \approx \frac{\eta_a}{\eta_o}$ doit être respectée. Par conséquent, étant donné que les phases organiques généralement utilisées sont plus visqueuses que celles aqueuses (Tableau IV-2), il est nécessaire de conserver un débit de phase organique faible par rapport à celui de phase aqueuse, et les rendements d'extraction à l'équilibre sont alors limités (voir section V-3.1). Ce n'est pas le cas en écoulement segmenté.

Les écoulements segmentés sont donc complémentaires des écoulements parallèles. Contrairement aux écoulements parallèles, la génération de gouttes est uniquement possible

quand des instabilités de l'interface sont rencontrées, par conséquent les faibles (C4, D4, C5, D5) ou forts (A1, B1, A3, B3) rapports de débits $\frac{Q_o}{Q_a}$ sont souvent privilégiés (Figure IV-7). Un flux segmenté et laminaire est donc possible à fort rapport de débits $\frac{Q_o}{Q_a}$ pour les systèmes chimiques {[HNO₃]= 4 mol.L⁻¹/ [DMDBTDMA]=1 mol.L⁻¹ dans le *n*-dodécane} et {[HCl]= 5 mol.L⁻¹/[Aliquat[®] 336]= 10⁻² mol.L⁻¹ dans le *n*-dodécane}, pour une phase aqueuse dispersée et une phase organique continue. Pour le système chimique {[HNO₃]= 4 mol.L⁻¹/[DMDBTDMA]=1 mol.L⁻¹ dans le *n*-dodécane}, les valeurs relativement faibles obtenues pour le débit de la phase continue quand celle-ci est organique (systèmes globaux A1, B1) s'expliquent par la valeur de la viscosité de celle-ci, environ 15 fois supérieure à celle de la phase organique du système {[HCl]= 5 mol.L⁻¹/[Aliquat[®] 336]= 10⁻² mol.L⁻¹ dans le *n*-dodécane} (systèmes globaux A3, B3). En effet, plus la phase continue est visqueuse, plus la résistance hydraulique du micro-canal de sortie est élevée, ce qui empêche l'utilisation de débits trop élevés, lorsque l'utilisateur est limité par la pression maximale qu'il peut imposer sur les phases (10 bar pour nos expériences en microsystèmes).

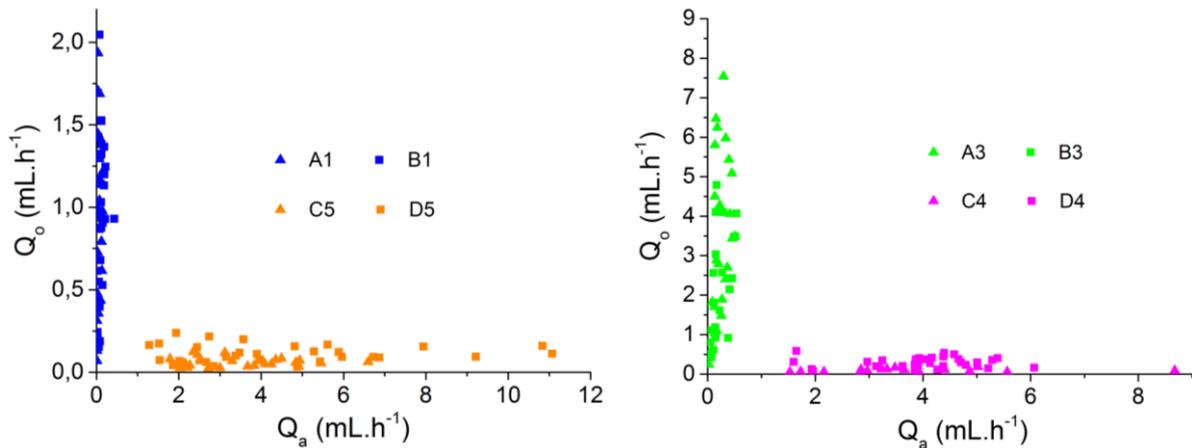


Figure IV-7 : Représentation des couples de débits utilisés en microsystèmes pour les systèmes globaux A1, B1, C5, D5 correspondant au système chimique {[HNO₃]= 4 mol.L⁻¹/ [DMDBTDMA]= 1 mol.L⁻¹ dans le *n*-dodécane} et A3, B3, C4, D4 correspondant au système chimique {[HCl]= 5 mol.L⁻¹/[Aliquat[®] 336]= 10⁻² mol.L⁻¹ dans le *n*-dodécane}

IV-2. Caractérisation d'un écoulement segmenté en régime d'égouttement et comparaison aux valeurs obtenues par des modèles empiriques de la littérature

Dans nos conditions expérimentales, quels que soient la jonction, le sens de la dispersion et le système chimique utilisé, le régime d'écoulement est celui de l'égouttement. L'objectif de cette partie est de caractériser l'écoulement segmenté obtenu pour les deux systèmes chimiques en termes de tailles de gouttes³⁴, d'espacement et de vitesse en régime d'égouttement. Une fois les écoulements caractérisés, la possibilité de prévoir ces caractéristiques sera étudiée. Ces caractéristiques sont en effet nécessaires à la détermination de l'aire interfaciale spécifique.

IV-2.1. Caractérisation d'un écoulement segmenté

Chaque population de gouttes générées en régime d'égouttement a fait l'objet d'une caractérisation complète. La taille des gouttes, l'espacement entre gouttes successives, la vitesse des gouttes, leur fréquence de génération ont été analysés. Le calcul des débits de phases continue et dispersée a aussi été réalisé, de manière à définir à chaque fois le rapport des débits, mais aussi le nombre capillaire de phase continue, intervenant régulièrement dans la définition des modèles empiriques de génération de gouttes.

IV-2.1.1. Equations générales de caractérisation des écoulements

Comme le transport des fluides est contrôlé par la pression, la valeur exacte des débits est connue *a posteriori*. Aussi, après génération de l'écoulement segmenté, les phases ont été récupérées, afin de déduire le débit en sortie de jonction, dit débit total Q_{tot} :

$$Q_{tot} = Q_c + Q_d \quad (IV-1)$$

Où Q_c et Q_d ($m^3 \cdot s^{-1}$) sont respectivement les débits des phases continue et dispersée. Les phases dispersée et continue sont collectées pendant un temps Δt et le débit total est déduit de la masse des aliquotes.

³⁴ En régime d'égouttement, des gouttes non confinées par les parois ont majoritairement été générées lors de nos expériences en jonctions en T et en X.

Le débit de la phase dispersée est quant à lui déduit de l'analyse morphométrique et vélocimétrique des gouttes générées lors des expériences :

$$Q_d = V_{\text{goutte}} \cdot f \quad (\text{IV-2})$$

Où f (en Hz) est la fréquence de génération des gouttes, obtenue par analyse des séquences de génération de gouttes grâce à l'utilisation de la caméra rapide, et V_{goutte} le volume des gouttes créées. A tout couple de pressions (P_c, P_d) imposé sur les phases continue et dispersée, un couple de débits (Q_c, Q_d) est associé.

Le volume des gouttes V_{goutte} ainsi que leur surface S_{goutte} sont déduits du diamètre des gouttes obtenus par analyse des images enregistrées. Une forme sphérique de la goutte est supposée lorsque celle-ci n'est pas contrainte par les parois du micro-canal de sortie, et une forme discoïdale est supposée dans le cas contraire, lorsque le diamètre d'une goutte non déformée est supérieur à la hauteur du micro-canal de sortie [15] :

$$V_{\text{goutte}} = \begin{cases} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 & \text{si } d < h_{\text{canal}} \\ \frac{\pi}{12} (3 \cdot d^2 \cdot h_{\text{canal}} - h_{\text{canal}}^3) & \text{si } h_{\text{canal}} < d < w_{\text{canal}} \end{cases} \quad (\text{IV-3})$$

et

$$S_{\text{goutte}} = \begin{cases} 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 & \text{si } d < h_{\text{canal}} \\ \pi \cdot d \cdot h_{\text{canal}} & \text{si } h_{\text{canal}} < d < w_{\text{canal}} \end{cases} \quad (\text{IV-4})$$

Dans ces équations, la seule inconnue est donc le diamètre des gouttes générées. L'acquisition de celui-ci est réalisée par analyse morphométrique et vélocimétrique des gouttes.

IV-2.1.2. Analyse des gouttes par vélocimétrie et morphométrie

Pour tous les couples de pression appartenant au domaine de fonctionnement du montage, une population monodisperse de gouttes est générée. Après enregistrement d'une séquence d'écoulement sous format TIFF, la séquence est ouverte sous Photron Fastcam Viewer (logiciel d'acquisition de la caméra rapide) puis ré-enregistrée sous format AVI pour analyse des gouttes par morphométrie et vélocimétrie.

A notre connaissance, deux principaux logiciels d'analyse vélocimétrique et morphométrique de gouttes existent ³⁵:

- Le logiciel « Automated Droplet Measurement » (ADM) par Chong et al. [16] ;
- Le logiciel « Droplet Morphometry and Velocimetry » (DMV) par Basu et al. [17].

Le logiciel ADM, envisagé dans un premier temps pour sa rapidité d'analyse, en comparaison du logiciel DMV, n'a finalement pas été retenu à cause de certains défauts intrinsèques : interface plus complexe, manque d'outils de traitement ultérieur des images (Outil de mesure de distance, possibilité d'affiner l'identification des gouttes). Dans ce travail, le logiciel DMV a donc été choisi, et son utilisation est détaillée ici.

Une image de fond est réalisée en moyennant les teintes de gris de toutes les images de la séquence, puis cette image est soustraite à l'ensemble des images de la séquence. Ce processus permet l'identification simple de toutes les gouttes générées lors de la séquence (Figure IV-8), ainsi que l'acquisition de leurs caractéristiques principales (Figure IV-9), i.e. leur diamètre, leur vitesse, ainsi que l'espacement entre gouttes consécutives.

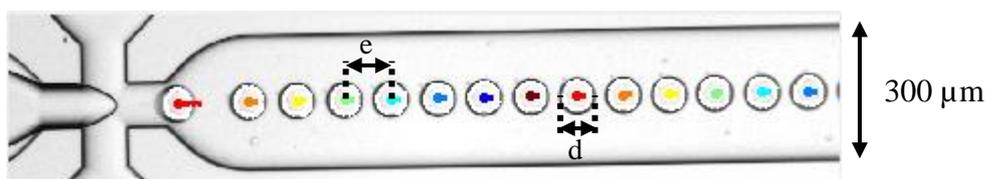


Figure IV-8 : Identification par le logiciel DMV de gouttes de phase aqueuse de $[\text{HNO}_3]=4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une phase organique de $[\text{DMDBTDMA}]=1 \text{ mol.L}^{-1}/n\text{-dodécane}$, créées dans une jonction en croix, pour $Q_c=0,90 \text{ mL.h}^{-1}$, $Q_d=0,15 \text{ mL.h}^{-1}$.

³⁵ En accès libre.

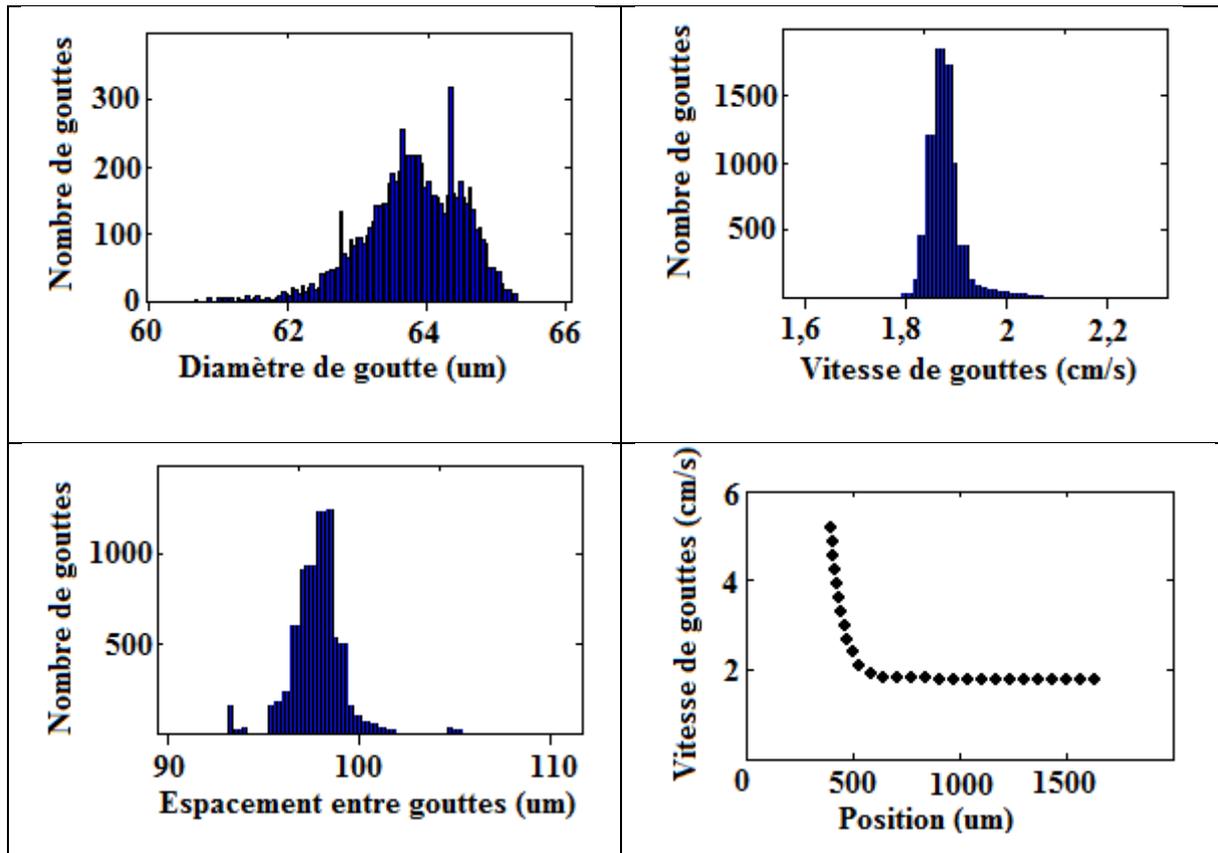


Figure IV-9 : Analyse des caractéristiques principales de gouttes de phase aqueuse de $[\text{HNO}_3]=4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une phase organique de $[\text{DMDBDTMA}]=1 \text{ mol.L}^{-1}/n\text{-dodécane}$, créées dans une jonction en croix, pour $Q_c=0,90 \text{ mL.h}^{-1}$, $Q_d=0,15 \text{ mL.h}^{-1}$.

Dans la suite de ce travail, la valeur moyenne de chacune des caractéristiques principales a été intégrée dans nos modèles. Ainsi, sur l'exemple donné ci-dessus, une valeur moyenne de diamètre de goutte de $(63,8 \pm 2,1) \mu\text{m}$ a été retenue.

IV-2.2. Adéquation des modèles empiriques de la littérature avec les résultats expérimentaux

Les différents modèles du régime d'égouttement utilisés comme outils de comparaison sont détaillés dans le chapitre III. Pour la jonction en T, les modèles de Xu [9-12] et Glawdel [7, 13] ont été étudiés, tandis que les modèles de Cubaud et Mason [5], Liu et al. [14], Fu et al. [18] et Chen [8] ont été utilisés pour les jonctions en croix. L'expression proposée dans le cadre de chaque modèle empirique est récapitulée dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Expressions proposées dans le cadre des modèles empiriques du régime d'égouttement utilisés pour la comparaison avec les résultats expérimentaux

Auteurs	Conditions expérimentales	Expression	Equation
Glawdel et al. [7, 13] - Expériences	Jonction en T $0,3 < \Gamma < 0,6$ $0,34 < \Lambda < 1$ $0,12 < \lambda < 1,7$ $0,001 \leq Ca_c < 0,008$	$\frac{V_{goutte}}{hw_c^2} = \alpha_{retard} + \alpha_{remplissage} + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$	(IV-5)
Xu et al. [9-12] - Expériences	Jonction en T $0,01 < Ca_c < 0,75$ Comparaisons multiples avec la littérature	$\frac{d}{h} = Ca_c \cdot \left(\frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{\pi w_c}{h Ca_c^2}}}{0,5\pi} \right)$	(IV-6)
Chen et al. [8] - Expériences	Jonction en T $0,41 < \Gamma < 0,66$, $\Lambda = 1$ $0,1 < \lambda < 4,4$ $0,001 \leq Ca_c < 0,006$	$\frac{V_{goutte}}{hw_c^2} = \alpha_{remplissage} + \beta \Phi$	(IV-7)
Liu et Zhang [14] - Simulation	Jonction en X $\Gamma = \Lambda = 1$ $\lambda = 0,3; 0,6$ $\sigma = 0,06 \text{ N.m}^{-1}$	$\frac{d}{w_c} = (0,347 + 0,253 \frac{Q_d}{Q_c}) Ca_c^{-0,245}$	(IV-8)
Cubaud et Mason [5] - Expériences	Jonction en X $\Gamma = \Lambda = 1$, $h = 100 \mu\text{m}$ $50 < \eta_d < 1214 \text{ mPa.s}^{-1}$ $0,82 < \eta_c < 50 \text{ mPa.s}^{-1}$ $1,5 < \sigma < 30,4 \text{ mN.m}^{-1}$ $\lambda < 1/22$	$\frac{d}{h} < 2,5$ $\frac{d}{w_c} = 0,5 \cdot (1 + \frac{Q_d}{Q_c})^{0,17} Ca_c^{-0,17}$	(IV-9)
		$\frac{d}{h} > 2,5$ $\frac{d}{w_c} = 2,2 \cdot 10^{-4} (1 + \frac{Q_d}{Q_c}) Ca_c^{-1}$	(IV-10)
Fu et al. [18] - Expériences	Jonction en X $\Gamma = \Lambda = 1$ $h = 400; 600 \mu\text{m}$ $\eta_d = 0,9; 2,3; 10,2 \text{ mPa.s}^{-1}$ $\eta_c = 11; 103 \text{ mPa.s}^{-1}$ $4,2 < \sigma < 11,8 \text{ mN.m}^{-1}$	$\frac{d}{h} < 2,35$ $\frac{d}{w_c} = 0,72 \cdot (\frac{Q_d}{Q_c})^{0,14} Ca_c^{-0,19}$	(IV-11)
		$\frac{d}{h} > 2,35$ $\frac{d}{w_c} = 0,3 \cdot (\frac{Q_d}{Q_c})^{0,23} Ca_c^{-0,42}$	(IV-12)

Le diamètres des gouttes, leur fréquence de génération, l'espacement entre gouttes successives, et leur vitesse ont été mesurés pour les dix systèmes globaux décrits dans les tableaux IV-1 et IV-2.

L'écart des valeurs obtenues pour le diamètre des gouttes par ces modèles ou expérimentalement a été évalué en traçant la déviation relative en fonction du rapport des débits et du nombre capillaire de la phase continue :

$$\text{Déviation (\%)} = 100 \cdot \frac{(d/w_c)_{\text{exp}} - (d/w_c)_{\text{th}}}{(d/w_c)_{\text{th}}} \quad (\text{IV-13})$$

Les figures IV-10, IV-11, et IV-12 représentent l'erreur relative obtenue par les modèles donnant les valeurs les plus proches de nos valeurs expérimentales, à savoir respectivement celui de Liu et Zhang [14], celui de Cubaud et Mason [5], et celui de Fu et al. [18], décrits dans le tableau IV-4. L'erreur relative sur les modèles de Glawdel, Xu et Chen n'est pas tracée car toujours supérieure à 10%³⁶.

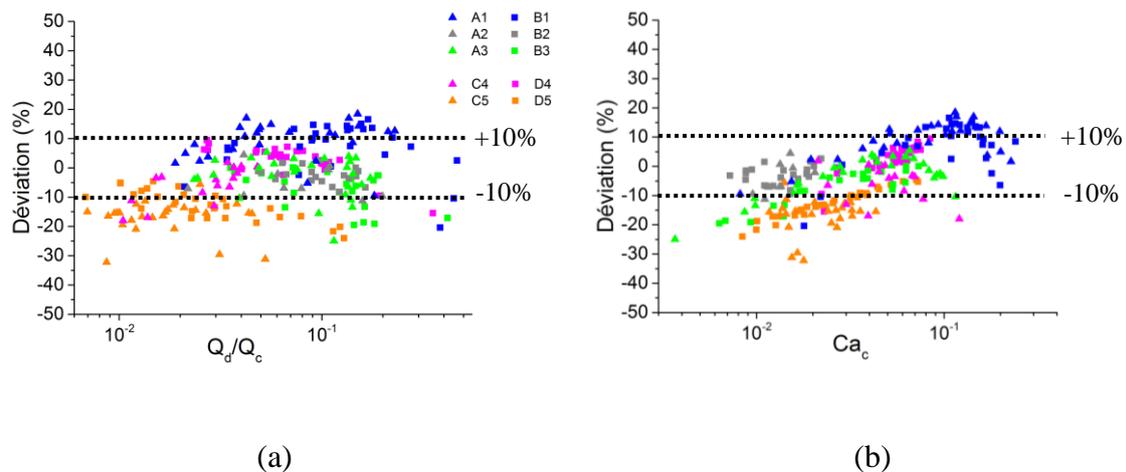


Figure IV-10 : Erreur relative entre le modèle de Liu et Zhang [14] et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).

³⁶ Les modèles de Glawdel et Chen étant particulièrement adaptés aux régimes transitoire et de pincement, le fait qu'ils ne soient ici pas représentatifs de nos expériences est logique. Le modèle de Xu, quant à lui, défini comme étant efficace pour décrire la génération de gouttes en régime d'égouttement, ne semble pas être adapté à ce régime mais plus au régime transitoire (Figure IV-14), comme le modèle de Glawdel.

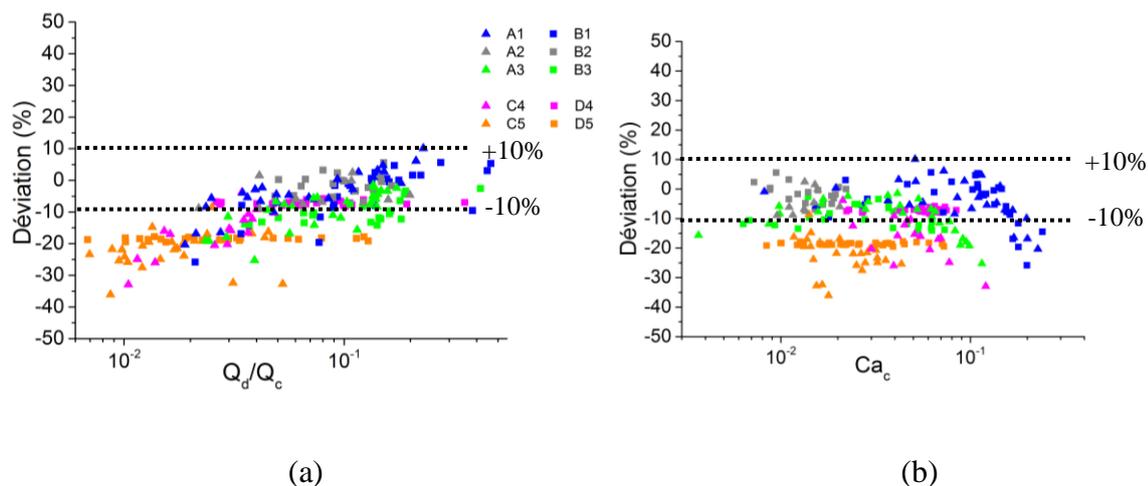


Figure IV-11 : Erreur relative entre le modèle de Cubaud et Mason [5] et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).

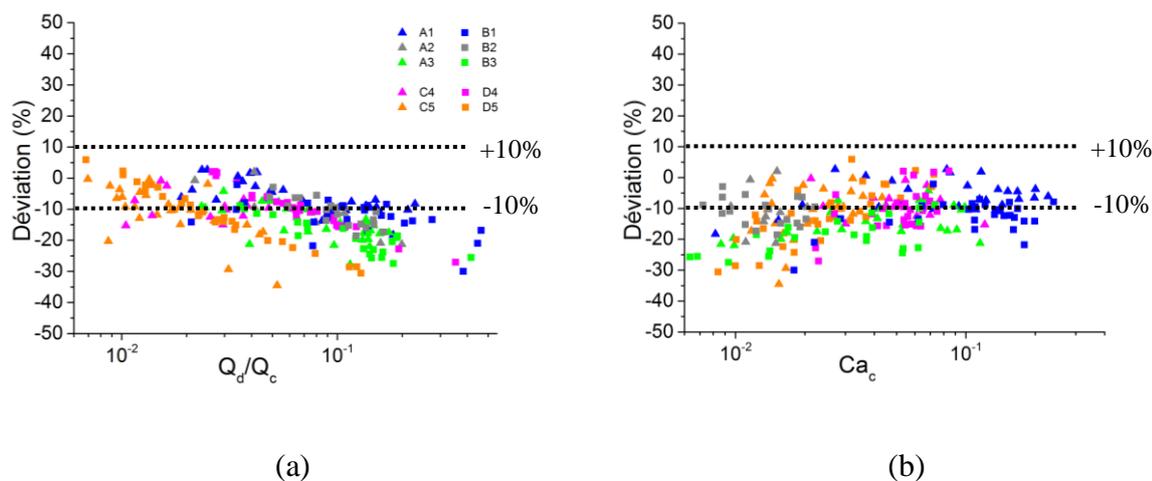


Figure IV-12 : Erreur relative entre le modèle de Fu et al. [18] et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).

Comme l'on pouvait s'y attendre, le modèle de Cubaud et Mason simule particulièrement bien les résultats correspondant aux systèmes chimiques avec un faible rapport de viscosités (systèmes chimiques 1, 2) tandis celui de Liu et Zhang est précis pour décrire les systèmes

chimiques ayant des viscosités voisines pour les deux phases (systèmes chimiques 2, 3, 4). Toutefois, aucun des deux modèles ne semble adéquat pour décrire la génération de gouttes lorsque la phase dispersée a une viscosité très supérieure à celle de la phase continue (système chimique 5). Pour ce système chimique, le modèle de Fu et al. est le plus réaliste.

Par ailleurs, on observe que l'erreur relative dépend linéairement du rapport des débits pour les modèles de Cubaud et Fu et al., tandis qu'elle varie avec le nombre capillaire de la phase continue pour le modèle de Liu et Zhang. Les coefficients associés à ces paramètres dans les modèles décrits dans le tableau IV-4 ne semblent donc pas optimaux.

IV-3. Définition d'un modèle empirique étendu et utilisation comme outil prédictif

Il est apparu nécessaire de développer un nouveau modèle prenant en compte plus précisément l'influence du rapport des débits ainsi que celle du nombre capillaire de la phase continue pour la génération des gouttes en régime d'égouttement. Un nouveau modèle empirique étendu aux jonctions en T et en X a donc été développé, pour $\Gamma=\Lambda=1$, et $0,056<\lambda<17,92$.

IV-3.1. Proposition d'un nouveau modèle empirique étendu aux jonctions en T et en X en régime d'égouttement

En régime d'égouttement, le rapport des débits ainsi que le nombre capillaire de la phase continue ont une influence sur la génération de gouttes. Aussi, le modèle nouvellement proposé reprend une forme classique dans son expression :

$$\frac{d}{w_c} = \chi_1 \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{\chi_2} Ca_c^{\chi_3} \quad (\text{IV-14})$$

Afin d'estimer les coefficients χ_1 , χ_2 , et χ_3 , l'expression IV-14 est ajustée avec OriginLab[®], en excluant les systèmes globaux C4 et D4, utilisés ultérieurement comme systèmes de validation du modèle. Les valeurs des coefficients d'ajustement sont données dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Valeur des paramètres d'ajustement du modèle IV-14, avec $\Gamma=\Lambda=1$, $0,056<\lambda<17,92$ pour les expériences associées aux systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C5, D5, réalisées avec des jonctions en T et en X, $R^2=0,88$.

Coefficients d'ajustement	χ_1	χ_2	χ_3
Valeur	0,605	0,085	-0,158
Erreur standard	0,015	0,005	0,005

La valeur du coefficient χ_3 , montrant l'influence du nombre capillaire de la phase continue sur la génération des gouttes, est très proche de celle décrite par Cubaud et Mason [5] (eqn IV-9 - $\chi_3=-0,17$) et Fu et al. [18] (eqn IV-11 - $\chi_3=-0,19$).

En revanche, l'influence du rapport des débits est moindre dans le cadre de nos expériences que celle généralement observée dans la littérature. Il est probable que cela soit dû à l'expansion du micro-canal de sortie après la jonction, qui empêche une montée en pression trop importante, même pour des gouttes ayant un diamètre proche du diamètre du micro-canal au niveau de la jonction (voir Figure IV-8). Le rapport des débits a un impact mineur sur la taille des gouttes générées en microsystèmes, dans le cadre de nos expériences.

Par conséquent, en régime d'égouttement, lorsqu'un utilisateur cherche à créer une dispersion donnée, il est nécessaire :

- premièrement, de choisir le diamètre voulu pour les gouttes en ajustant le nombre capillaire de la phase continue (ou le débit de la phase continue pour un système global donné) ;
- puis d'ajuster le rapport des débits afin d'atteindre la fréquence de génération ou l'espacement voulus.

Enfin, nous nous attendions à ce que le rapport des viscosités ait une influence sur la génération de gouttes [19]. Toutefois, il semble que cet effet, prédominant dans le régime de pincement, le soit moins dans le régime d'égouttement, car la valeur maximale du rapport des débits testés

est de $0,3^{37}$. Par conséquent, les forces visqueuses de la phase à disperser restent relativement faibles, et cela même pour un rapport de viscosités élevé (17,92).

IV-3.2. Validation du modèle empirique étendu

Les systèmes globaux C4 et D4 ($\lambda=1,099$) ont été utilisés comme outils de validation du modèle étendu.

Figure IV-13, on observe que le modèle est parfaitement adapté à la description des écoulements en régime d'égouttement pour ces systèmes. **Il permet de prédire le diamètre des gouttes générées en régime d'égouttement, en jonction en T comme en jonction en X**, avec une erreur inférieure à 10 %. Il est possible qu'en régime d'égouttement, lorsque l'effet du nombre capillaire est prédominant sur le rapport des débits, seule la force globale exercée sur la phase à disperser soit à considérer³⁸, et non pas la façon dont celle-ci est exercée ce qui explique que le modèle soit valable dans les jonctions en T ou en X³⁹.

Les modèles de Liu et Zhang [14] et Cubaud et Mason [5] prédisent aussi de façon précise les résultats expérimentaux obtenus (erreur inférieure à 10 %). Les modèles de Fu [18] et Chen [8] – bien que ce dernier ait été développé principalement pour le régime de pincement – surestiment légèrement les diamètres de goutte (erreur inférieure à 20 %). Enfin les modèles de Glawdel [7, 13] et Xu [9-12] sont cohérents entre eux mais semblent correspondre à un mode de génération différent de celui étudié dans cette étude, probablement le régime de pincement. Ce résultat était attendu pour Glawdel et al. puisque le modèle était défini principalement pour le régime transitoire entre pincement et égouttement, pour $0,001 \leq Ca_c \leq 0,008$, mais est plus surprenant pour le modèle de Xu et al. puisque ce dernier était défini pour $0,01 \leq Ca_c \leq 0,75$ (Tableau IV-4), ce qui correspond approximativement aux valeurs de Ca_c de nos expériences.

³⁷ Dans le cadre de cette étude, seuls des rapports de débits relativement faibles ($< 0,3$) ont été testés, pour éviter tout risque de coalescence des gouttes (voir Figure IV-15).

³⁸ Une telle hypothèse aurait un impact significatif sur la compréhension actuelle de la génération des gouttes en régime d'égouttement. Des travaux additionnels seront nécessaires pour confirmer à coup sûr celle-ci.

³⁹ La dénomination de modèle étendu fait référence à sa validité dans les deux jonctions (contrairement aux modèles de la littérature) ainsi qu'à la gamme de rapport de viscosités étudiée.

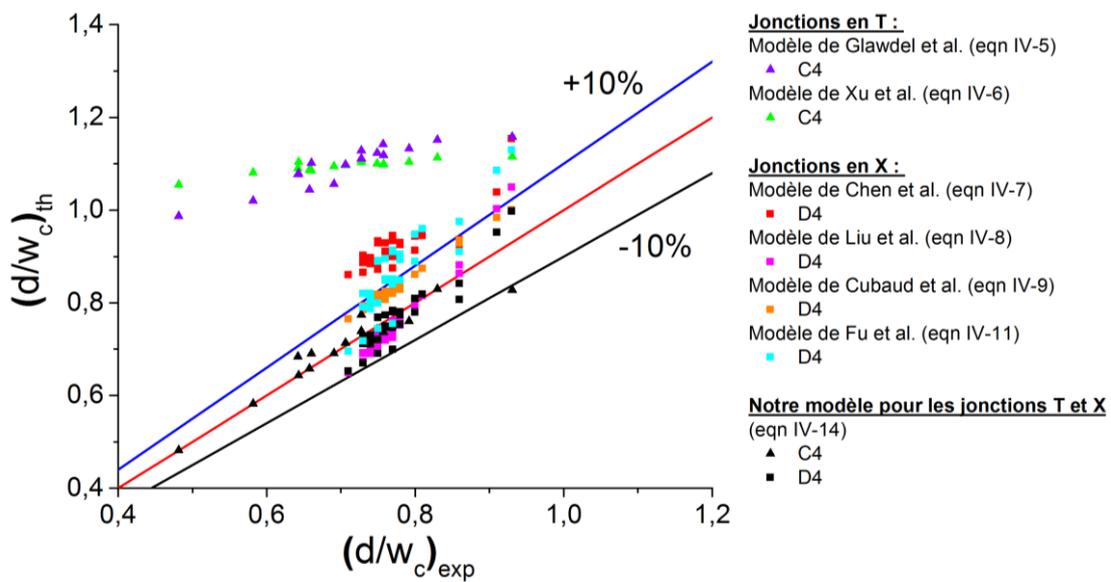


Figure IV-13 : Comparaison des diamètres normalisés des gouttes générées en régime d'égouttement pour les systèmes globaux C4 et D4, validation du modèle étendu.

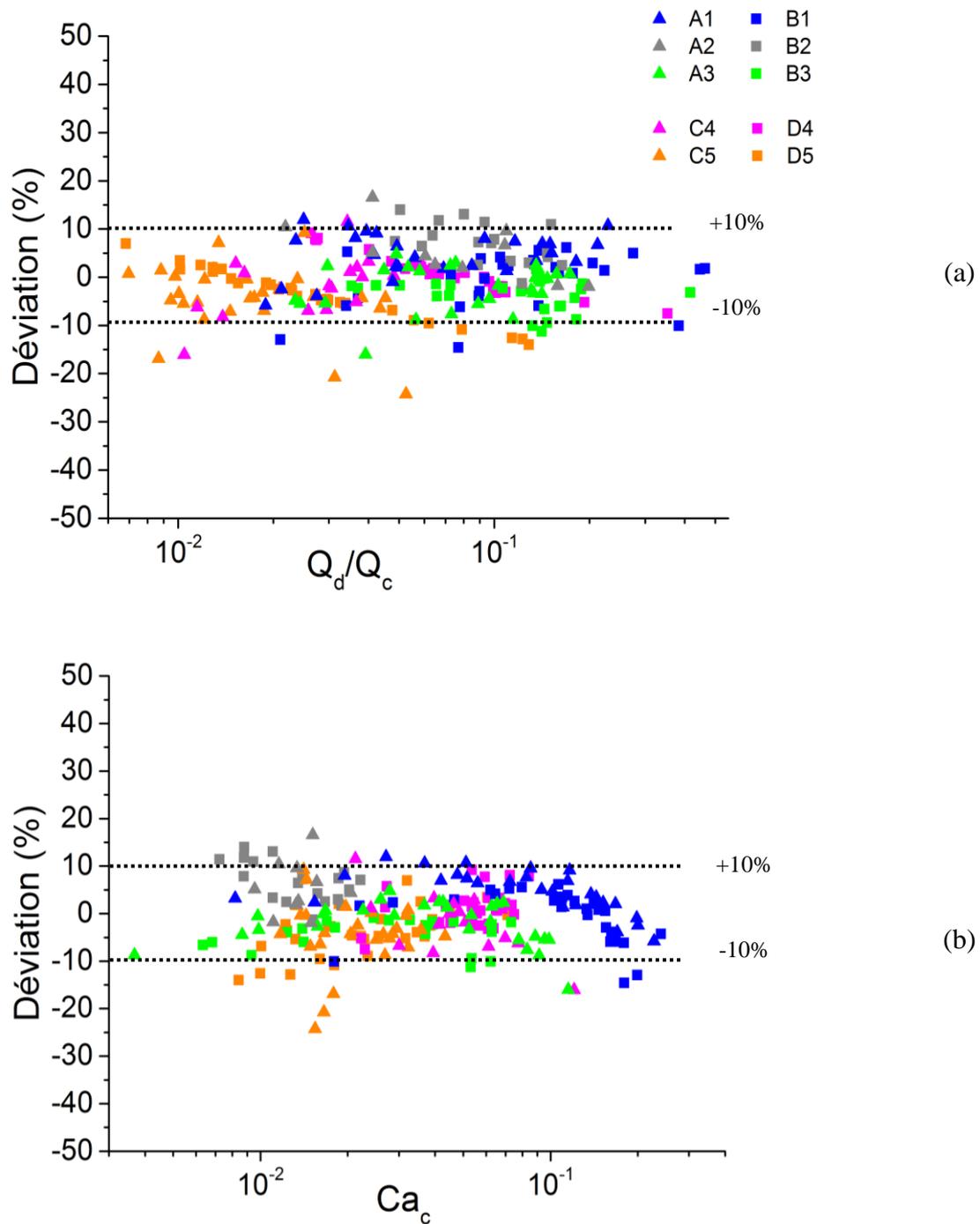
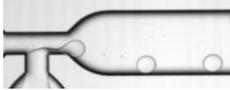
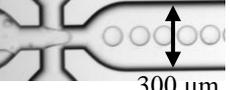


Figure IV-14 : Erreur relative entre notre modèle étendu et les résultats expérimentaux, en fonction (a) du rapport des débits et (b) du nombre capillaire de la phase continue, pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5, se référant à une puce donnée (Tableau IV-1) et un système chimique donné (Tableau IV-2).

Une fois le modèle étendu validé pour les systèmes globaux C4 et D4, la déviation entre les valeurs prédites par ce modèle et l'ensemble des valeurs expérimentales a été étudiée (Figure IV-14). **En régime d'égouttement, le modèle étendu (eqn IV-14) permet la prédiction du diamètre des gouttes générées, sans distinction du type de jonction utilisé, avec une erreur inférieure à 10%. Ainsi, il est possible que seule la somme des forces exercées sur la phase dispersée influe sur la génération des gouttes et non la manière dont celles-ci sont exercées (en jonction en T ou en X). Ce modèle est valide pour les deux types jonctions avec $\Gamma=\Lambda=1$ et pour une gamme assez large de rapports de viscosités ($0,056 < \lambda < 17,92$).** Dans le tableau IV-6, plusieurs exemples de génération de gouttes sont présentés, associés à l'erreur relative faite en utilisant l'équation IV-14 comme outil de prédiction pour le diamètre des gouttes. Bien que le modèle étendu indique la formation d'un écoulement segmenté équivalent dans les deux types de jonctions pour un même rapport de débits et un même nombre capillaire de la phase continue, les gammes de rapports de débits et de nombres capillaires accessibles sont plus étendues dans le cas de la jonction en croix.

Tableau IV-6 : Exemples de populations de gouttes générées en régime d'égouttement pour les systèmes globaux C4 et D4, comparaison entre résultats expérimentaux et diamètre de goutte théorique issu du modèle étendu (eqn IV-14).

Systèmes globaux	$(Q_c, Q_d) \text{ (mL. h}^{-1}\text{)}^2$	Photographie	Diamètre moyen de goutte (μm)	Diamètre de goutte théorique (μm)	$\frac{\Delta r}{r} \text{ (%)}$
C4	(3,23, 0,12)		$74,9 \pm 2,1$	74,2	0,9
C4	(1,73, 0,06)		$83,0 \pm 2,1$	81,3	2,0
D4	(3,25, 0,35)		$80,0 \pm 2,1$	80,9	1,1
D4	(1,65, 0,58)		$93,0 \pm 2,1$	99,7	7,2

IV-3.3. Utilisation du modèle empirique étendu comme outil prédictif

Au-delà de la prédiction du diamètre des gouttes générées, le modèle étendu (eqn IV-14) permet la prédiction d'autres caractéristiques de l'écoulement segmenté en régime d'égouttement, ainsi que des domaines d'utilisation des deux types de jonctions pour les systèmes chimiques étudiés. Ainsi, la détermination de l'aire interfaciale spécifique est rendue possible.

IV-3.3.1. Aide à la détermination des domaines de formation de gouttes

En combinant les équations IV-3 sur le calcul du volume de la goutte en fonction du diamètre de celle-ci et IV-14 décrivant l'évolution du diamètre normalisé de la goutte en fonction du rapport des débits et du nombre capillaire de la phase continue, il est possible de déterminer l'évolution du volume des gouttes en fonction de ces deux paramètres. De même, l'évolution de la surface de la goutte peut être déterminée en combinant les équations IV-4 et IV-14⁴⁰.

Dans le cas de gouttes non confinées par les parois du micro-canal ($d < 100 \mu\text{m}$ – ce qui est le cas majoritaire dans nos expériences), l'expression de Sessoms et al. [20] peut être utilisée pour décrire la vitesse des gouttes :

$$U_{\text{goutte}} = \bar{\beta} \cdot \frac{(Q_c + Q_d)}{h_{\text{canal}} w_{\text{canal}}} \quad (\text{IV-15})$$

Avec $\bar{\beta}$ un paramètre dépendant de la géométrie du micro-canal de sortie et du rapport des viscosités dont la valeur est comprise entre 1 et 2. Ce coefficient a été évalué égal à 1,8 pour le système chimique $\text{HNO}_3/\text{DMDBTDMA}$ et à 1,5 pour le système $\text{HCl}/\text{Aliquat}^{\text{®}} 336$. Afin de simplifier la discussion, nous avons choisi de prendre la valeur de 1,5 pour les deux systèmes chimiques. Par conséquent, l'espacement entre gouttes successives est donné par :

$$e = \frac{U_{\text{goutte}}}{f} = \frac{1,5(Q_c + Q_d)}{h_{\text{canal}} w_{\text{canal}} f} \quad (\text{IV-16})$$

En combinant les équations IV-2 et IV-16, l'espacement peut être exprimé en fonction du rapport des débits et du volume des gouttes :

$$e = 1,5 \frac{V_{\text{goutte}}}{h_{\text{canal}} w_{\text{canal}}} \left(1 + \frac{1}{\Phi} \right) \quad (\text{IV-17})$$

⁴⁰ Ces calculs ne sont pas détaillés ici pour ne pas surcharger la discussion (le détail des calculs est précisé en annexe V).

Cette expression permet de prédire assez précisément le risque de coalescence dans le micro-canal, pour $e=d$ (Figure IV-8), en combinant les équations IV-14 et IV-17. En faisant l'hypothèse de gouttes sphériques :

$$e=d \text{ si et seulement si } Ca_c = \left(\frac{1}{\chi_1 \cdot \phi^{\chi_2}} \sqrt{\frac{4 w_{\text{canal}}}{\pi} \frac{\phi}{w_c} \frac{1}{1+\phi}} \right)^{1/\chi_3} \quad (\text{IV-18})$$

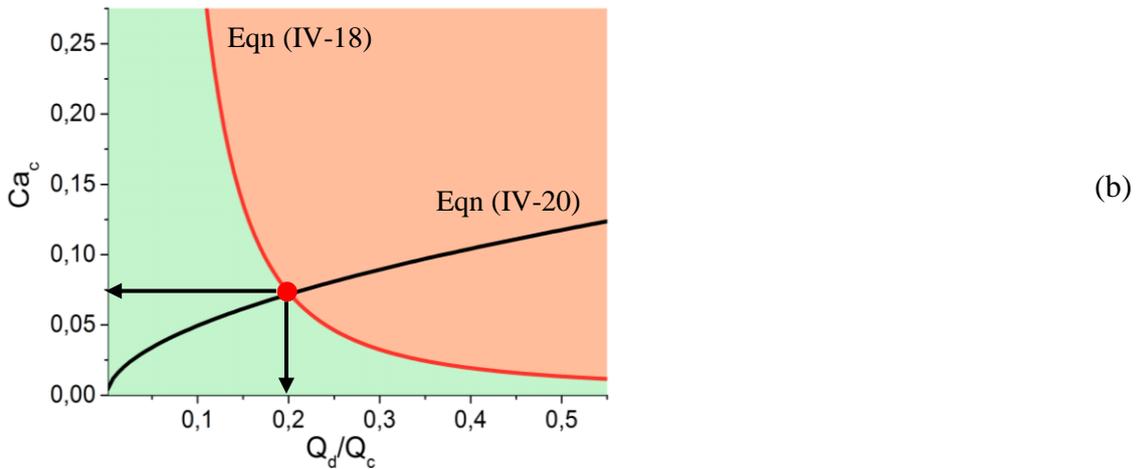
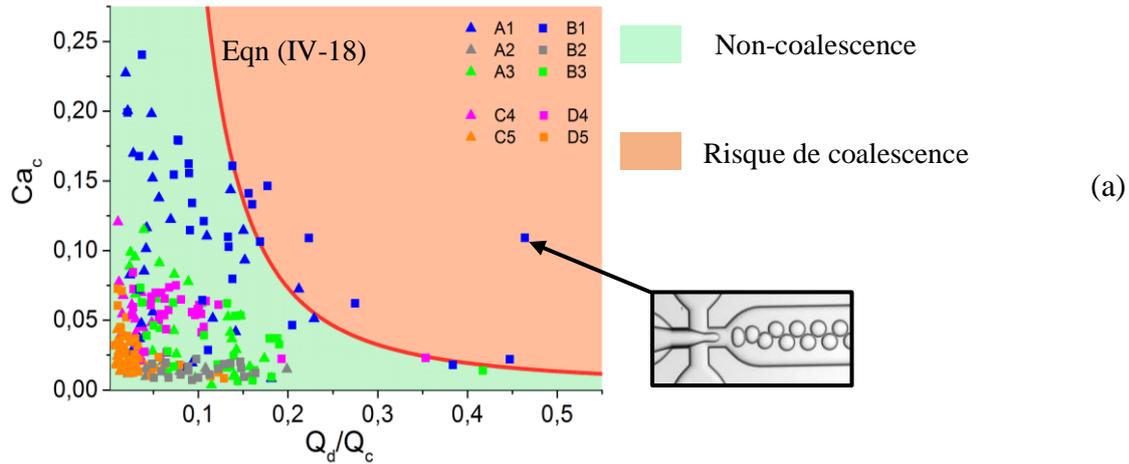


Figure IV-15 : (a) Prédiction mathématique des rapports de débits et nombres capillaires accessibles pour les systèmes globaux A1, A2, A3, B1, B2, B3, C4, C5, D4, D5 ; la surface verte correspond au domaine où la coalescence est impossible, tandis que la surface orange représente les couples où la coalescence des gouttes est probable. (b) Méthodologie pour la détermination d'une contrainte de flux pour un diamètre voulu de gouttes. La courbe rouge suit l'équation IV-18 tandis que la courbe noire correspond à l'équation IV-20. Les flèches indiquent les valeurs maximales pour le rapport des débits et le nombre capillaire de la phase continue, permettant de respecter les équations IV-18 et IV-20, avec $(d/w_c)_{\text{visé}} = 0,8$

Le calcul de l'espacement permet de prédire la coalescence des gouttes (eqn IV-18), et par conséquent les couples (Φ, Ca_c) accessibles dans le but d'éviter toute coalescence, dans le régime d'égouttement, pour les jonctions utilisées. Sur la Figure IV-15(a), les couples expérimentaux (Φ, Ca_c) sont tracés, pour les dix systèmes globaux testés. Comme prévu, les couples correspondant à des populations de gouttes d'espacement supérieur au diamètre des gouttes se situent dans le domaine de non-coalescence. Avec seulement quelques exceptions concernant le système global B1 (Figure IV-15(a)), pour lequel des rapports de débits et nombres capillaires assez élevés ont été expérimentés en micro-systèmes, les rapports de débits et nombres capillaires maximaux répertoriés dans le tableau IV-3 appartiennent au domaine de non-coalescence. Dans nos expériences, cette non-coalescence était particulièrement recherchée, et imposée en maintenant strictement $e > d$.

IV-3.3.2. Maximisation de l'aire interfaciale spécifique

L'aire interfaciale spécifique, permettant l'augmentation physique de l'aire allouée à la réaction chimique en extraction liquide-liquide, est définie par le rapport entre la surface d'une goutte et le volume d'une cellule unitaire de fluide dans le micro-canal de sortie :

$$S_{int,spec} = \frac{S_{goutte}}{h_{canal} W_{canal} e} \quad (IV-19)$$

L'équation IV-19 a permis de tracer la figure IV-16, grâce à :

- la définition du domaine de couples $(\frac{Q_d}{Q_c}, Ca_c)$ accessibles en régime d'égouttement (eqn IV-18) ;
- l'estimation de l'évolution de l'espacement entre gouttes (eqn IV-17) et du diamètre des gouttes (eqn IV-14) en fonction du rapport des débits et du nombre capillaire de la phase continue ;
- au calcul du volume (eqn IV-3) et de la surface (eqn IV-4) des gouttes en fonction de leur diamètre.

En utilisant cette figure, il est possible d'optimiser l'aire interfaciale spécifique, pour une géométrie donnée de micro-canal. Dans notre cas, il convient de minimiser le nombre capillaire de la phase continue et de maximiser le rapport des débits, afin d'obtenir

l'espacement le plus faible possible. Cependant, il faut noter que dans les microsystèmes avec expansion tels que ceux utilisés dans cette partie, le faible rapport d'aspect ($\Gamma = \frac{1}{3}$) dans le micro-canal de sortie ne permet pas à l'aire interfaciale spécifique de dépasser $10\,000\text{ m}^{-1}$. En flux parallèles, Hellé et al. [4] avaient atteint sensiblement la même valeur pour les mêmes systèmes chimiques. Par conséquent, afin d'augmenter physiquement l'aire accessible pour la réaction d'extraction liquide-liquide, des rapports d'aspect de 1:1 seront privilégiés dans le reste de l'étude.

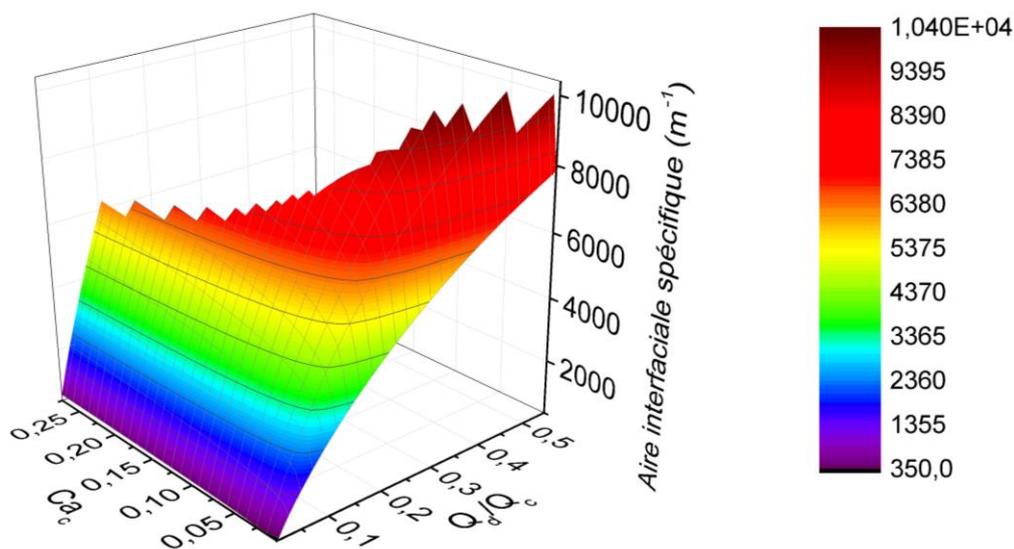


Figure IV-16 : Calcul de l'aire interfaciale spécifique, sans spécification sur le type de jonction utilisée (T, X), pour le domaine de rapports de viscosités étudié ($0,056 < \lambda < 17,92$)

IV-3.4. Conclusion

Les conséquences de la prédiction du domaine de non-coalescence (eqn IV-18) sont multiples :

- En utilisant le modèle empirique étendu, des utilisateurs futurs pourront prévoir *a priori* les rapports de débits et les nombres capillaires de la phase continue accessibles, afin d'éviter tout risque de coalescence, pour un système chimique et une géométrie de puce donnés.
- Si l'on souhaite obtenir un diamètre de gouttes donné, tout en contrôlant la fréquence de génération, le modèle empirique étendu indique comment adapter le rapport des

débites et le nombre capillaire de la phase continue. Ainsi, l'équation IV-14 donne, pour un diamètre de goutte visé :

$$Ca_c = \left(\frac{(d/w_c)_{visé}}{\chi_1} \cdot \Phi^{-\chi_2} \right)^{1/\chi_3} \quad (IV-20)$$

En combinant l'équation IV-20 et la détermination précédente du domaine de couples (Φ, Ca_c) accessibles dans le but d'éviter toute coalescence, la figure IV-15(b) peut être tracée, pour $(d/w_c)_{visé} = 0,8$. La conservation du diamètre de goutte est possible si toute augmentation du rapport des débits est compensée par une augmentation conjointe du nombre capillaire de la phase continue. La valeur maximale du rapport des débits et du nombre capillaire est donnée par l'intersection avec la courbe correspondant à l'équation IV-18. L'espacement minimal et la fréquence maximale de génération sont alors atteints ;

- L'aire interfaciale spécifique peut être calculée et maximisée en prenant en compte le domaine effectif de fonctionnement des jonctions, permettant d'éviter toute coalescence (Figure IV-16). Dans une puce avec un rapport d'aspect de canal de sortie de 1:3, une aire interfaciale spécifique maximale de $10\,000\text{ m}^{-1}$ est obtenue en minimisant le nombre capillaire de la phase continue et en maximisant le rapport des débits.

IV-4. Conclusion

La connaissance approfondie de l'hydrodynamique des écoulements segmentés en microsystèmes est primordiale avant d'engager une quelconque optimisation du transfert de masse en microsystèmes. La génération et le contrôle d'un écoulement segmenté grâce aux jonctions en T et en X sont permis par l'étude des régimes de fonctionnement, et par la compréhension de l'impact des paramètres opérationnels (rapport des débits engagés et nombre capillaire de la phase continue notamment) sur les caractéristiques de l'écoulement segmenté.

Grâce à l'étude réalisée en jonctions en T et en X pour les deux systèmes chimiques qui nous intéressent dans les différentes configurations, nous disposons maintenant d'une connaissance fine :

- des différences entre les domaines d'utilisation en pression des systèmes globaux (Figure IV-3), ce qui permet d'identifier les systèmes les plus aisément contrôlables expérimentalement dans le cadre de l'étude du transfert de masse en microsystèmes ;
- des différents régimes d'écoulement en jonctions en T et en X, ce qui permet d'adapter les débits engagés en fonction du régime recherché ;
- de l'influence du rapport des débits et du nombre capillaire sur les caractéristiques de l'écoulement segmenté (taille des gouttes, espacement, vitesse), ce qui permet de calculer et d'ajuster finement les paramètres importants dans l'étude du transfert de masse en microsystèmes (temps de contact, aire interfaciale spécifique notamment).

Dans notre étude du transfert de masse biphasique réactif (Chapitre V), nous avons décidé de privilégier l'étude réactive du système Eu/HNO₃/DMDBTDMA en jonction en T de rapport d'aspect 1:1 hydrophobe, en régime d'égouttement car :

- l'étude des écoulements a montré que la formation d'un écoulement segmenté était plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue pratique pour le système chimique Eu/HNO₃/DMDBTDMA, grâce à une différence de viscosités entre phase dispersée et phase continue plus importante, en comparaison du système chimique U/HCl/Aliquat[®] 336 (paragraphe IV-1.3).
- Une phase continue organique permet d'éviter les phénomènes de mouillage partiel des micro-canaux par la phase dispersée rencontrés avec une phase continue aqueuse (paragraphe IV-1.3).
- Un rapport d'aspect 1:1 du micro-canal de sortie permet de multiplier simplement l'aire interfaciale spécifique par 3 en comparaison de celle obtenue pour le rapport d'aspect 1:3 du canal de sortie pour les puces à jonctions en T et en croix étudiées dans le chapitre IV.
- Enfin, le régime d'égouttement est préféré au régime de jet haute pression car présentant un bon compromis entre temps de contacts relativement faibles (permettant d'étudier des cinétiques d'extraction rapides) et polydispersité faible (d'aire interfaciale spécifique fixe).

Bibliographie

1. Oh, K.W., et al., *Design of pressure-driven microfluidic networks using electric circuit analogy*. Lab on a chip, 2012. **12**(3): p. 515-45.
2. Kole, S. and P. Bikkina, *A parametric study on the application of microfluidics for emulsion characterization*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **158**: p. 152-159.
3. Kralj, J.G., H.R. Sahoo, and K.F. Jensen, *Integrated continuous microfluidic liquid-liquid extraction*. Lab on a chip, 2007. **7**(2): p. 256-263.
4. Hellé, G., C. Mariet, and G. Cote, *Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMMA and U(VI)/HCl/Alquat® 336*. Microfluidics and Nanofluidics, 2014. **17**(6): p. 1113-1128.
5. Cubaud, T. and T.G. Mason, *Capillary threads and viscous droplets in square microchannels*. Physics of Fluids, 2008. **20**(053302): p. 1-11.
6. van Steijn, V., C.R. Kleijn, and M.T. Kreutzer, *Predictive model for the size of bubbles and droplets created in microfluidic T-junctions*. Lab on a chip, 2010. **10**(19): p. 2513-2518.
7. Glawdel, T., C. Elbuken, and C.L. Ren, *Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. I. Experimental observations*. Physical Review 2012. **85**(016322): p. 1-9.
8. Chen, X., et al., *Model of droplet generation in flow focusing generators operating in the squeezing regime*. Microfluidics and Nanofluidics, 2014. **18**(5-6): p. 1341-1353.
9. Xu, J.H., et al., *Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties*. Lab on a chip, 2006. **6**(1): p. 131-136.
10. Xu, J.H., et al., *Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2006. **52**(9): p. 3005-3010.
11. Xu, J.H., et al., *Controllable preparation of monodisperse O/W and W/O emulsions in the same microfluidic device*. American Chemical Society, 2006. **22**: p. 7243-7246.
12. Xu, J.H., et al., *Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping*. Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **5**(6): p. 711-717.
13. Glawdel, T., C. Elbuken, and C.L. Ren, *Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. II. Modeling*. Physical Review 2012. **85**(016322): p. 1-12.
14. Liu, H. and Y. Zhang, *Droplet formation in microfluidic cross-junctions*. Physics of Fluids, 2011. **23**(8): p. 082101.
15. Nie, Z., et al., *Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids*. Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **5**(5): p. 585-594.
16. Chong, Z.Z., et al., *Automated droplet measurement (ADM): an enhanced video processing software for rapid droplet measurements*. Microfluidics and Nanofluidics, 2016. **20**(66): p. 1-14.
17. Basu, A.S., *Droplet morphometry and velocimetry (DMV): a video processing software for time-resolved, label-free tracking of droplet parameters*. Lab on a chip, 2013. **13**(10): p. 1892-1901.
18. Fu, T., et al., *Droplet formation and breakup dynamics in microfluidic flow-focusing devices: From dripping to jetting*. Chemical Engineering Science, 2012. **84**: p. 207-217.

19. Gupta, A. and R. Kumar, *Effect of geometry on droplet formation in the squeezing regime in a microfluidic T-junction*. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2009. **8**(6): p. 799-812.
20. Sessoms, D.A., et al., *Droplet motion in microfluidic networks: Hydrodynamic interactions and pressure-drop measurements*. *Physical Review* 2009. **80**(016317): p. 1-10.

- Chapitre V -

Etude du transfert de masse en microsystème à écoulement segmenté

V Etude du transfert de masse en microsysteme à écoulement segmenté

L'objectif de cette thèse est d'étudier le transfert de masse global⁴¹ associé aux réactions chimiques d'extraction liquide-liquide en microsystemes à écoulement segmenté. Comme souligné dans le chapitre II, la modélisation analytique du transfert de masse passe par la prise en compte de :

- l'existence possible de films diffusifs de part et d'autre de l'interface, comme décrit dans la théorie du double film, et de l'adaptation de ce concept à un écoulement segmenté en microsystemes.
- du régime cinétique atteint (diffusionnel ou chimique) grâce au contrôle des écoulements.
- la cinétique de la réaction chimique localisée à l'interface, grâce à la définition d'une réaction limitante directe et contraire, caractérisée par des coefficients chimiques de réaction.
- du film de phase continue présent entre les plots de phase dispersée et la paroi du microcanal, et de la description des impacts de ce film sur le transfert de masse en microsystemes à écoulement segmenté.

D'un point de vue méthodologique, plusieurs conclusions pratiques ont été tirées de l'étude hydrodynamique (chapitre IV) des deux systemes chimiques Eu/HNO₃/DMDBTDMA et U/HCl/Aliquat[®] 336 dans les jonctions en T et en croix :

- Premièrement, l'étude des écoulements a montré que la formation d'un écoulement segmenté était plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue pratique pour le système chimique Eu/HNO₃/DMDBTDMA, en raison d'une différence de viscosités plus importante entre la phase dispersée et la phase continue, en comparaison du système chimique U/HCl/Aliquat[®] 336 (paragraphe IV-1.3). De plus, la séparation des phases est également simplifiée.

⁴¹ Ce chapitre n'a pas pour objectif d'étudier de manière détaillée le mécanisme d'extraction de l'euprotium par le DMDBTDMA. En effet, les ordres de réaction par rapport à [NO₃⁻] et [DMDBTDMA] n'ont pas été étudiés ici, mais ces concentrations étaient fixées en large excès par rapport à Eu(III) ce qui crée une dégénérescence d'ordre. Ainsi, les coefficients d'extraction définis dans ce chapitre, assimilables aux coefficients cinétiques de la réaction limitante, intégreront les concentrations de NO₃⁻ et du DMDBTDMA considérées comme constantes.

- Deuxièmement, le mouillage partiel des canaux hydrophiles par la phase dispersée organique n'a pas pu être évité lors de la formation d'un écoulement phase continue aqueuse/ phase dispersée organique.
- Enfin, une façon d'accroître l'aire interfaciale spécifique consiste à modifier le rapport d'aspect des micro-canaux utilisés (voir le paragraphe IV-3.3.2) ; notamment un rapport d'aspect 1:1 permet de multiplier simplement l'aire interfaciale spécifique par 3 en comparaison de celle obtenue pour le rapport d'aspect 1:3 du micro-canal de sortie pour les puces à jonction en T et en croix étudiées dans le chapitre IV.

En s'appuyant sur ces observations, **l'étude du transfert de masse a été réalisée avec le système chimique Eu/HNO₃/DMDBTDMA dans des jonctions en T hydrophobes de rapport d'aspect Γ de 1:1, dans le cas d'une phase continue organique et d'une phase aqueuse dispersée sous forme de plots.**

V-1. Matériel, réactifs et méthodes

V-1.1. Montage expérimental

Le montage expérimental mis en œuvre pour étudier l'extraction liquide-liquide réactive en microsystemes est identique à celui présenté Figure IV-1. Par contre, deux nouvelles puces ont été utilisées. Il s'agit de deux microsystemes commerciaux à jonction en T (Figure V-1) en verre ultra-lisse (Dolomite, Royaume-Uni), dont la surface a été rendue hydrophobe par silanisation [1]. Les deux microsystemes se distinguent uniquement par la longueur du micro-canal de sortie L_{canal} : 27,8 cm (Figure V-1(a)) et 1,125 cm (Figure V-1(b)) permettant de faire varier drastiquement la perte de charge au sein du microsysteme (d'un facteur 3,4 entre les deux systemes pour un écoulement segmenté identique) et par conséquent d'étudier des vitesses de plots sur une large plage (de 2 à 20 cm.s⁻¹).

La zone dans laquelle se forme l'écoulement segmenté et se produit l'extraction liquide-liquide comprend deux parties :

- Le micro-canal de sortie de la puce, de longueur L_{canal} (Figures IV-1 et V-1),
- Le capillaire de sortie (IDEX Health & Science, Allemagne), en PEEK, reliant la sortie de la puce au séparateur membranaire, de longueur 10 cm et de section identique à celle du micro-canal de sortie de la puce (diamètre interne de 100 μm).

Ainsi, deux longueurs totales réactives ont été utilisées : 37,8 cm et 11,1 cm. La section du micro-canal, quasi-circulaire (Figure V-2) est considérée comme circulaire dans cette partie, avec un diamètre interne $2R=0,105$ mm.

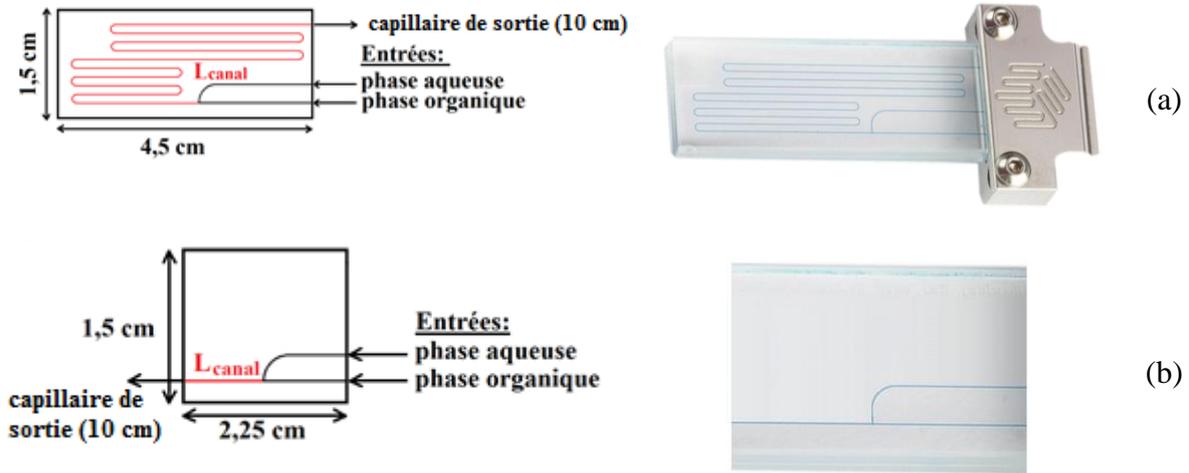


Figure V-1 : Schémas et photographies des microsystemes à jonction en T hydrophobes utilisés pour l'étude de l'extraction réactive du système chimique $\text{Eu}/\text{HNO}_3/\text{DMDBDTMA}$ avec une longueur totale réactive = $L_{\text{canal}}+L_{\text{capillaire}}$ = (a) 37,8 cm (b) 11,1 cm. La section du micro-canal interne à la puce est détaillée Figure V-2.

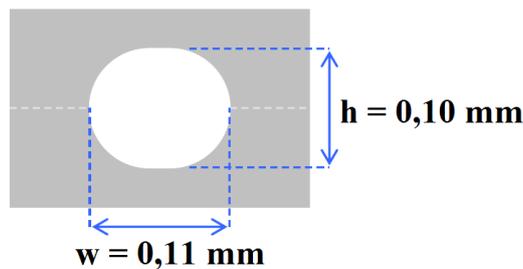


Figure V-2 : Section du micro-canal interne à la puce hydrophobe, assimilée à une section circulaire de diamètre $2R= 0,105$ mm

Après le capillaire de sortie, un séparateur de phases membranaire permet la séparation effective des phases dispersée aqueuse et continue organique. La concentration de Eu(III) dans la phase aqueuse est alors déterminée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) grâce à un spectromètre Agilent 7700 x (Annexe VI).

V-1.2. Réactifs, préparation et caractérisation des solutions

L'extractant, le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutyl-2-tétradécylmalonamide (DMDBTDMA) (98,8 %) a été synthétisé par Pharmasynthèse SAS tandis que le *n*-dodécane, l'isopropanol, et l'acide nitrique HNO₃ 68%, pour analyses, ont été fournis par Sigma Aldrich . Toutes les solutions organiques ont été préparées par solubilisation de l'extractant dans le *n*-dodécane. Les solutions aqueuses ont, quant à elles, été préparées à partir d'eau distillée produite par un système de purification Milli-Q (Millipore, Bedford, MA). Les solutions de nitrate d'euporium utilisées pour l'étalonnage de l'ICP-MS ainsi que pour les expériences d'extraction ont été préparées à partir d'une solution SPEX (JobinYvon) de concentration $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, diluée dans différents volumes d'une solution d'acide nitrique 4 mol.L^{-1} pré-équilibrée pendant une durée de 15 h avec la phase organique en l'absence d'analyte. Toutes les solutions, aqueuses et organiques, ont été filtrées avec un filtre Nylon Millex-HPF (0,45 μm) avant injection dans le microsystème, et toutes les expériences d'extraction liquide-liquide ont été réalisées dans la puce à une température de $(293 \pm 1) \text{ K}$.

Les valeurs des propriétés physico-chimiques⁴² du système chimique Eu/HNO₃/DMDBTDMA sont récapitulées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Propriétés physico-chimiques des fluides à T = 293,15 K

Composition	Masse volumique ρ (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique η (mPa.s)	Tension interfaciale σ (mN.m^{-1})
[HNO ₃]= 4 mol.L^{-1} [Eu(III)]= $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$1116,12 \pm 0,01$	$1,131 \pm 0,001$	$6,1 \pm 0,1$
[DMDBTDMA]= 1 mol.L^{-1} dans le <i>n</i> -dodécane	$858,48 \pm 0,01$	$20,27 \pm 0,01$	

⁴² Méthodes de mesures précisées en annexe II.

V-1.3. Détermination du domaine d'utilisation

Pour les expériences d'extraction liquide-liquide réactive en microsystemes, les deux phases pré-équilibrées sont introduites dans les puces à jonction en T décrites Figure V-1, à des débits variables permettant de faire varier l'aire interfaciale spécifique, la vitesse des plots et, par conséquent le temps de contact avec l'objectif de former une dispersion de phase aqueuse dans une phase organique continue. Après chaque série d'expériences, les micro-canaux ont été nettoyés avec de l'isopropanol afin d'éliminer tout résidu organique, puis vidés et séchés avec de l'air comprimé. Toutes les expériences ont fait l'objet de trois répétitions.

Un écoulement segmenté a été observé pour des débits variant, respectivement, entre 0,16 et 1,48 mL.h⁻¹ pour la phase aqueuse et 0,4 à 2,77 mL.h⁻¹ pour la phase organique. Sur la figure V-3, la zone verte correspond au domaine dans lequel le régime d'égouttement a été identifié, permettant la production d'une population monodisperse de plots de phase aqueuse, séparés les uns des autres par un espacement constant. Ainsi, les rapports de débits $\frac{Q_a}{Q_o}$ accessibles sont compris entre 0,35 et 1,18.

Pour un rapport de débits compris entre 0 et 0,35 aucune population de plots n'a pu être créée et une irruption de la phase continue dans le canal d'entrée de la phase à disperser est observée. En effet, la diminution du rapport des débits $\frac{Q_a}{Q_o}$ (correspondant ici au rapport du débit de la phase aqueuse à disperser sur le débit de la phase organique continue) entraîne une augmentation de la résistance à l'écoulement dans le canal de sortie, la phase continue organique étant bien plus visqueuse que la phase dispersée aqueuse (Tableau V-1).

Pour un rapport de débits compris entre 0,35 et 1,18, les populations de plots créées sont monodisperses, caractérisées par un espacement décroissant en fonction du rapport des débits. Enfin, pour des rapports de débits supérieurs à 1,18, une coalescence des plots successifs est observée, et un régime de jet haute pression s'établit.

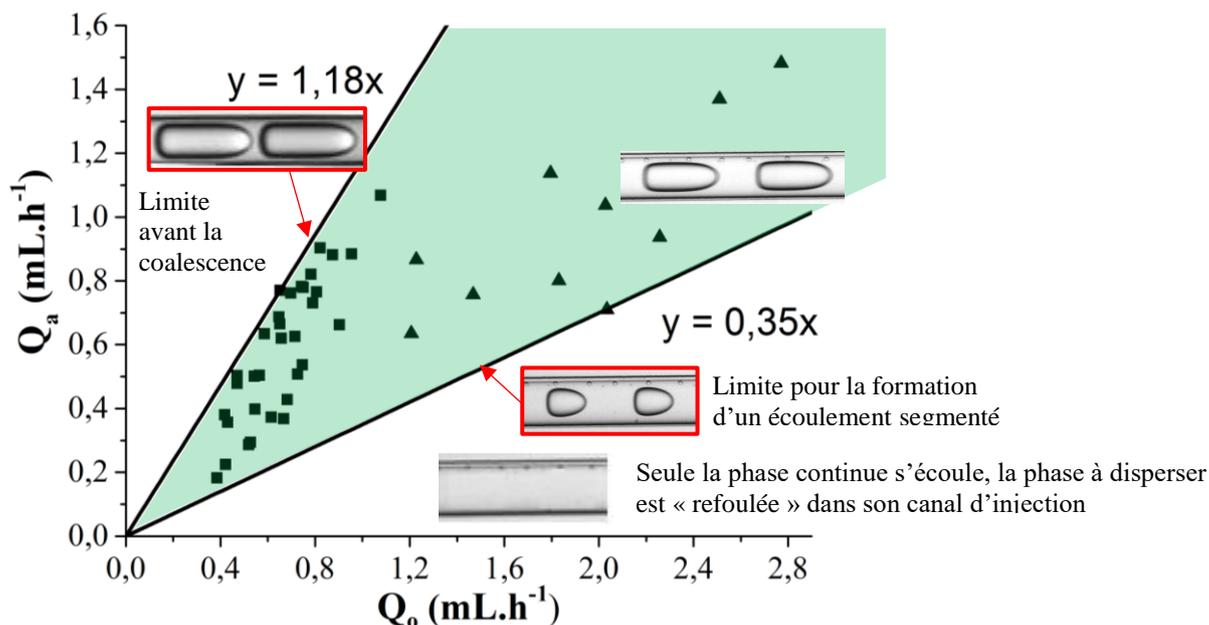


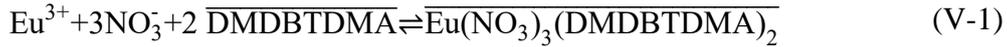
Figure V-3 : Domaine d'utilisation (zone verte) des deux jonctions en T pour le système chimique $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}/[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}/[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane dans le cas d'une phase continue organique et d'une phase aqueuse à disperser. ■ Débits associés au microsysteme de longueur d'extraction totale 37,8 cm; ▲ Débits associés au microsysteme de longueur d'extraction totale 11,1 cm.

Comme détaillé au paragraphe III-3.2.3, dans le cas d'un micro-canal à section circulaire, la vitesse du plot est généralement supérieure à celle de la phase continue. Dans le référentiel du plot, le fluide contenu dans les films de phase continue est transporté vers l'arrière. Cette remarque pourrait amener à considérer deux temps de contact différents pour la phase aqueuse et la phase organique puisque globalement dans notre cas, la phase organique peut être considérée comme plus lente que la phase aqueuse. Cependant, pour un nombre capillaire Ca compris entre 10^{-3} et 1, la différence de vitesse entre les deux phases ne devrait pas dépasser 6% [2]. Par conséquent, le rapport de volume observé entre phases aqueuse et organique peut être assimilé au rapport des débits engagés.

V-2. Description globale de l'extraction liquide-liquide réactive en microsystemes

La réaction d'extraction caractérisant le transfert global de l'euprium de la phase aqueuse à la phase organique sous l'action du DMDBTDMA est la suivante [3, 4] :

DIFFUSION RESTREINTE Ne pas diffuser sans autorisation de l'émetteur



Les transferts de phase en extraction liquide-liquide sont le résultat d'un mécanisme plus ou moins complexe incluant des étapes chimiques et des étapes diffusionnelles.

Lorsque les étapes chimiques sont limitantes, elles sont généralement localisées à l'interface ou au voisinage de l'interface (extractants dotés de longues chaînes hydrophobes) et il apparaît que **les réactions aller et retour sont le plus souvent d'ordre 1** [5-7] par rapport respectivement à l'analyte (métal à extraire) et au complexe extrait. Par ailleurs, **les réactifs impliqués dans la réaction d'extraction autres que l'analyte et le complexe extrait sont en large excès dans le cadre de notre étude, de sorte que l'influence de ces réactifs sur la loi cinétique est constante et peut être intégrée dans des constantes cinétiques apparentes**, ce qui induit de fait une dégénérescence d'ordre. On arrive ainsi à une loi du type :

$$-\frac{d[\text{Eu(III)}]_a}{dt} = k_{f,v}[\text{Eu(III)}]_a - k_{b,v}[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDBTDMA})]_o \quad (\text{V-2})$$

où $[\text{Eu(III)}]_a$ représente la concentration de l'euprium(III) en phase aqueuse à l'instant t et où $k_{f,v}$ et $k_{b,v}$ sont des coefficients chimiques volumiques reflétant les lois cinétiques et la dégénérescence d'ordre imposée par le choix de travailler avec des larges excès d'ions nitrate et de DMDBTDMA.

L'expression précédente peut également être exprimée en terme de flux :

$$J = -\frac{V_a}{A} \frac{d[\text{Eu(III)}]_a}{dt} \quad (\text{V-3})$$

Soit

$$J = k_f[\text{Eu(III)}]_a - k_b[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDBTDMA})]_o \quad (\text{V-4})$$

Par nature même, à l'équilibre $J = 0$ et donc on retrouve :

$$(K_D)_{\text{Eu(III),eq}} = \frac{[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{DMDBTDMA})]_{o,eq}}{[\text{Eu(III)}]_{a,eq}} = \frac{k_f}{k_b} \quad (\text{V-5})$$

où $(K_D)_{Eu(III),eq}$ représente le coefficient de distribution de l'euporium à l'équilibre, dans les conditions opératoires choisies, et k_f et k_b les coefficients chimiques⁴³ [6, 8].

V-2.1. Adaptation de la théorie du double film à un écoulement segmenté en microsystemes

Grâce aux écoulements segmentés, le rapport des volumes des phases engagés et l'aire interfaciale spécifique peuvent être optimisés afin d'atteindre des rendements d'extraction maximaux :

- D'un point de vue thermodynamique, le rapport des volumes des phases a une influence directe sur l'équilibre d'extraction et le rendement de celle-ci (voir V-3.1).
- La surface spécifique (aussi appelée aire interfaciale spécifique) joue principalement sur la cinétique de transfert. L'augmentation de l'aire d'échange rapportée au volume de la phase aqueuse permet d'augmenter la cinétique globale de transfert de l'analyte de la phase aqueuse vers la phase organique.

L'obtention de rendements en microsystemes proches de ceux obtenus en batch pour le même rapport de volumes des phases impose la condition que l'état du système soit proche de l'équilibre à la sortie du microsysteme. Heureusement, comme détaillé dans la partie III-3.3, le transfert de masse en écoulement segmenté bénéficie de l'apport des cercles de recirculation créés par le mouvement des plots dans le micro-canal cylindrique, contrairement aux écoulements parallèles [9]. Ainsi, pour une longueur donnée de micro-canal, **l'objectif est d'imposer une vitesse de plot permettant une amélioration du transfert de masse en combinant une minimisation des films diffusifs et une maximisation de la recirculation des composés au sein des plots et slugs, tout en conservant un temps de contact suffisamment long** pour que, dans le cas idéal, l'équilibre puisse être atteint avant la sortie du microsysteme.

Plus l'aire interfaciale spécifique est grande, plus la cinétique de transfert de masse est rapide, pour un rapport de volumes de phases donné. De plus, plus la vitesse des plots est grande, plus

⁴³ Dans le cadre de cette thèse, le mécanisme de l'extraction n'est pas étudié, et l'équation globale (V-1) ne prétend pas être représentative de celui-ci. Par ailleurs, l'ordre de la réaction par rapport à l'analyte est supposé être égal à 1, comme décrit par Nigond [8] en 1992 et Toulemonde [6].

la convection interne aux plots de phase aqueuse et slugs de phase organique est importante [9] et par conséquent, plus les films diffusifs de part et d'autre de l'interface sont fins, d'après la théorie du double film [10, 11].

Comme défini dans la théorie du double film au paragraphe II-1.2, en faisant l'hypothèse d'une réaction localisée à l'interface du premier ordre par rapport à la concentration en analyte mais aucune hypothèse sur le type de régime cinétique (diffusionnel ou chimique), l'avancement de la réaction peut être caractérisé par l'équation II-16 [11-14] :

$$J = K_f X - K_b Y \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K_f = \frac{1}{\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_a} + \frac{1}{(K_D)_{M,eq} \cdot k_o}} \\ K_b = \frac{1}{\frac{(K_D)_{M,eq}}{k_f} + \frac{1}{k_o} + \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_a}} \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

Avec K_f et K_b (en m.s^{-1}) les coefficients globaux de transfert relatifs aux phases aqueuse et organique respectivement et $(K_D)_{M,eq}$ le coefficient de distribution de M à l'équilibre.

A partir de l'équation II-16, les résistances globales au transfert de masse dans les phases aqueuse (R_d) et organique (R_c) peuvent être décomposées en une composante chimique, et deux composantes diffusionnelles dans les couches limites de diffusion de part et d'autre de l'interface :

$$R_f = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_a} + \frac{1}{(K_D)_{M,eq} \cdot k_o} = (R_f)_{\text{chim}} + (R_f)_{\text{diff,a}} + (R_f)_{\text{diff,o}} \quad (\text{II-17})$$

$$R_b = \frac{1}{K_b} = \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_f} + \frac{1}{k_o} + \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_a} = (R_b)_{\text{chim}} + (R_b)_{\text{diff,o}} + (R_b)_{\text{diff,a}} \quad (\text{II-18})$$

L'influence relative des termes indique que la résistance au transfert de masse est localisée soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase organique, par un processus diffusionnel, ou encore au niveau de l'interface, par la réaction chimique en elle-même.

L'intégration de l'équation II-16 permet alors de relier l'avancement de la réaction à la cinétique globale d'extraction :

$$\ln \left(\frac{Y_{\text{eq}} - Y}{Y_{\text{eq}} - Y_{\text{ini}}} \right) = \frac{A}{V_{\text{o,slug}}} \left(K_f + K_b \frac{V_{\text{o,slug}}}{V_{\text{a,plot}}} \right) t = -K_{\text{obs}} \cdot t \quad (\text{V-6})$$

$$\ln\left(\frac{X_{eq}-X}{X_{eq}-X_{ini}}\right) = \frac{A}{V_{a,plot}} \left(K_f + K_b \frac{V_{a,plot}}{V_{o,slug}} \right) t = -K'_{obs} \cdot t \quad (V-7)$$

Avec Y_{ini} , X_{ini} respectivement les concentrations initiales du complexe dans la phase organique et de l'analyte dans la phase aqueuse, A la surface réactive du plot de phase dispersée aqueuse, $V_{o,slug}$, $V_{a,plot}$ respectivement les volumes d'un slug de phase continue organique et d'un plot de phase dispersée aqueuse, et t le temps de contact.

Il est intéressant de noter que la forme des équations V-6 et V-7 ne permet pas de discriminer entre un contrôle diffusionnel et un contrôle chimique du transfert de masse. Cependant, si l'on fait l'hypothèse que l'étape cinétiquement déterminante est de nature purement chimique, alors l'équation II-16 peut être simplifiée sous la forme :

$$J = K_f X - K_b Y \quad \text{avec} \quad \begin{cases} K_f = k_f \\ (K_D)_{M,eq} \\ K_b = \frac{(K_D)_{M,eq}}{k_f} \end{cases} \quad (V-8)$$

Quand la convection interne est suffisamment importante pour que la résistance interne aux films diffusifs soit négligeable devant celle de la réaction chimique à l'interface, on parle alors de régime chimique. Grâce à la concaténation des équations V-7 et V-8, k_f peut alors être exprimé en fonction des autres paramètres du problème :

$$k_f = \frac{1}{\frac{A}{V_{a,plot}} \left(1 + \frac{1}{(K_D)_{M,eq}} \frac{V_{a,plot}}{V_{o,slug}} \right)} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{X_{eq}-X}{X_{eq}-X_{ini}}\right) \quad (V-9)$$

Le coefficient chimique de la réaction directe k_f est par définition indépendant de la vitesse d'agitation en contacteur traditionnel ou de la vitesse des plots de phase dispersée en écoulement segmenté en microsystemes. Expérimentalement, on peut déterminer la valeur du membre de droite de l'équation V-9, membre que l'on nommera dans la suite K :

$$K = \frac{1}{\frac{A}{V_{a,plot}} \left(1 + \frac{1}{(K_D)_M} \frac{V_{a,plot}}{V_{o,slug}} \right)} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{X_{eq}-X}{X_{eq}-X_{ini}}\right) \quad (V-10)$$

Le coefficient K sera égal à k_f si et seulement si le système d'extraction est opéré en régime purement chimique (limitation du transfert de masse uniquement due à des étapes limitantes de nature chimique). Dans ce cas, K sera indépendant de la vitesse des plots de phase dispersée. A l'opposé, une dépendance de K vis-à-vis de la vitesse des plots de phase dispersée traduira une contribution significative d'une composante diffusionnelle et donc l'existence d'un régime diffusionnel ou mixte. Cette partie de l'étude est abordée au paragraphe V-3.2.

V-2.2. Détermination des paramètres influençant le transfert de masse

Les plots de phase aqueuse sont séparés de la paroi des micro-canaux par une fine épaisseur de phase continue organique (Figure V-4(a)) dont l'existence a été rapportée par Taylor [15] et Bretherton [16] en 1961, comme détaillé en III-3.1. De plus, les plots de phase dispersée aqueuse adoptent une forme de balle (Figure V-4(b)) en conduite cylindrique pour l'ensemble des vitesses qui ont été testées dans le cadre de nos expériences, de 2 à 20 cm.s^{-1} . Par conséquent, le volume (équation V-12) et la surface (équation V-13) des plots ont été calculés en considérant un front arrière plat, un front avant hémisphérique ainsi qu'un corps de plot cylindrique (Figure V-4(a)).

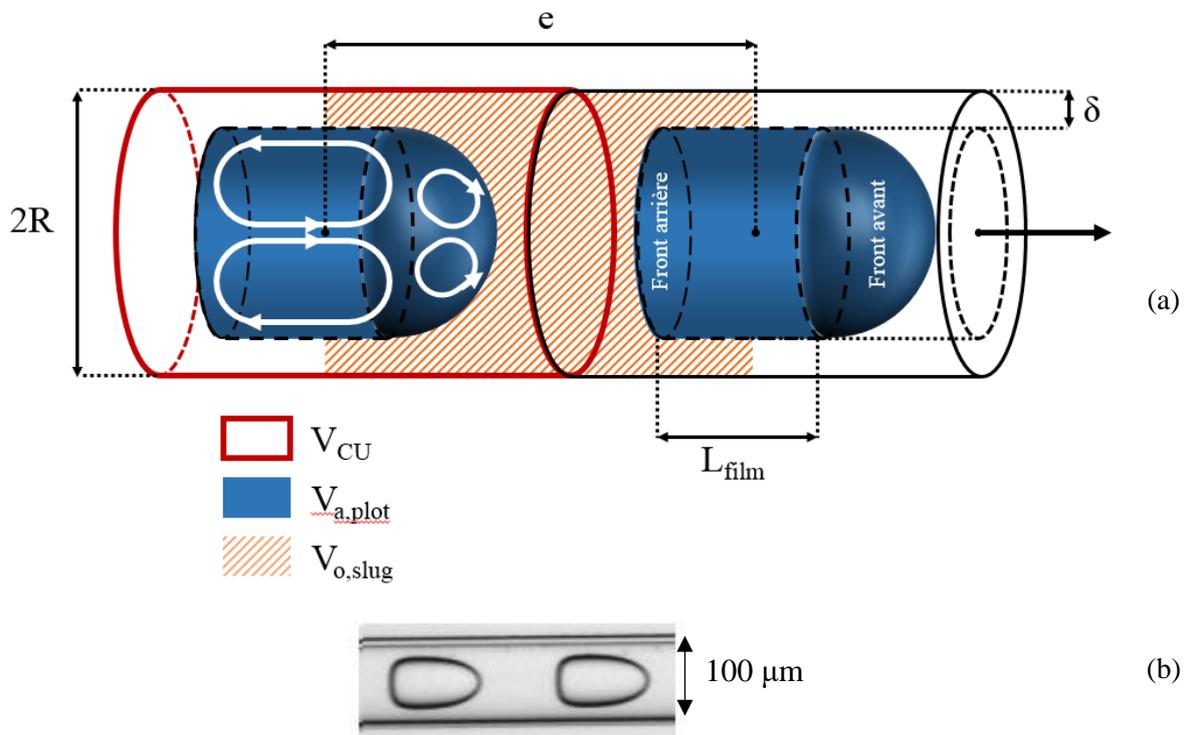


Figure V-4 : (a) Représentation schématique de plots aqueux (en bleu) dispersés et d'un slug organique (en orange) dans un micro-canal : e représente l'espacement entre deux plots

consécutifs, L_{film} la longueur de plot en contact avec le film de phase continue entre les plots et les parois du micro-canal, $2R$ le diamètre interne du micro-canal, δ l'épaisseur du film de phase continue, et V_{CU} le volume d'une cellule unitaire de fluide, (b) Photographie de l'écoulement segmenté dans le micro-canal cylindrique, vitesse de plots de l'ordre de 15 cm.s^{-1} .

D'après l'équation V-7, il existe quatre paramètres ajustables afin de maximiser le transfert de masse : le temps de contact t , le volume des plots de phase aqueuse $V_{\text{a,plot}}$, la surface réactive A et le volume des slugs de phase organique $V_{\text{o,slug}}$ (Figure V-4(a)). Le temps de contact peut être calculé en divisant la longueur totale d'extraction par la vitesse des plots U_{plot} :

$$t = \frac{L_{\text{canal}} + L_{\text{capillaire}}}{U_{\text{plot}}} \quad (\text{V-11})$$

Durant les expériences réalisées en microsystemes, des temps de contact⁴⁴ variant entre 0,5 et 1,4 s ont été obtenus respectivement pour la puce courte (Figure V-1(b)) et entre 4,3 et 16,7 s pour la puce longue (Figure V-1(a)).

L'aire interfaciale réactive peut être définie de deux manières différentes. Une première façon consiste à considérer l'aire totale du plot de phase dispersée, A_{plot} , qui est la somme de l'aire des fronts avant et arrière A_{bords} et de l'aire de la section du plot en contact avec le film de phase continue A_{corps} (eqn V-13). Dans ce cas, le volume et la surface du plot peuvent être définis par les relations suivantes :

$$V_{\text{a,plot}} = \frac{2\pi}{3} \cdot (R-\delta)^3 + \pi \cdot L_{\text{film}} \cdot (R-\delta)^2 \quad (\text{V-12})$$

$$A_{\text{plot}} = A_{\text{bords}} + A_{\text{corps}} = 3\pi \cdot (R-\delta)^2 + 2\pi \cdot L_{\text{film}} \cdot (R-\delta) \quad (\text{V-13})$$

Avec δ l'épaisseur de film de phase continue entre le corps du plot et les parois du micro-canal, et L_{film} la longueur de la section du plot en contact avec ce film (Figure V-4(a)).

⁴⁴ En toute rigueur, le temps de contact de la phase aqueuse et celui de la phase organique ne sont pas identiques. En effet, en micro-canaux à section circulaire, la vitesse du plot est légèrement supérieure à celle de la phase continue (voir paragraphe III-3.2.3). Cependant, dans nos expériences, nous avons considéré que la différence de vitesses entre les deux phases était négligeable, et que le temps de contact était assimilable à celui de la phase dispersée (voir paragraphe V-1.3).

Expérimentalement, la longueur du film peut être déduite de la longueur du plot en considérant la géométrie de celui-ci :

$$L_{\text{film}} = L_{\text{plot}} - (R - \delta) \quad (\text{V-14})$$

L'autre façon consiste à considérer comme surface réactive uniquement la surface des fronts avant et arrière du plot de phase dispersée, A_{bords} (Figure V-4(a)). En effet, pour un micro-canal de diamètre interne 500 μm et une vitesse de plot inférieure à 8 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, Ghaini et al. [17] ont montré que le calcul de l'aire interfaciale spécifique par méthode chimique en utilisant une réaction instantanée donnait le même résultat que les méthodes physiques, uniquement lorsque seule la surface des fronts avant et arrière du plot de phase dispersée était considérée. En faisant l'hypothèse d'une saturation du film organique en complexe métallique, seuls les fronts avant et arrière du plot de phase dispersée participent au transfert, par conséquent :

$$A_{\text{plot}} = A_{\text{bords}} = 3\pi \cdot (R - \delta)^2 \quad (\text{V-15})$$

Quel que soit le mode de calcul de l'aire interfaciale (surfaces entière ou restreinte), celle-ci dépend fortement de l'épaisseur du film de phase organique entre les bords des plots et les parois du micro-canal. La valeur de cette épaisseur δ doit donc être déterminée.

V-2.3. Calcul de l'épaisseur du film de phase organique entre les plots et la paroi du micro-canal, δ

L'épaisseur du film peut être influencée par de nombreux facteurs : les propriétés physico-chimiques des fluides en présence, la vitesse de la phase dispersée, le rapport des débits, les dimensions du micro-canal. Les différentes corrélations entre l'épaisseur du film de phase continue et la vitesse/le nombre capillaire de l'écoulement sont récapitulées dans le Tableau III-2. Les épaisseurs de film ont été mesurées dans le présent travail en utilisant des photographies à haute résolution des écoulements segmentés pour les différentes vitesses testées, et ont été comparées aux corrélations de la littérature (Figure V-5). Les corrélations de Marchessault [18] et Bretherton [16] n'ont pas été représentées car elles surestiment fortement les résultats obtenus (épaisseur de film respectivement double et quadruple, selon ces modèles, pour la vitesse de plot maximale testée $\approx 20 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

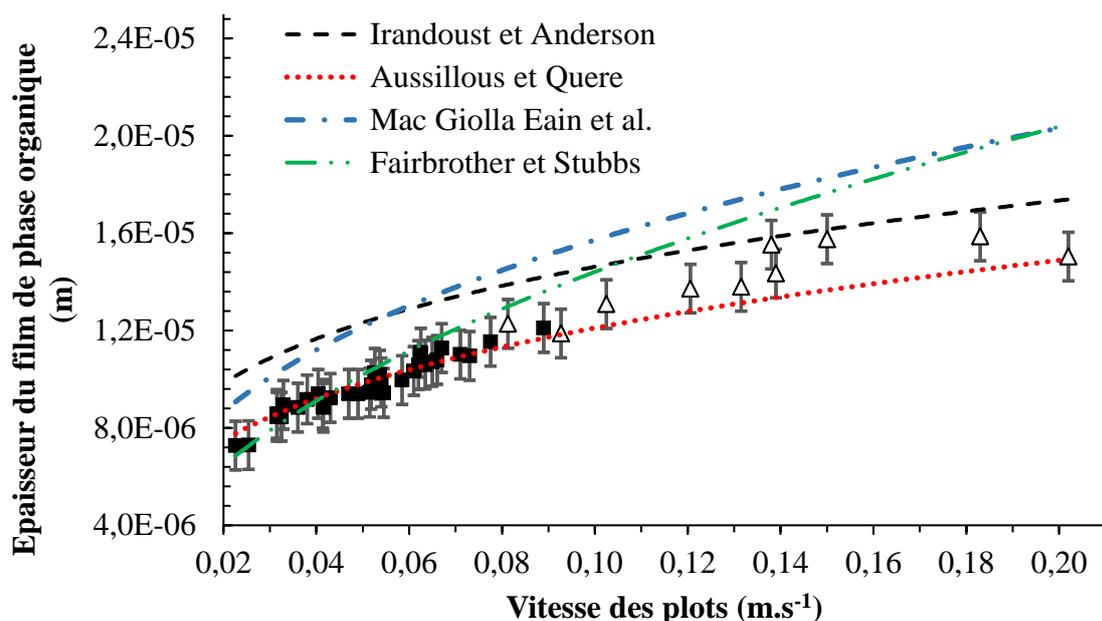


Figure V-5 : Epaisseur expérimentale de film obtenue pour les puces à jonction en T longues (■) et courtes (△) présentées en Figure V-1, en comparaison de l'épaisseur de film calculée (courbes), en fonction de la vitesse des plots, d'après les corrélations de Mac Giolla Eain et al. [19], Fairbrother et Stubbs [20], Irandoust et Anderson [21], et Aussillous et Quere [22]. Les valeurs expérimentales obtenues pour le système $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}/[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}/[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane dans les jonctions en T ont fait l'objet de trois répétitions.

L'épaisseur du film de phase organique entre les bords du plot et la paroi du micro-canal est bien décrite par les modèles de Fairbrother et Stubbs [20] et Aussillous et Quere [22] pour des vitesses de plot relativement faibles (inférieures à 8 cm.s^{-1}) tandis que les modèles de Irandoust et Anderson [21] et Aussillous et Quere [22] sont plus représentatifs pour des vitesses de plot supérieures. Dans nos expériences, le nombre capillaire se situe dans le domaine $0,075 < \text{Ca} < 0,67$. Etant donné les domaines de validité des études (Tableau III-2), ces résultats sont cohérents. Par conséquent, le modèle de Aussillous et Quere [22] a été choisi comme première estimation de l'épaisseur du film, même si ce modèle sous-estime légèrement la valeur de l'épaisseur du film pour les vitesses de plots supérieures à 8 cm.s^{-1} , dans le présent travail.

Dans la suite, les coefficients de transfert de masse ont été calculés en prenant en compte l'épaisseur de film réelle, et en considérant l'ensemble de la surface des plots comme surface

réactive (équation V-13) ou seulement la surface des fronts avant et arrière des plots (équation V-15) selon la vitesse des plots.

V-3. Extraction liquide-liquide de l'euporium par le DMDBTDMA en batch et en microsysteme à écoulement segmenté

L'extraction de l'euporium par le DMDBTDMA a été étudiée en batch et en microsysteme à écoulement segmenté. Après quelques rappels sur la thermodynamique de l'extraction en batch, la cinétique d'extraction, en tenant compte des précautions mentionnées en V-2 (l'étude du mécanisme d'extraction n'étant pas le sujet de cette thèse), a pu être étudiée en microsystemes.

V-3.1. Rendements d'extraction en batch à l'équilibre

Pour $[\text{HNO}_3]$ supérieure à 5 mol.L^{-1} , le rendement d'extraction diminue à cause à la fois de la réaction compétitive d'extraction de l'acide nitrique en phase organique et de la formation de complexes anioniques $\text{Eu}(\text{NO}_3)_x^{3-x}$ en phase aqueuse [23]. L'optimisation de l'extraction ayant fait l'objet d'un travail préparatoire par Hellé et al. [24], les concentrations suivantes ont été utilisées dans le cadre de cette thèse : $[\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane, et $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la phase aqueuse.

Une bonne connaissance de la valeur du coefficient de distribution en fonction du rapport des volumes des phases engagés peut être utile afin de déterminer si l'équilibre est atteint à la sortie du microsysteme. Des extractions de Eu(III) par le DMDBTDMA en batch ont été réalisées pour 7 rapports de volumes des phases différents comme indiqué en Figure V-6. La relation reliant le coefficient de distribution $(K_D)_{\text{Eu}}$ et le rendement d'extraction est rappelée dans le Tableau V-2. Les équations V-16 et V-17 sont valables quel que soit le temps de contact t , et donc aussi à l'équilibre.

Tableau V-2 : Paramètres caractéristiques du procédé d'extraction, avec V_a et V_o respectivement les volumes des phases aqueuse et organique, $[\text{Eu(III)}]_{a,t}$ et $[\text{Eu(III)}]_{o,t}$ les concentrations du soluté dans les phases aqueuse et organique à un temps de contact t , et $[\text{Eu(III)}]_{a,ini}$ la concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse.

Paramètres	Expression	Equation
Coefficient de distribution	$(K_D)_{\text{Eu}} = \frac{[\text{Eu(III)}]_{o,t}}{[\text{Eu(III)}]_{a,t}} = \frac{V_a}{V_o} \cdot \frac{[\text{Eu(III)}]_{a,ini} - [\text{Eu(III)}]_{a,t}}{[\text{Eu(III)}]_{a,t}}$	(V-16)
Rendement d'extraction	$E(\%) = \frac{100}{1 + \frac{1}{(K_D)_{\text{Eu}}} \cdot \frac{V_a}{V_o}}$	(V-17)

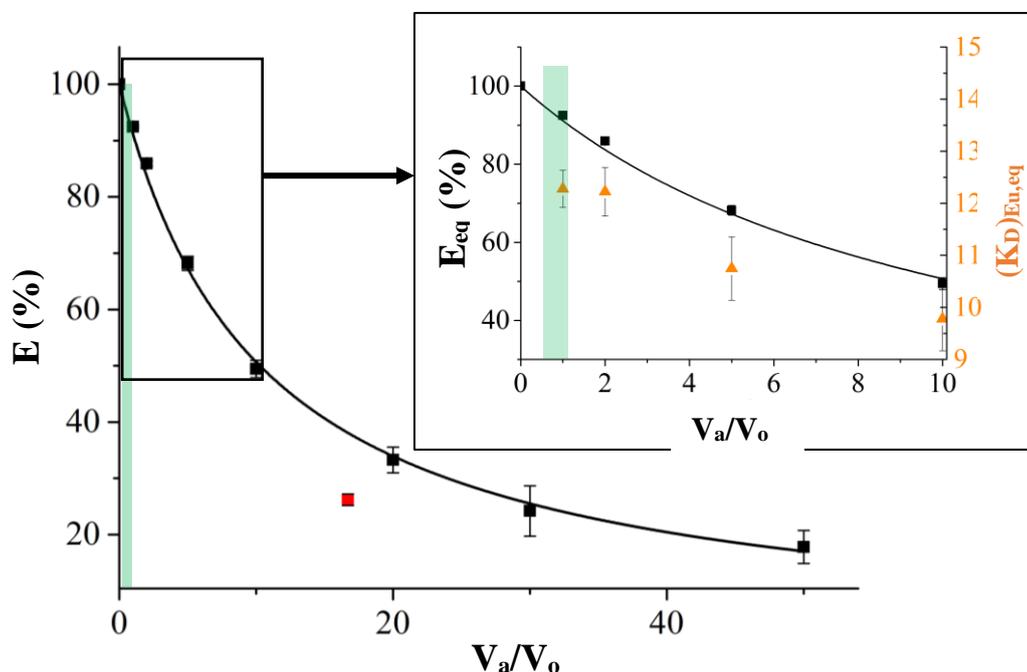


Figure V-6 : Evolution des rendements d'extraction de l'euprotium en fonction du rapport des volumes des phases engagés pour le système chimique $[\text{Eu(III)}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} / [\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1} / [\text{DMDBTDMA}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *n*-dodécane. Les carrés noirs (■) correspondent aux rendements à l'équilibre en batch (trois répétitions), tandis que le carré rouge (■) se rapporte au rendement maximal atteint par Hellé et al. [24] en microsystème à flux parallèles. Les triangles oranges (▲) correspondent aux mêmes résultats que les carrés noirs (■) mais représentent le coefficient de distribution à l'équilibre $(K_D)_{\text{Eu,eq}}$, et la zone verte correspond au domaine de rapports de volumes des phases testés en microsystèmes à écoulement segmenté. Lorsque les barres d'erreurs ne sont pas visibles, celles-ci sont présentes mais confondues avec les points expérimentaux.

Le coefficient de distribution $(K_D)_{Eu,eq}$ décroît légèrement avec le rapport des volumes. Ceci était attendu puisque l'extractant peut de moins en moins être considéré comme en excès à mesure que le rapport des volumes des phases V_a/V_o augmente. Cependant, étant donné que le domaine de rapports de volumes des phases testés en microsystemes est relativement étroit, de 0,35 à 1,18 (Figure V-3), l'extractant peut être considéré comme en large excès dans toutes nos expériences en microsystemes, et l'hypothèse d'un coefficient de distribution constant est faite par la suite. Ainsi, un coefficient de distribution $(K_D)_{Eu,eq} = (12,3 \pm 0,4)$ a été déterminé pour un rapport des volumes des phases de 1 et cette valeur a été utilisée comme valeur de référence pour l'ensemble des expériences d'extraction réalisées en microsystemes.

En microsystemes à jonction en T, le rapport des volumes $\frac{V_a}{V_o}$ varie de 0,35 à 1,18, comme mentionné précédemment. Par conséquent, des rendements d'extraction allant de $(91,2 \pm 0,3)$ % à $(97,2 \pm 0,3)$ % peuvent être attendus, à condition que l'équilibre d'extraction soit atteint en sortie de microsysteme (eqn V-17). Ceci illustre l'un des avantages potentiels de l'écoulement segmenté en comparaison des écoulements parallèles : lors de l'utilisation de la puce Y-Y pour la création d'écoulements parallèles, il était nécessaire d'imposer des débits de $0,50 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ et $0,03 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les phases aqueuse et organique, afin de centrer l'interface entre les phases et de récupérer séparément les deux phases en sortie de puce. Ce faisant, le rapport de volumes engagés étant de 16,7, le rendement maximal d'extraction potentiellement atteignable à l'équilibre était limité à $(37,0 \pm 1,4)$ %. De plus, la Figure V-6 montre que pour ce rapport de volumes, la valeur maximale de rendement d'extraction atteinte en microsystemes à flux parallèles par Hellé et al. [23] est significativement inférieure à celle attendue à l'équilibre. Ceci indique que l'équilibre n'a pas pu être atteint en sortie de puces à écoulements parallèles.

V-3.2. Détermination du régime cinétique d'extraction : chimique ou diffusionnel

Afin de déterminer le régime cinétique, revenons au coefficient K ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) défini par l'équation V-10 rappelée ci-dessous :

$$K = \frac{1}{\frac{A}{V_{a,plot}} \left(1 + \frac{1}{(K_D)_{M,eq}} \frac{V_{a,plot}}{V_{o,slug}} \right)} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{X_{eq} - X}{X_{eq} - X_{ini}} \right) \quad (\text{V-10})$$

En régime diffusionnel ou mixte, ce coefficient représente un minorant du coefficient chimique k_f . En augmentant la vitesse des plots (analogue à la vitesse d'agitation dans les contacteurs

classiques), les coefficients globaux de transfert K_f et K_b tendent vers les coefficients chimiques k_f et k_b (équation II-16). Par conséquent, le coefficient pseudo-cinétique K tend vers la valeur du coefficient chimique k_f , qui ne dépend pas par définition de la vitesse d'agitation ou de la vitesse des plots dans le cas présent. Dans l'équation V-10, aucune hypothèse n'est faite sur la valeur de l'aire interfaciale réactive, et selon que l'ensemble de la surface du plot ou seulement les bords de celui-ci sont considérés, les équations V-13 et V-15 sont utilisées, afin d'estimer l'évolution du coefficient pseudo-cinétique K en fonction de la vitesse des plots (Figure V-7).

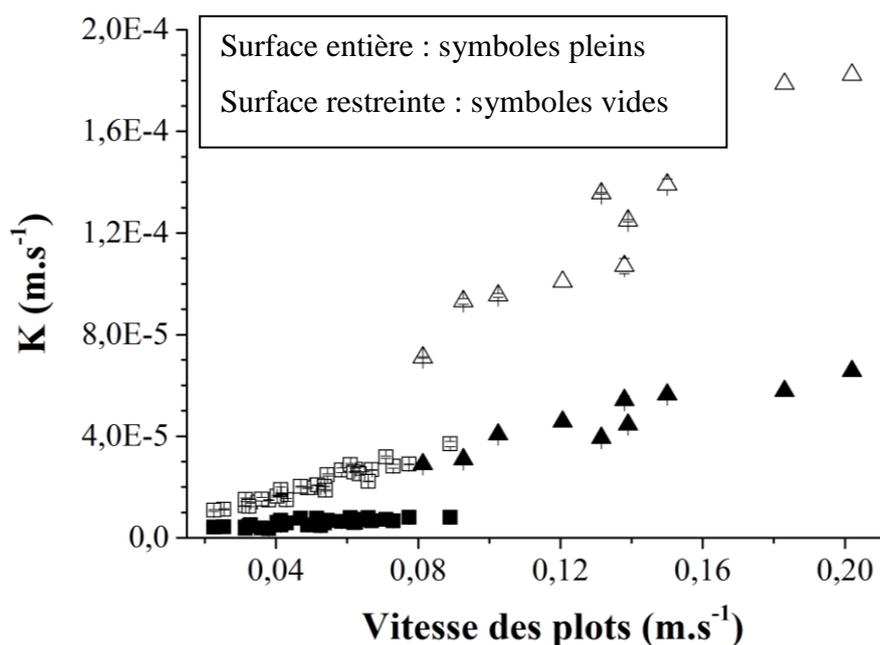


Figure V-7 : Evolution du coefficient K de la réaction d'extraction de Eu(III) par le DMDBTDMA en fonction de la vitesse des plots (3 répétitions), en faisant l'hypothèse d'une surface réactive correspondant à la surface entière des plots dans les puces longues (■) et courtes (▲) ou restreinte seulement aux fronts avant et arrière des plots dans les puces longues (□) et courtes (△).

Quel que soit le mode de calcul de l'aire interfaciale réactive adopté, la valeur du coefficient K dépend de la vitesse des plots. Par conséquent, le régime d'extraction correspondant est diffusionnel ou mixte. Les puces longues ont permis d'atteindre des temps de contact relativement longs (de l'ordre de 10 secondes) tandis que les puces courtes nous ont donné accès à des temps de contact bien plus courts (de l'ordre de la seconde). Par ailleurs, les puces courtes nous ont permis d'accéder à des vitesses de plots plus élevées (supérieures à 8 cm.s^{-1} –

Figure V-7), étant donné la plus faible surpression générée (voir partie III-3.4 sur la perte de charge dans un micro-canal).

Il est intéressant de noter qu'une continuité entre les expériences en puces longues et courtes est observée en considérant que l'ensemble du plot participe à la réaction d'extraction pour des vitesses de plots supérieures à 8 cm.s^{-1} , tandis que les films de phase organique séparant les plots des parois du micro-canal ne semblent pas y participer pour des vitesses inférieures à 8 cm.s^{-1} . Cette remarque rejoint les observations de Ghaini et al. [17] pour un écoulement segmenté formé dans un capillaire de diamètre interne $500 \mu\text{m}$. Ces auteurs ont montré qu'une augmentation de la vitesse des plots entraîne une participation croissante de la région du plot couverte par le film de phase organique, à partir d'une vitesse de plots de 8 cm.s^{-1} . En augmentant la vitesse des plots, l'épaisseur des films de diffusion de part et d'autre de l'interface diminue, tandis que l'épaisseur du film de phase organique entre les bords des plots de phase aqueuse et les parois du micro-canal augmente. Ainsi, pour une valeur de vitesse des plots de 8 cm.s^{-1} , il est probable que l'épaisseur de la couche diffusionnelle de phase organique soit plus petite que celle du film organique entre les plots et les parois du micro-canal, ce qui entraînerait une participation de l'ensemble de la surface des plots au transfert.

Bien que la valeur limite de 8 cm.s^{-1} pour l'apparition de l'influence du film sur l'extraction liquide-liquide doive être considérée avec prudence, quelle que soit l'extraction envisagée et à partir d'une certaine vitesse d'écoulement, **l'optimisation du transfert doit prendre en compte :**

- **l'épaisseur de la couche diffusionnelle de phase organique ;**
- **l'épaisseur de film organique entre les plots et la paroi du micro-canal.**

V-3.3. Proposition d'un modèle pour la description des expériences réalisées en microsystemes à écoulement segmenté

En régime diffusionnel, bien que la valeur du coefficient cinétique k_f ne puisse pas être déterminée, un minorant de celle-ci est donné par la valeur du coefficient K (équation V-10), en fonction de l'agitation des phases. Dans le cas général, le coefficient K est supposé dépendre à la fois du rapport des volumes des phases engagés et de la vitesse des plots. Les données expérimentales sont par conséquent ajustées en utilisant une fonction puissance à deux variables (équation V-18). L'hypothèse de la continuité du coefficient pseudo-cinétique en fonction de la

vitesse des plots est faite, ce qui amène à considérer comme surface réactive uniquement les fronts avant et arrière (équation V-15) pour une vitesse de plots inférieure à 8 cm.s⁻¹ et l'ensemble du plot (équation V-13) pour des vitesses supérieures.

La relation empirique reliant le coefficient K, le rapport des volumes et la vitesse des plots est la suivante :

$$K_{\text{modèle}} = \alpha \cdot (U_{\text{plot}})^{\beta} \cdot \left(\frac{V_{\text{a,plot}}}{V_{\text{o,slug}}} \right)^{\gamma} \quad (\text{V-18})$$

Avec $0,023 \leq U_{\text{plot}} \leq 0,202 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,35 \leq \frac{V_{\text{a,plot}}}{V_{\text{o,slug}}} \approx \frac{Q_{\text{a}}}{Q_{\text{o}}} \leq 1,18$, respectivement.

Les valeurs des paramètres d'ajustement α , β et γ sont répertoriées dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Paramètres d'ajustement associés à l'équation V-18, R² = 0,962

Paramètres	Valeurs des paramètres	
	Valeur	Ecart type
α	2,46.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁻⁵
β	0,829	0,035
γ	-0,02	0,05

Finalement, le coefficient pseudo-cinétique K semble être dépendant uniquement de la vitesse des plots et non pas du rapport des volumes des phases engagés. En effet, pour le domaine de rapports de volumes de phases testé, aucune influence significative de ce paramètre sur la valeur de K n'a pu être démontrée. Par suite, l'expression suivante pour le coefficient pseudo-cinétique K a été choisie :

$$K_{\text{modèle}} = \alpha \cdot (U_{\text{plot}})^{\beta} \quad (\text{V-19})$$

L'erreur relative entre les données expérimentales et le modèle défini par l'équation V-19 est tracée en fonction de la vitesse des plots (Figure V-8). Cette erreur est définie grâce à la relation suivante :

$$\text{Erreur relative (\%)} = 100 \cdot \frac{K - K_{\text{modèle}}}{K_{\text{modèle}}} \quad (\text{V-20})$$

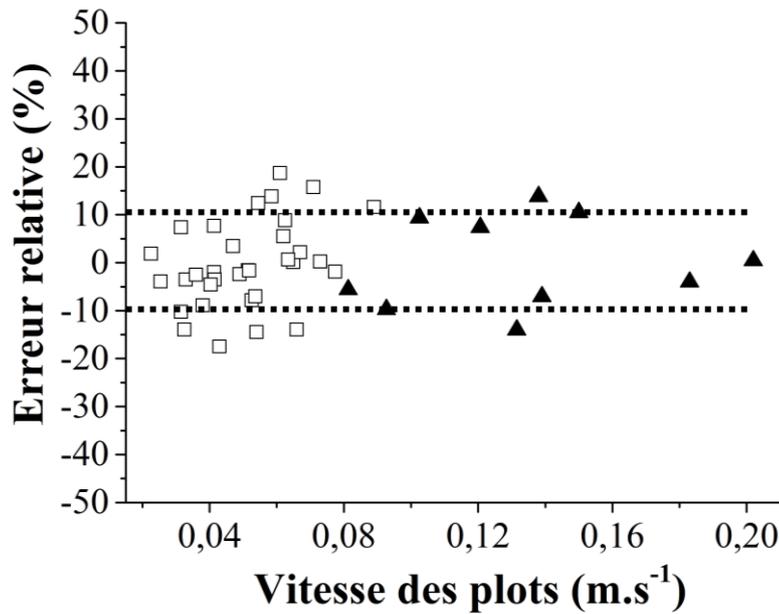


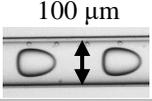
Figure V-8 : Erreur relative entre les valeurs expérimentale et estimée de K grâce à l'équation V-19, en fonction de la vitesse des plots, en faisant l'hypothèse d'une contribution au transfert de l'ensemble de la surface des plots pour les vitesses supérieures à 8 cm.s^{-1} , dans les puces courtes (\blacktriangle), et des fronts avant et arrière uniquement pour les vitesses inférieures, dans les puces longues (\square).

La plupart des points expérimentaux présentent une erreur relative par rapport au modèle empirique proposé inférieure à 10%. Pour une vitesse de plot donnée, le coefficient K , minorant du coefficient chimique de la réaction d'extraction de Eu(III) par le DMDBDMA, peut être prédit de façon précise par l'équation V-19. Une augmentation de la vitesse des plots induit une recirculation accrue des composés au sein des phases continue et dispersée, et une diminution de l'épaisseur des films de diffusion de part et d'autre de l'interface [25]. Par conséquent, afin de maximiser la cinétique d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté, la maximisation de la vitesse des plots, tout en restant en régime d'égouttement, devrait être une priorité. Cependant, il est nécessaire de garder présent à l'esprit que pour une longueur d'extraction donnée, le temps de contact varie de façon inversement proportionnelle à la vitesse des plots. Ainsi, une augmentation inconsidérée de la vitesse des plots peut être contre-productive si la maximisation des rendements d'extraction dans un microsysteme donné est recherchée. Plus la vitesse des plots est élevée, plus les coefficients globaux de transfert de masse K_f et K_b seront élevés (eqn II-16), mais plus les temps de contact résultants seront faibles. Il convient donc d'optimiser la vitesse des plots en fonction du but recherché. Ce point fera

l'objet d'un approfondissement dans le cadre de la simulation numérique d'un écoulement segmenté en microsystemes (Chapitre VI).

Dans notre étude des écoulements segmentés en microsystemes, une valeur maximale de $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ a été obtenue pour le coefficient K pour une vitesse des plots de $20,2 \text{ cm.s}^{-1}$, en considérant l'ensemble du plot comme surface réactive (voir Tableau V-4). Afin d'atteindre le régime chimique, des expériences complémentaires auraient dû être réalisées à des vitesses de plots supérieures, mais celles-ci n'étaient pas accessibles avec notre montage expérimental. A des fins d'illustration, les paramètres opératoires liés à la création des plots de longueur et de vitesse les plus faibles sont aussi répertoriés dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Conditions opératoires pour la création d'un écoulement segmenté, caractéristiques de l'écoulement et calcul du coefficient K (équation V-10).

Q_o (mL.h ⁻¹)	Q_a (mL.h ⁻¹)	U_{plot} (cm.s ⁻¹)	t (s)	Aire interfaciale spécifique (m ⁻¹)		K (m s ⁻¹) x 10 ⁵		Photographie microscopique
				A_{bords}	A_{plot}	avec A_{bords}	avec A_{plot}	
2,03 ±0,01	0,71 ±0,01	13,8	0,8	40900	80700	10,70 ±0,03	5,42±0,15	
2,77 ± 0,01	1,48± 0,01	20,2	0,55	25700	71500	18,20 ±0,08	6,56±0,10	
0,39 ±0,01	0,18 ±0,01	2,3	16,7	23400	59800	1,08±0,03	0,42±0,01	

Les valeurs obtenues pour le coefficient pseudo-cinétique K en fonction de la vitesse des plots peuvent être comparées aux valeurs de la littérature⁴⁵, pour les contacteurs usuels.

V-3.4. Comparaison avec les coefficients cinétiques obtenus dans la littérature

Les coefficients cinétiques obtenus dans la littérature pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA sont récapitulés dans le tableau V-5, en regard des conditions

⁴⁵ Comme dans le cadre de ce travail, le coefficient dépend de [DMDBTDMA] et [NO₃⁻] considérées constantes, la comparaison des coefficients obtenus avec ceux de la littérature se doit d'être nuancée.

expérimentales, à savoir le type de contacteur utilisé et les concentrations de HNO₃ et DMDBTDMA choisies. La comparabilité des différentes études est ici discutée :

- Dans les travaux de Toulemonde [6], Daldon [7], et Charbonnel [26], le coefficient chimique de réaction k_f est défini par l'équation II-11 :

$$J_{\text{chim}} = k_f X_i - k_b Y_i \quad (\text{II-11})$$

En partant de cette même équation, un minorant K du coefficient chimique de réaction k_f a pu être déterminé en microsystemes à écoulement segmenté (équation V-10). Etant donné que les mêmes équations sont utilisées et qu'un premier ordre est supposé par rapport au soluté dans ces travaux, nous avons estimé que les coefficients K et k_f étaient comparables ;

- Le coefficient de transfert défini par Weigl et al. [4] est le coefficient global de transfert direct K_f . En effet, Weigl et al. ont choisi de tracer l'évolution de $J_{t=0}/[M^{3+}]_{t=0}$. Or, étant donné qu'à l'état initial, la concentration du complexe dans la phase organique est nulle, si l'on reprend l'équation II-16 :

$$J_{t=0} = K_f [M^{3+}]_{t=0} \quad (\text{V-21})$$

Soit

$$J_{t=0}/[M^{3+}]_{t=0} = K_f \quad (\text{V-22})$$

Les coefficients K et K_f sont très proches mais pas rigoureusement égaux. En effet, en microsystemes à écoulement segmenté, d'après l'équation V-7 :

$$K_f = \frac{1}{\frac{A}{V_{a,\text{plot}}} \left(1 + \frac{K_f}{K_b} \frac{V_{a,\text{plot}}}{V_{o,\text{slug}}} \right)} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \left(\frac{X_{\text{eq}} - X}{X_{\text{eq}} - X_{\text{ini}}} \right) \quad (\text{V-23})$$

Cette définition auto-référentielle ne peut normalement pas être simplifiée (équation V-8 valide uniquement en régime chimique) et la définition de K permet de surmonter cette difficulté pour des temps de contact non nuls. Nous supposons que la comparaison entre K et K_f est ici valide mais critiquable ;

- Enfin, Simonin démontre [27] d'une part que le régime étudié est diffusionnel en cellule à membrane rotative, et d'autre part que la résistance au transfert dans la phase aqueuse est négligeable par rapport à celle de la phase organique. Par conséquent, d'après l'équation II-17 :

$$R_f = \frac{1}{K_f} \approx \frac{1}{(K_D)_{M,eq} \cdot k_o} = (R_d)_{diff,o} \quad (V-24)$$

Ainsi, J.P. Simonin établit la valeur de K_f à $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. De même que pour Weigl et al., le coefficient K n'est pas rigoureusement égal à K_f , mais nous considérerons que l'écart entre les deux est suffisamment faible pour autoriser une comparaison.

Tableau V-5 : Conditions opératoires et coefficients de transfert de masse obtenus pour l'extraction de Eu(III) par le DMDBTDMA dans différents contacteurs.

* Calcul détaillé en annexe V-1

Références	Contacteur utilisé	Conditions opératoires	Régime	K ($m.s^{-1}$) x 10^5 Diffusionnel ou mixte	k_f ($m.s^{-1}$) x 10^5 Chimique
Toulemonde – 1995 [6]	Cellule de Lewis	2;4;6 mol.L ⁻¹ HNO ₃ 1 mol.L ⁻¹ DMDBTDMA dans le <i>n</i> -dodécane	Supposé chimique		7.10 ⁻² 1,4.10 ⁻¹ 2.10 ⁻¹
Daldon – 1997 [7]	Cellule de Lewis	2 mol.L ⁻¹ HNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹ DMDBTDMA dans le TPH	Supposé chimique		6,7.10 ⁻²
Charbonnel – 1999 [26]	Cellule de Lewis	2 mol.L ⁻¹ HNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹ DMDBTDMA dans le TPH	Supposé chimique		7.10 ⁻²
Weigl – 2001 [4]	Cellule de Nitsch	3,5 mol.L ⁻¹ HNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹ DMDBTDMA dans le TPH	Mixte	$K_f = 2,6$	
Simonin – 2014 [27]	Cellule à membrane rotative (RMC)	2 mol.L ⁻¹ HNO ₃ 0,5 mol.L ⁻¹ DMDBTDMA dans le TPH	Diffusionnel	$K_f = 8,8.10^{-2}$ $K = 1,7.10^{-1*}$	
Ce travail - 2018	Ecoulement segmenté en microsystemes	4 mol.L ⁻¹ HNO ₃ 1 mol.L ⁻¹ DMDBTDMA dans le <i>n</i> -dodécane	Diffusionnel	6,56 ± 0,01	

La cinétique d'extraction de Eu(III) par le DMDBTDMA a fait l'objet de recherches continues de la part de Toulemonde [6], Daldon [7], Charbonnel et al. [26], Weigl et al. [4], et plus récemment de la part de Simonin et al. [27] grâce à l'utilisation de techniques inédites comme la cellule à membrane rotative [28].

Un résultat intéressant de la thèse de Toulemonde [6] concerne la dépendance du coefficient cinétique d'extraction envers la concentration de HNO_3 . Une augmentation de la concentration de HNO_3 induit une augmentation de la vitesse d'extraction de Eu(III) par le DMDBTDMA. Par ailleurs, il semblerait que la concentration de DMDBTDMA et la nature du diluant utilisé aient une influence mineure sur la cinétique d'extraction (à moins que les deux effets ne se compensent parfaitement) puisque Toulemonde [6], Daldon [7] et Charbonnel [26] ont trouvé exactement le même coefficient de transfert pour une concentration de HNO_3 de 2 mol.L^{-1} mais une concentration de DMDBTDMA variant de 1 mol.L^{-1} à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et un diluant différent (*n*-dodécane, tétra propylène hydrogéné (TPH)).

A l'inverse, il semble que le contacteur utilisé ait une influence forte sur le coefficient de transfert obtenu car l'efficacité de l'agitation des phases dépend directement du type de contacteur. Ainsi, grâce à l'invention de la cellule à membrane rotative, Simonin [27] a obtenu un coefficient de transfert de l'ordre de deux fois plus élevé que celui obtenu par Daldon et Charbonnel en cellule de Lewis (voir calcul en annexe V-1). De plus, Simonin et al. [27] ont rapporté que le régime cinétique atteint était diffusionnel, alors que les travaux précédents, hormis celui de Weigl et al. [4], stipulaient qu'un régime chimique était atteint. Il est possible que le plateau atteint par les coefficients de transfert dans le cadre des travaux de Toulemonde, Daldon et Charbonnel ne soit pas caractéristique du régime chimique mais résulte d'un glissement des fluides sur les pales d'agitation, comme mentionné en II-2.2.1, et expliqué par Danesi [29] et Simonin [27]. En cellule de Nitsch, créée à l'origine afin de surmonter les défauts inhérents aux cellules de Lewis, Weigl et al. [4] ont aussi atteint un régime diffusionnel, avec un coefficient de transfert maximal de $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, pour une concentration de HNO_3 similaire à celle utilisée dans le cadre de notre étude des écoulements segmentés en microsystemes, soit $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$. La valeur identifiée pour le coefficient pseudo-cinétique maximal dans nos expériences en microsystemes est de l'ordre de $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Il est probable que la forte recirculation des composés dans les plots de phase aqueuse et les slugs de phase organique soit responsable d'une forte diminution de l'épaisseur des films diffusionnels de part et d'autre de l'interface. Cependant, comme mentionné précédemment, ce pseudo-coefficient de transfert a

été obtenu pour des concentrations de HNO_3 et de DMDBTDMA fixées, et une étude complète de la cinétique d'extraction nécessiterait plus de détails sur les énergies d'activation mises en jeu en microsystemes, ce qui n'était pas l'objet de la présente thèse.

V-4. Conclusion

L'étude de l'extraction liquide-liquide réactive en microsystemes à écoulement segmenté a été réalisée pour le système chimique $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBTDMA}$ dans deux jonctions en T de longueurs d'extraction différentes, permettant d'obtenir une plage de vitesses de plots allant de 2 à $20,2 \text{ cm.s}^{-1}$.

En faisant l'hypothèse d'un ordre 1 de la réaction par rapport à l'euporium(III), la théorie du double film a été adaptée et appliquée à un écoulement segmenté en microsystemes, en prenant en compte :

- une réaction volumique proche de l'interface⁴⁶ et non un simple équilibre de partage ;
- l'existence probable de films de diffusion de part et d'autre de l'interface, comme décrit dans les modèles du double film, de la pénétration ainsi que du renouvellement de la surface.

Dans notre étude des écoulements segmentés en microsystemes, une valeur de $6,6.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ a été obtenue pour le coefficient K (équation V-10) qui est un minorant du coefficient chimique de la réaction directe, pour une vitesse des plots de $20,2 \text{ cm.s}^{-1}$, en considérant l'ensemble du plot comme surface réactive (voir Tableau V-4).

L'efficacité des microsystemes à écoulement segmenté est bien supérieure à celle des écoulements parallèles. Ainsi, des rendements supérieurs à 90% ont pu être obtenus grâce aux écoulements segmentés, alors qu'en écoulements parallèles, toutes conditions égales par ailleurs, le rapport de volumes des phases engagés étant fixé à 16,7, le rendement maximal d'extraction potentiellement atteignable à l'équilibre était limité à $(37,0 \pm 1,4) \%$. L'écoulement segmenté permet par conséquent de :

- tester des rapports de volumes des phases proches de 1, y compris pour des phases de viscosités très différentes, pour lesquels le rendement d'extraction à l'équilibre pour le système $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBTDMA}$ avoisine les 95% ;

⁴⁶ Impliquant des « concentrations volumiques » exprimées en mol.m^{-3}

- diminuer les résistances diffusionnelles au transfert de masse, et accélérer les réactions d'extraction liquide-liquide par rapport aux écoulements parallèles.

Ainsi, l'utilisation des microsystemes à écoulement segmenté est une avancée pour l'intensification des procédés et est une piste prometteuse pour la recherche analytique. Grâce aux écoulements segmentés il est possible de :

- contrôler quasi-parfaitement l'hydrodynamique, ce qui permet d'ajuster précisément l'aire interfaciale spécifique tout en consommant très peu de réactifs susceptibles d'être coûteux (extractants) ou irradiants (radionucléides) ;
- s'affranchir le plus possible de la résistance diffusionnelle au transfert de masse, et par conséquent accélérer les réactions d'extraction ;
- déterminer le régime atteint (diffusionnel ou chimique) pour des cinétiques de transfert rapides ($>10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$) en contrôlant la vitesse des gouttes/plots.

Cependant, le modèle analytique proposé ne permet pas de décrire :

- la potentielle hétérogénéité des concentrations d'analyte dans la phase dispersée aqueuse et de complexe métallique dans la phase continue organique ;
- l'écart de vitesses entre phase dispersée et phase continue en microsystemes à écoulement segmenté qui, même s'il est faible, existe.

Finalement, le modèle analytique aboutit à la détermination du coefficient pseudo-cinétique K (eqn V-10), tendant vers k_f , mais pas à la véritable valeur de ce coefficient chimique k_f .

Afin de pallier ces manques, un modèle numérique de l'extraction liquide-liquide réactive a été développé en microsystemes à écoulement segmenté couplant hydrodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide. Ce modèle fait l'objet du chapitre VI.

Bibliographie

1. Kole, S. and P. Bikkina, *A parametric study on the application of microfluidics for emulsion characterization*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. **158**: p. 152-159.
2. Jousse, F., et al., *Compact model for multi-phase liquid-liquid flows in micro-fluidic devices*. Lab on a chip, 2005. **5**(6): p. 646-656.
3. Gannaz, B., et al., *Extraction of Lanthanides(III) and Am(III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007. **25**(3): p. 313-337.
4. Weigl, M., et al., *Kinetics of lanthanide/actinide co-extraction with N,N'-dimethyl-N,N'-dibutyltetradecylmalonic diamide (Dmdbtdma)*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001. **19**(2): p. 215-229.
5. Danesi, P.R. and R. Chiarizia, *The kinetics of metal solvent extraction*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1980. **10**(1): p. 1-126.
6. Toulemonde, V., *Cinétique d'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides (iii) et des lanthanides (iii) par des extractants à fonction amide*. 1995, Thèse de l'Université Paris 6.
7. Daldon, M., *Etude des cinétiques d'extraction des nitrates de lanthanides (III) et d'actinides (III) par le diamide DMDBDTMA*. 1997, Université Paris 11.
8. Nigond, L., *Propriétés extractantes des N,N,N',N'-tétraalkyl-alkyl-2-propanediamides-1,3*. 1992, Thèse de l'Université de Clermont-Ferrand II.
9. Burns, J.R. and C. Ramshaw, *The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries*. Lab on a chip, 2001. **1**(1): p. 10-15.
10. Lewis, W.K. and W.G. Whitman, *Principles of gas absorption*. Industrial and Engineering Chemistry, 1924. **16**(12): p. 1215-1220.
11. Lewis, J.B., *The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces - Part I: The determination of individual transfer coefficients for binary systems*. Chemical Engineering Science, 1954. **3**(6): p. 248-259.
12. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Présentation générale*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J2760**.
13. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J2761**.
14. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Définition du procédé - Réactifs industriels*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J2762**.
15. Taylor, G.I., *Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube*. Journal of Fluid Mechanics, 1961. **10**(02): p. 161-165.
16. Bretherton, F.P., *The motion of long bubbles in tubes*. Journal of Fluid Mechanics, 1961. **10**(2): p. 166-188.
17. Ghaini, A., M.N. Kashid, and D.W. Agar, *Effective interfacial area for mass transfer in the liquid-liquid slug flow capillary microreactors*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(4): p. 358-366.
18. Marchessault, R.N. and S.G. Mason, *Flow of entrapped bubbles through a capillary*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1960. **52**(1): p. 79-84.
19. Mac Giolla Eain, M., V. Egan, and J. Punch, *Film thickness measurements in liquid-liquid slug flow regimes*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2013. **44**: p. 515-523.
20. Fairbrother, F. and A.E. Stubbs, *Study in electro-endosmosis. Part VI. The "bubble-tube" method of measurement*. Journal of Chemical Society, 1935: p. 527-529.

21. Irandoust, S. and B. Anderson, *Liquid film in Taylor flow through a capillary*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. **28**: p. 1684-1688.
22. Aussillous, P. and D. Quéré, *Quick deposition of a fluid on the wall of a tube*. Physics of Fluids, 2000. **12**(10): p. 2367-2371.
23. Hellé, G., *Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse*. 2014, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie.
24. Hellé, G., C. Mariet, and G. Cote, *Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems Eu(III)/HNO₃/DMDBTMA and U(VI)/HCl/Aliquat® 336*. Microfluidics and Nanofluidics, 2014. **17**(6): p. 1113-1128.
25. Dessimoz, A.-L., et al., *Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors*. Chemical Engineering Science, 2008. **63**(16): p. 4035-4044.
26. Charbonnel, M.C., et al., *Extraction of lanthanides(III) and actinides(III) by N,N'-substituted malonamides: thermodynamic and kinetic data*. Proceedings of ISEC'99, Barcelona, Spain, 1999. **2**: p. 1333-1338.
27. Simonin, J.P., et al., *Kinetics of liquid/liquid extraction of europium(III) cation by two malonic diamides*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014. **32**(4): p. 365-377.
28. Simonin, J.P. and J. Weill, *Rotating membrane cell technique for the study of liquid/liquid extraction kinetics*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. **16**(6): p. 1493-1514.
29. Danesi, P.R., *Solvent extraction kinetics*, in *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2004: New York. p. 203-251.

- Chapitre VI -

**Proposition d'un modèle numérique
d'extraction liquide-liquide réactive
en microsystemes à écoulement
segmenté**

VI Proposition d'un modèle numérique d'extraction liquide-liquide réactive en microsystèmes à écoulement segmenté

Un modèle analytique du transfert de masse en microsystème à écoulement segmenté a été présenté chapitre V. Bien que permettant de caractériser la vitesse globale de l'extraction grâce à la définition d'un coefficient pseudo-cinétique, ce modèle souffre de deux limitations principales :

- Il ne permet pas de prendre en compte la potentielle hétérogénéité des concentrations de l'analyte dans la phase dispersée aqueuse et de complexe dans la phase continue organique, ni l'écart de vitesses entre phase dispersée et phase continue qui a une influence sur le transfert des composés entre cellules unitaires de fluide (Figure V-4) ;
- En unifiant résistances diffusionnelles et chimique par la définition du coefficient pseudo-cinétique K , **le modèle analytique ne permet pas d'obtenir la valeur réelle du coefficient chimique de réaction k_f en régime diffusionnel, mais seulement un minorant de ce dernier.**

Un modèle numérique de l'extraction liquide-liquide réactive en microsystèmes à écoulement segmenté prenant en compte indépendamment résistances diffusionnelles et chimique en régime diffusionnel est donc nécessaire. Le développement d'un tel modèle relève autant d'un impératif de chimie verte (recherche d'une consommation minimale de réactifs) que d'un impératif d'adaptabilité des résultats obtenus sur le système $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBTDMA}$ aux autres systèmes chimiques. Au-delà de la visualisation simple des phénomènes inhérents aux microsystèmes à écoulement segmenté, la modélisation, utilisée comme outil de comparaison pour les expériences réalisées en microsystèmes, se donne pour but ultime la détermination de coefficients chimiques de réaction, **quel que soit le régime cinétique.**

VI-1. Objectifs et stratégie de la modélisation numérique

Ce modèle numérique a pour ambition de permettre la visualisation de l'évolution :

- de l'épaisseur du film de phase organique entre les parois du micro-canal et les bords des plots de phase dispersée ;
- des cercles de recirculation des composés au sein des deux phases en fonction de la vitesse des plots pour la partie « hydrodynamique » ;
- de l'épaisseur des films diffusifs en fonction de cette même vitesse pour la partie « transfert de masse ».

Finally, grâce à la description précise des résistances diffusionnelles et chimique, **le modèle numérique se donne pour objectif l'obtention de la valeur réelle du coefficient chimique de réaction k_f (et non seulement un minorant de celle-ci), et ce, même si les expériences ont été menées en régime diffusionnel.**

The support of the numerical model, COMSOL® Multiphysics, is a simulation software based on the finite element method. This software allows the simulation of coupled or multi-physical phenomena. For the simulations realized in this thesis, the version 5.3 of COMSOL® Multiphysics was used. The « Microfluidic » module was installed and the following physics were used :

- Laminar flow, Level Set ;
- Transport of diluted species⁴⁷.

This model taking into account hydrodynamics and mass transfer is called « global » in the following. After having described the global model, the steps of simulation of hydrodynamics and mass transfer will be validated successively in the case of the chemical system Eu(III)/HNO₃/DMDBTDM. A second application of the global model to the prototyping of microsystems will be illustrated for the chemical system U(VI)/HNO₃/TBP.

VI-2. Description du modèle numérique global

For simplicity, in this part we suppose **one dispersed aqueous phase charged with analyte and one continuous organic phase constituted by diluent and extractant**⁴⁸.

⁴⁷ It is the name given by the editor of the software for the transport of species, diluted or not.

⁴⁸ The model can be adapted to describe a desextraction, or the use of a continuous aqueous phase and a dispersed organic phase.

Le tableau VI-1 décrit l'utilisation du modèle numérique global. On y retrouve les étapes suivantes :

- Une étape hydrodynamique, qui nécessite des données physico-chimiques propres aux deux phases (masses volumiques, viscosités, tension interfaciale), ainsi que des données opérationnelles (espacement entre plots, diamètre du micro-canal, rapport des volumes des phases, perte de charge sur la longueur d'une cellule unitaire de fluide), et a pour objectif d'obtenir la forme des plots de phase dispersée et les champs de vitesses internes aux plots de phase dispersée et aux slugs de phase continue. Cette étape doit être réalisée en premier lieu.
- Une étape « transfert de masse biphasique », qui intègre les résultats du modèle hydrodynamique et les paramètres de la réaction chimique considérée (concentrations initiales des réactifs, épaisseurs des films de diffusion de part et d'autre de l'interface tels que définis dans la théorie du double film δ_a et δ_o , coefficient de distribution à l'équilibre $(K_D)_{M,eq}$, coefficient chimique de la réaction k_f), afin d'obtenir la variation de la concentration des différentes formes du soluté dans les phases dispersée et continue au cours du temps, la variation du flux de consommation du soluté à l'interface, et par conséquent l'évolution du rendement d'extraction. L'estimation de la valeur du coefficient chimique de la réaction k_f est alors réalisée grâce à l'ajustement des résultats simulés aux points expérimentaux.

Tableau VI-1 : Logigramme complet pour l'utilisation et le couplage des modèles hydrodynamique et de transfert de masse pour l'obtention du coefficient chimique d'extraction.

Etape	Action	Ressources
Choix des conditions opératoires	Choix du système chimique étudié Choix du microcanal Caractéristiques des écoulements	ρ, η, σ R $e, \Delta P, L_{plot, ini}$
	Calcul de ΔP à imposer $\Delta P = f(\text{vitesse des gouttes})$ Calcul de δ_{ini}	A tester
Modèle hydrodynamique	Définitions des paramètres d'entrée du modèle Calcul du modèle hydrodynamique	COMSOL
Extraction des résultats	Fraction volumique phils Forme de la goutte Champs de vitesse interne et externe	
Traitement des résultats	Fraction volumique phils Forme de la goutte Champs de vitesse interne et externe	Excel
Modèle de transfert de masse	Définitions des paramètres d'entrée du modèle	$D, \delta_{a,o}$ K_D, X_{ini}, Y_{ini}
	Chargement de la géométrie, des champs de vitesse, de la fraction volumique phils, des fonctions seuils	Définition k_f
	Calcul du modèle de transfert de masse	COMSOL
	Solution cohérente ?	
Extraction des résultats	Evolution de la concentration de l'analyte Evolution de la concentration du complexe	
Comparaison avec résultats expérimentaux	Solution adaptée ?	$E(\%) = f(\text{temps de contact})$
	Détermination finale du coefficient chimique d'extraction k_f pour toutes les vitesses testées expérimentalement	

VI-2.1. Première étape du modèle global : hydrodynamique d'un écoulement segmenté

Pour la première étape du modèle, les caractéristiques principales d'un écoulement segmenté sont déduites en partant de simples données physico-chimiques, géométriques et opérationnelles, grâce à la résolution des équations de Navier-Stokes sur chaque élément du maillage. Dans le cas de la détermination d'un coefficient chimique de réaction d'extraction, il faut effectuer une simulation la plus précise et réaliste possible en termes de conditions opératoires (géométrie du micro-canal, vitesse des gouttes, espacement entre gouttes) des expériences réalisées en microsystemes.

VI-2.1.1. Données initiales

Les données initiales se répartissent en trois groupes :

- Les données physico-chimiques des phases étudiées : masses volumiques ρ , viscosités η , tension interfaciale σ ;
- Les paramètres géométriques du microsysteme étudié : rayon du micro-canal cylindrique R ;
- Les conditions opératoires : espacement entre plots e , longueur initiale de plot $L_{\text{plot,ini}}$, différentiel de pression sur une cellule unitaire de fluide ΔP (voir Figure V-4 pour la définition d'une cellule unitaire de fluide).

Ces données initiales sont récapitulées dans le tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Paramètres d'entrée du modèle hydrodynamique

Paramètres d'entrée du modèle	Abréviations
Masse volumique de la phase continue organique (kg.m ⁻³)	ρ_o
Masse volumique de la phase dispersée aqueuse (kg.m ⁻³)	ρ_a
Viscosité de la phase continue organique (Pa.s)	η_o
Viscosité de la phase dispersée aqueuse (Pa.s)	η_a
Tension interfaciale (N.m ⁻¹)	σ
Rayon du micro-canal (m)	R
Espacement entre gouttes (m)	e
Différentiel de pression sur une cellule unitaire de fluide (Pa)	ΔP
Longueur initiale de plot (m)	$L_{plot,ini}$
Epaisseur initiale de film de phase continue (m)	δ_{ini}

Il est important de noter le fait que le différentiel de pression sur une cellule unitaire de fluide n'est souvent pas connu expérimentalement. Il s'agit ici d'un paramètre de simulation dont la valeur est ajustée pour obtenir la même vitesse de plots qu'expérimentalement en fin de simulation. De même, la géométrie du plot varie entre l'état initial et son état final. La longueur initiale de plot est donc aussi ajustée de manière à obtenir en fin de simulation la longueur de plot observée expérimentalement (Figure VI-1). L'épaisseur de film initiale, δ_{ini} , est quant à elle estimée grâce à l'équation d'Aussillous et Quéré [1] dont la vraisemblance a été testée dans le chapitre V.

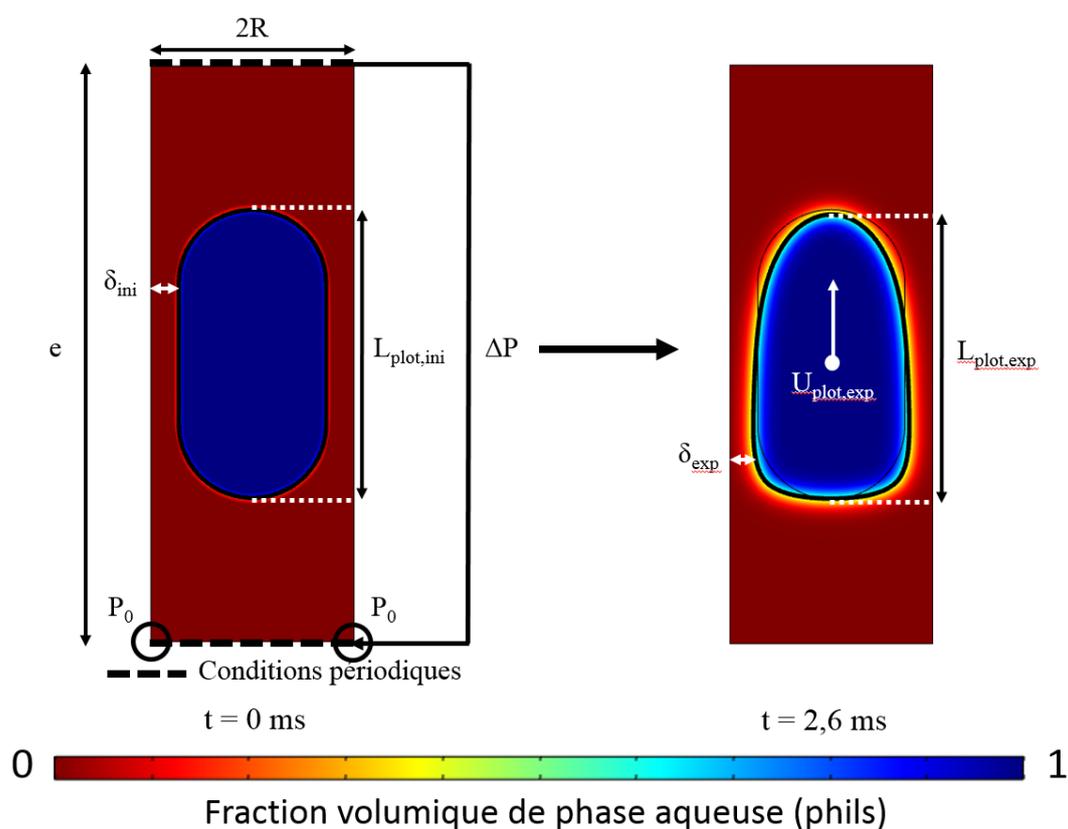


Figure VI-1 : Illustration de l'évolution de la simulation au cours du temps entre l'état initial et l'état final, défini comme la première réapparition du plot au point initial. Système chimique $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBTDMA}$, vitesse de plots de $11,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, longueur initiale de plot de $150 \mu\text{m}$, espacement de $300 \mu\text{m}$.

VI-2.1.2. Paramétrages principaux

La première étape hydrodynamique du modèle permet de simuler l'évolution des écoulements sur une longueur de microsysteme égale à l'espacement entre plots successifs (Figure VI-1). Les paramétrages principaux de la première étape du modèle concernent la mise en place du caractère périodique de la population de plots simulée (Figure VI-2), et des propriétés de surface des parois du micro-canal.

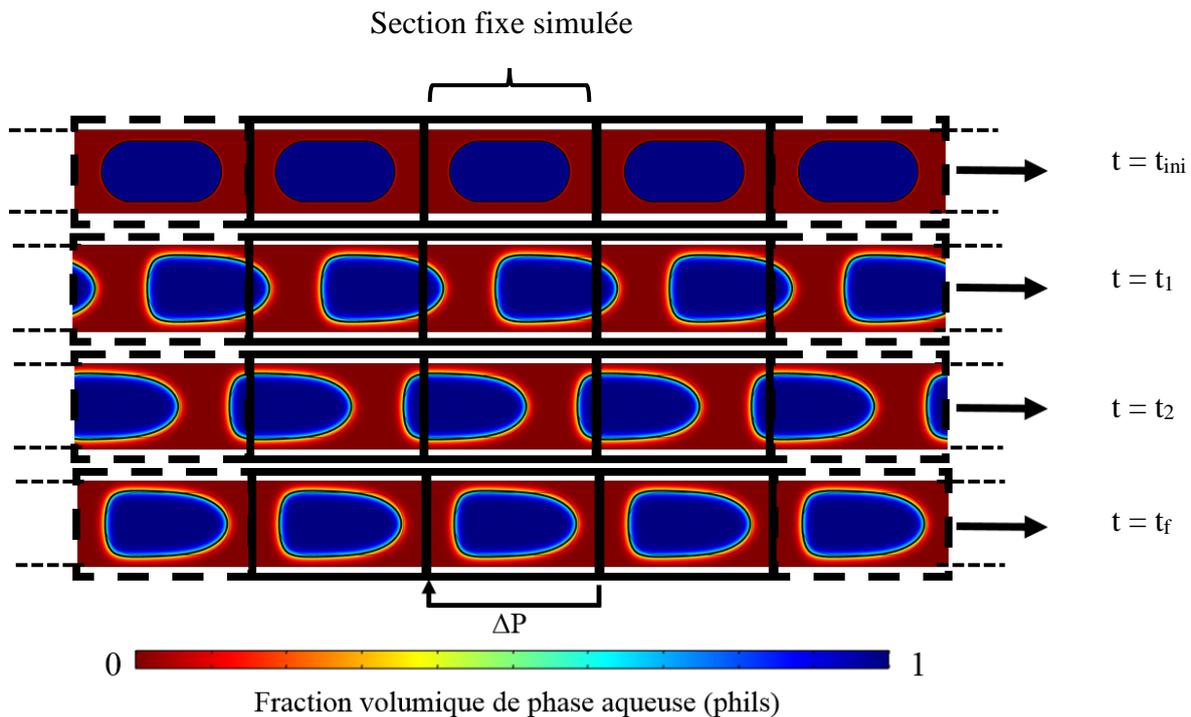


Figure VI-2 : Illustration du caractère périodique de l'écoulement segmenté grâce à l'observation d'une section fixe du micro-canal. Système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, vitesse de plots de 11,2 cm.s⁻¹, longueur initiale de plot de 150 μm, espacement de 300 μm.

L'observation d'une section fixe du micro-canal de longueur égale à l'espacement entre plots successifs permet d'illustrer le caractère périodique de l'écoulement segmenté en microsystemes. Quel que soit le temps t , la répétition de cette section permet de décrire l'ensemble de l'écoulement.

Par conséquent, les ajustements principaux de la première étape du modèle sont les suivants :

- La définition d'une **condition de flux périodique** entre l'avant et l'arrière de la section fixe, avec un différentiel de pression ΔP entre les deux, dont la valeur est choisie de manière à ce que la vitesse finale du plot soit égale à celle déterminée expérimentalement (Figures VI-1 et VI-2) ;
- La définition d'une **contrainte de pression** sur la partie arrière de la section fixe, nécessaire pour la convergence du modèle, et choisie telle que $P_0 = 1.10^6$ Pa ;

- Enfin, la définition d'une paroi mouillée avec un angle de contact nul afin de simuler une paroi hydrophobe dans le cas présent⁴⁹.

Un maillage normal (taille d'élément constitutif de l'ordre de 3 μm) est utilisé pour la modélisation de l'hydrodynamique, résultat d'un compromis entre précision (notamment au niveau des lignes de champs de vitesse ultérieurement exportées) et rapidité des calculs. La simulation est menée pour des pas de temps de 0,0001 s et une durée totale suffisante pour observer la première réapparition du plot au point initial (de l'ordre d'une dizaine de millisecondes pour une vitesse de plots de quelques $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

VI-2.1.3. Résultats essentiels du modèle hydrodynamique

De nombreux résultats peuvent être tirés de la simulation de l'hydrodynamique de l'écoulement segmenté avec COMSOL® Multiphysics. Parmi eux, les résultats obtenus pour la première réapparition du plot au point initial, pour $t=t_f$, et nécessaires pour l'étape ultérieure du modèle sont les suivants :

- La forme du plot de phase dispersée ;
- La fraction volumique de phase aqueuse en tout point de la section ;
- L'épaisseur minimale du film de phase organique entre le plot et les parois du micro-canal, δ ;
- Les champs de vitesses internes aux plots et aux slugs, définissant les cercles de recirculation des composés.

Afin de se placer dans le référentiel du plot, la vitesse moyenne du plot U_{plot} est soustraite aux vecteurs vitesses, avant exportation de l'ensemble de ces résultats, puis traitement sous Excel, afin de les rendre lisibles pour la deuxième étape du modèle global.

⁴⁹ S'il s'agissait d'une phase aqueuse continue, une paroi mouillée serait définie avec un angle de contact nul également afin de simuler une paroi hydrophile.

VI-2.2. Seconde étape du modèle global : transfert de masse

La deuxième étape du modèle permet le calcul du rendement d'extraction en partant des résultats obtenus à l'étape hydrodynamique précédente et de données sur le transfert de masse du système concerné. L'ajustement des résultats simulés aux résultats expérimentaux autorise la détermination du coefficient chimique d'extraction k_f , pour l'ensemble des vitesses testées expérimentalement.

On suppose que les caractéristiques physico-chimiques des phases restent constantes⁵⁰ quelle que soit l'avancée de la réaction. Par conséquent, on admet que le transfert de masse n'a pas d'influence sur l'hydrodynamique des écoulements.

VI-2.2.1. Données initiales

Les données initiales de la deuxième étape du modèle se répartissent en quatre groupes :

- Les données sur le transfert de masse au sein des phases dispersée et continue : coefficients de diffusion D , épaisseur des films diffusionnels δ_a et δ_o , champs de recirculation au sein des deux phases ;
- Les données caractérisant la réaction localisée à l'interface : concentrations initiales en soluté dans les deux phases X_{ini} et Y_{ini} , coefficient de distribution à l'équilibre $(K_D)_{M,eq}$, coefficient chimique de la réaction d'extraction k_f ;
- Les paramètres géométriques du microsystème étudié : rayon du micro-canal cylindrique R ;
- Les conditions opératoires : espacement entre plots e , forme de la goutte ;

Ces données initiales sont récapitulées dans le tableau VI-3.

⁵⁰ L'extractant en phase organique et l'acide de la phase aqueuse étant présents en large excès par rapport au soluté. Expérimentalement, cette hypothèse est *a priori* vérifiée car aucune variation des caractéristiques (forme et vitesse des plots, espacement entre plots successifs) des populations de plots au cours du temps n'est observée.

Tableau VI-3 : Paramètres d'entrée du modèle de transfert de masse

Paramètres d'entrée du modèle	Abréviations
Coefficient de diffusion du complexe dans la phase continue organique ($m^2.s^{-1}$)	D_o
Coefficient de diffusion de l'analyte dans la phase dispersée aqueuse ($m^2.s^{-1}$)	D_a
Epaisseur du film diffusionnel de phase continue organique (m)	δ_o
Epaisseur du film diffusionnel de phase dispersée aqueuse (m)	δ_a
Champ de recirculation interne à la phase continue organique ($m.s^{-1}$)²	$(u,v)_o$
Champ de recirculation interne à la phase dispersée aqueuse ($m.s^{-1}$)²	$(u,v)_a$
Concentration initiale en soluté dans la phase continue organique ($mol.L^{-1}$)	Y_{ini}
Concentration initiale en soluté dans la phase dispersée aqueuse ($mol.L^{-1}$)	X_{ini}
Coefficient de distribution à l'équilibre	$(K_D)_{M,eq}$
Coefficient chimique de la réaction ($m.s^{-1}$)	k_f
Rayon du micro-canal (m)	R
Espacement entre plots successifs (m)	e
Forme du plot de phase dispersée	-

Parmi ces différents paramètres d'entrée, ceux issus de la première étape du modèle sont les champs de recirculation des composés internes aux phases dispersée et continue, ainsi que la forme du plot de phase dispersée. De plus, les épaisseurs de films diffusionnels dans les deux phases, supposées uniformes, sont souvent inconnues et doivent être estimées grâce à l'équation de Levich [2, 3] :

$$\delta_{a,o} = \alpha \frac{\left(\frac{\eta_{a,o}}{\rho_{a,o}}\right)^{3/4} \cdot D_{a,o}^{1/4}}{U_{r,a,o}} \quad (\text{VI-1})$$

Avec α un paramètre dont la valeur est généralement prise égale à 1, et $U_{r,a,o}$ la vitesse caractéristique des cercles de recirculation majeurs dans la phase aqueuse ou organique dont la valeur est déterminée pendant l'analyse des résultats de la première étape du modèle.

Enfin, la valeur du coefficient chimique k_f n'est pas connue, et est considérée comme paramètre d'ajustement. En ajustant les résultats de la simulation numérique aux résultats expérimentaux, la valeur de ce coefficient est déterminée. Pour la première itération du modèle, une valeur de $1.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ (ordre de grandeur pour une réaction rapide) est testée.

VI-2.2.2. Paramétrages principaux

La deuxième étape du modèle consiste à simuler l'extraction du soluté de la phase dispersée aqueuse vers la phase continue organique. Contrairement à la première étape du modèle, dans lequel on suivait l'évolution de l'écoulement segmenté sur une section fixe du micro-canal, il s'agit de suivre cette fois l'évolution des concentrations du soluté sous toutes ses formes sur une cellule unitaire de fluide, centrée sur un plot de phase dispersée (Figure VI-3).

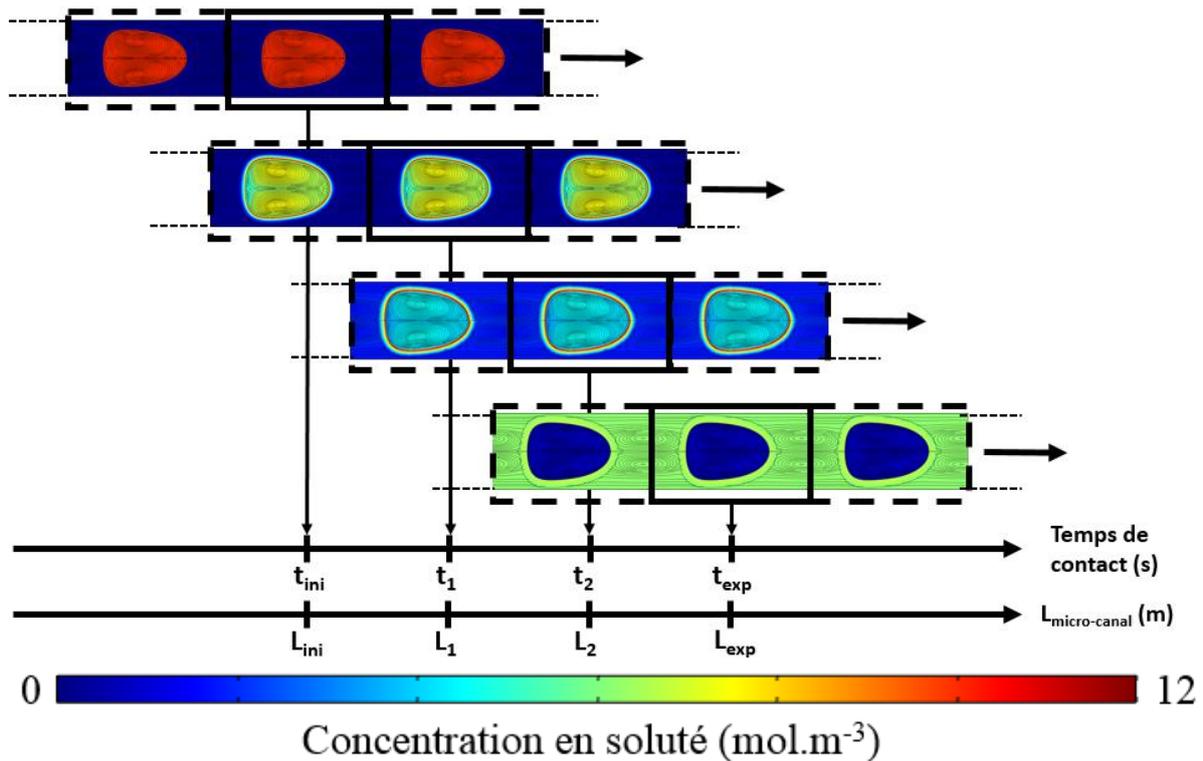


Figure VI-3 : Illustration de l'évolution de la concentration en soluté sur une cellule unitaire de fluide au cours du temps. Système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, vitesse de plots de 10,3 cm.s⁻¹, longueur de plot de 111 μm, espacement de 212 μm.

La longueur d'extraction totale (de l'ordre d'une dizaine de cm pour les microsystèmes utilisés dans cette présente thèse) est généralement bien supérieure à l'espacement entre plots successifs (de l'ordre de 500 μm). Par conséquent, l'avancement de la réaction entre deux cellules unitaires voisines est relativement faible. En mettant des conditions limites périodiques en termes de concentration en soluté dans la phase organique, on fait l'hypothèse que l'influence de l'avancement de la réaction sur les flux de soluté provenant des cellules voisines est suffisamment faible pour être négligée.

A l'interface entre les deux phases, une réaction du premier ordre envers le soluté est définie.

Par conséquent, les ajustements principaux de la deuxième étape du modèle sont les suivants :

- La définition d'une condition périodique entre l'avant et l'arrière de la cellule unitaire étudiée au niveau des concentrations et flux de soluté ;

- La définition des films diffusifs de part et d'autre de l'interface, dont la valeur de l'épaisseur est calculée grâce à l'équation VI-1 ;
- Enfin, la définition du flux de consommation de l'analyte et de création du complexe au niveau de l'interface entre les deux phases, suivant l'équation V-4, pouvant être réécrite sous la forme :

$$J = \pm k_f \left(X_i - \frac{1}{(K_D)_{M,eq}} Y_i \right) \quad (VI-2)$$

Ces différents paramétrages sont récapitulés sur la figure VI-4.

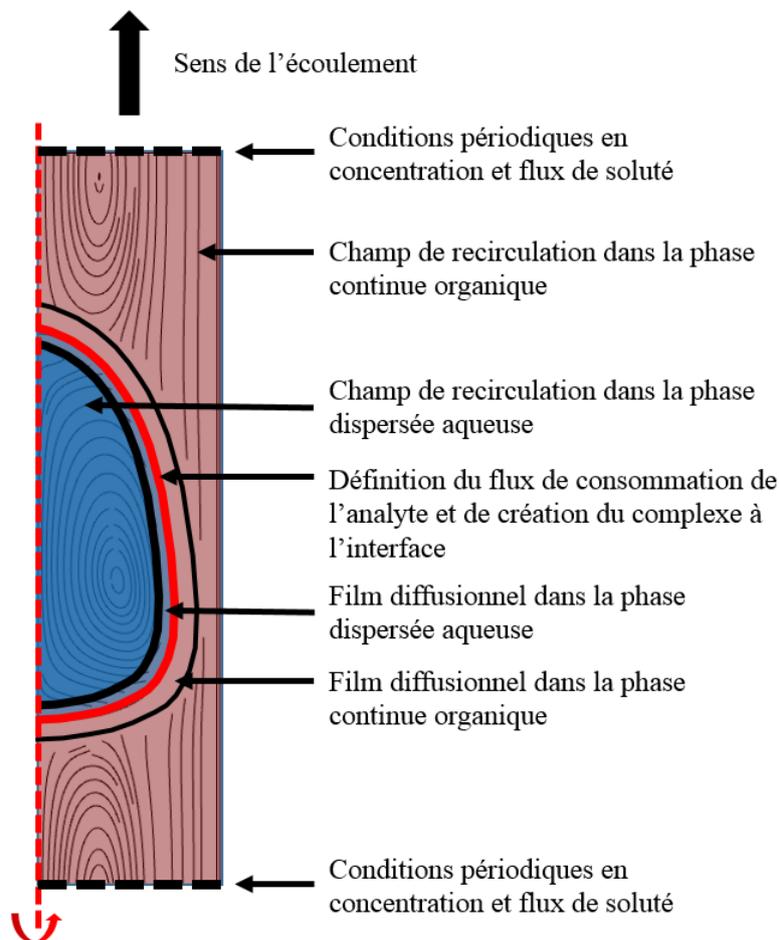


Figure VI-4 : Détails des paramétrages principaux de la deuxième étape du modèle. Système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, vitesse de plots de 10,3 cm.s⁻¹, longueur de plot de 111 μm, espacement de 212 μm.

Pour la deuxième étape du modèle, le maillage est adapté de manière à décrire de façon précise le transfert de masse au sein des films diffusifs. Ainsi, tandis que le cœur des phases est décrit

par un maillage normal (taille d'élément constitutif de l'ordre de 3 μm), celui-ci est resserré au niveau de l'interface (taille d'élément constitutif de l'ordre de 0,1 μm).

La simulation est menée pour des pas de temps de 0,05 s et une durée totale égale au temps de contact expérimental associé.

VI-2.2.3. Résultats essentiels attendus de la seconde étape du modèle global

Les résultats essentiels obtenus par la seconde étape de simulation sont les suivants :

- L'évolution de la concentration du soluté au sein de la phase dispersée aqueuse au cours du temps ;
- L'évolution de la concentration du soluté au sein de la phase continue organique au cours du temps ;
- L'évolution du flux de consommation/création du soluté au cours du temps ;
- L'évolution du rendement en fonction du temps, et en particulier, la valeur du rendement d'extraction pour le temps de contact expérimental associé.

La valeur du coefficient chimique d'extraction peut alors être déterminée grâce à des itérations successives de cette deuxième étape du modèle, effectuées de manière à ajuster les rendements simulés à ceux déterminés expérimentalement.

VI-2.3. Conclusion

Le modèle numérique global permet de simuler l'ensemble des phénomènes caractérisant le transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté :

- l'existence possible de films diffusifs de part et d'autre de l'interface, comme décrit dans la théorie du double film [4], adaptée dans ce chapitre aux microsystèmes à écoulement segmenté ;
- la cinétique de la réaction chimique à l'interface, grâce à la définition d'une réaction d'extraction, caractérisée par des coefficients chimiques de réaction ;
- la présence d'un film de phase organique entre les plots de phase aqueuse et les parois du micro-canal, et la description de ses impacts sur le transfert de masse en microsystèmes à écoulement segmenté ;

- la potentielle hétérogénéité des concentrations du soluté dans les phases dispersée aqueuse et continue organique ;
- l'écart de vitesses entre phase dispersée et phase continue en microsystemes à écoulement segmenté ;
- les échanges entre cellules unitaires voisines, pris en compte par la définition d'une population entière de plots par la simple description d'une cellule unitaire de fluide dont les conditions limites sont périodiques.

A notre connaissance, la prise en compte de l'hétérogénéité des concentrations, d'une véritable réaction chimique à l'interface, caractérisée par un coefficient chimique de réaction, et des échanges entre cellules unitaires voisines au sein d'un même modèle de transfert est inédite.

Lorsque la valeur du coefficient chimique de réaction est connue, **le modèle peut être mis en œuvre pour le prototypage de microsystemes**. En effet, la vitesse des plots, l'espacement entre ceux-ci, le volume des plots, ainsi que les paramètres géométriques tels que le rayon du micro-canal ou la longueur d'extraction peuvent alors être considérés comme paramètres d'ajustement, et optimisés afin d'atteindre une vitesse d'extraction ou une compacité du microsysteme maximales.

Pour chacune des deux applications du modèle numérique global, les étapes détaillées sont récapitulées sous la forme de deux logigrammes (tableaux VI-1 et VI-4).

VI-2.3.1. Un outil pour la détermination des coefficients chimiques d'extraction

Tableau VI-1 : Logigramme complet pour l'utilisation et le couplage des modèles hydrodynamique et de transfert de masse pour l'obtention du coefficient chimique d'extraction.

Etape	Action	Ressources
Choix des conditions opératoires	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Choix du système chimique étudié Choix du microcanal Caractéristiques des écoulements </div>	ρ, η, σ R $e, \Delta P, L_{plot,ini}$
	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Calcul de ΔP à imposer ($\Delta P = f(\text{vitesse des gouttes})$) Calcul de δ_{mi} </div>	<i>A tester</i>
Modèle hydrodynamique	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Définitions des paramètres d'entrée du modèle Calcul du modèle hydrodynamique </div>	COMSOL
Extraction des résultats	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Fraction volumique phils Forme de la goutte Champs de vitesse interne et externe </div>	
Traitement des résultats	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Fraction volumique phils Forme de la goutte Champs de vitesse interne et externe </div>	Excel
Modèle de transfert de masse	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Définitions des paramètres d'entrée du modèle Chargement de la géométrie, des champs de vitesse, de la fraction volumique phils, des fonctions seuils Calcul du modèle de transfert de masse </div>	$D, \delta_{a,o}$ K_D, X_{ini}, Y_{ini} Définition k_f
	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> N Solution cohérente ? O </div>	COMSOL
Extraction des résultats	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Evolution de la concentration de l'analyte Evolution de la concentration du complexe </div>	
Comparaison avec résultats expérimentaux	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> N Solution adaptée ? O </div>	$E(\%) = f(\text{temps de contact})$
	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> Détermination finale du coefficient chimique d'extraction k_f pour toutes les vitesses testées expérimentalement </div>	

VI-2.3.2. Un outil pour le prototypage

Tableau VI-4 : Logigramme complet pour l'utilisation et le couplage des modèles hydrodynamique et de transfert de masse pour le prototypage de microsystemes d'extraction.

Etape	Action	Ressources
Choix des conditions opératoires	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Choix du système chimique étudié</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Choix du microcanal</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Caractéristiques des écoulements</div> </div>	ρ, η, σ R $e, \Delta P, L_{plot, ini}$
	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Calcul de ΔP à imposer $\Delta P = f(\text{vitesse des gouttes})$</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Calcul de δ</div> </div>	<i>A tester</i>
Modèle hydrodynamique	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; text-align: center;">Définitions des paramètres d'entrée du modèle</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; text-align: center;">Calcul du modèle hydrodynamique</div> </div>	COMSOL
Extraction des résultats	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Fraction volumique phils</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Forme de la goutte</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Champs de vitesse interne et externe</div> </div>	
Traitement des résultats	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px; display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Fraction volumique phils</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Forme de la goutte</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Champs de vitesse interne et externe</div> </div>	Excel
Modèle de transfert de masse	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; text-align: center;">Définitions des paramètres d'entrée du modèle</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; text-align: center;">Chargement de la géométrie, des champs de vitesse, de la fraction volumique phils, des fonctions seuils</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px; text-align: center;">Calcul du modèle de transfert de masse</div> </div>	$D, \delta_{a,o}$ K_D, X_{ini}, Y_{ini} k_f
	<div style="border: 1px solid blue; padding: 10px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p>N</p> <p style="text-align: center;">Solution cohérente ?</p> <p style="text-align: center;">O</p> </div>	
Extraction des résultats	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Evolution de la concentration de l'analyte</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Evolution de la concentration du complexe</div> </div>	
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Evolution du flux de consommation de l'analyte</div> <div style="border: 1px solid blue; padding: 2px;">Dimensionnement microcanal</div> </div>	

L'utilisation du modèle numérique pour le prototypage diffère de l'utilisation première du modèle par la connaissance de la valeur du coefficient chimique de réaction k_f . Les paramètres opérationnels (vitesse, longueur de plot, espacement entre plots successifs) et géométriques (diamètre interne du micro-canal) sont alors considérés comme paramètres d'ajustement, afin de maximiser le rendement d'extraction pour une longueur d'extraction donnée, ou de maximiser la compacité du microsysteme pour une valeur de rendement minimale donnée. Cette utilisation du modèle global sera illustrée dans la partie VI-4 pour le système U(VI)/HNO₃/TBP.

VI-3. Validation du modèle global et détermination du coefficient chimique de réaction k_f

La validation du modèle est réalisée en confirmant d'abord l'étape de simulation de l'hydrodynamique puis celle du transfert de masse pour le système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA.

Les données physico-chimiques, les coefficients de diffusion moléculaire, ainsi que les données cinétiques et de distribution du système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA sont rappelées dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Propriétés physico-chimiques, coefficients de diffusion moléculaire [5], données cinétiques et de distribution du système
Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA à T = 293,15 K

Composition	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Viscosité dynamique η (mPa.s)	Tension interfaciale σ (mN.m ⁻¹)	D_a (m ² .s ⁻¹)	D_o (m ² .s ⁻¹)	k_f (m.s ⁻¹)	$(K_D)_{Eu,eq}$
[HNO ₃] = 4 mol.L ⁻¹ [Eu(III)] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹ [DMDBTDMA] = 1 mol.L ⁻¹ dans le <i>n</i> - dodécane	1116,12 ± 0,01	1,131 ± 0,001	6,1 ± 0,1	5.10 ⁻¹⁰	4,1.10 ⁻¹¹	-	12,3

Aux faibles concentrations d'analyte, nous avons considéré que les coefficients de distribution étaient constants, pour l'ensemble des calculs numériques effectués.

VI-3.1. Validation de l'étape hydrodynamique du modèle : étude de l'évolution des écoulements pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA

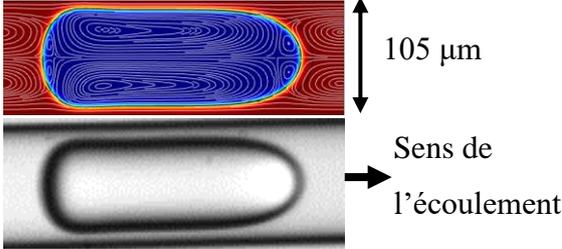
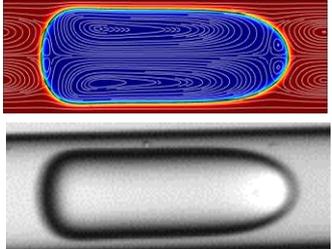
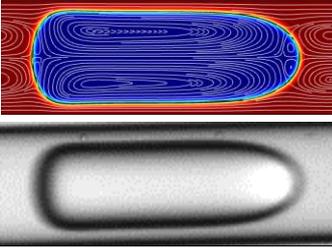
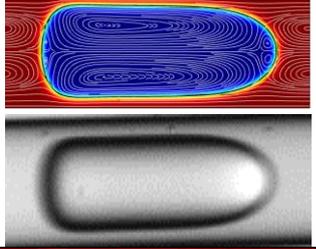
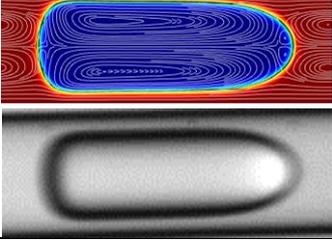
La validation de l'étape hydrodynamique du modèle numérique a été réalisée en deux temps :

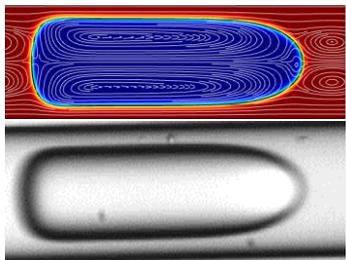
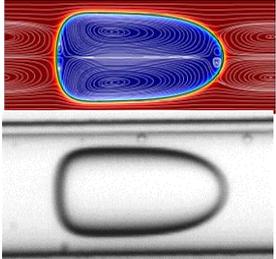
- En vérifiant l'adéquation entre les caractéristiques des plots expérimentaux et simulés ;
- En comparant les résultats obtenus par simulation à ceux de la littérature et à nos résultats expérimentaux en termes d'épaisseur de film de phase continue et de cercles de recirculation.

VI-3.1.1. Adéquation entre les caractéristiques principales des plots expérimentaux et simulés

Sept expériences d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté ont été réalisées, pour une vitesse de plots variant entre 3,8 cm.s⁻¹ et 9,3 cm.s⁻¹, et reproduites à l'identique numériquement sur le volet hydrodynamique. Des aperçus des expériences réalisées en microsystemes et de leurs clones numériques sont comparés dans le tableau VI-6. La forme et la vitesse exacte des plots, ainsi que l'espacement entre plots successifs, choisis expérimentalement, sont reproductibles numériquement. L'adéquation entre les clones numériques et les résultats expérimentaux au niveau de la forme des plots (Tableau VI-6) est remarquable.

Tableau VI-6 : Calcul numérique des épaisseurs de films diffusionnels δ_a et δ_o pour des expériences réalisées en microsystemes, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA.

Vitesse de plot (m.s ⁻¹)	Longueur de plot (μm)	δ_a (μm)	δ_o (μm)	e (μm)	Aperçus comparés simulation/expérience
0,038	234	3,9	21,4	313	
0,049	222	3,1	16,5	299	
0,063	241	2,5	13,8	310	
0,067	213	2,5	13,4	280	
0,072	230	2,3	12,8	303	

0,089	243	1,9	10,3	312	
0,093	153	1,9	10,3	248	

Les valeurs de l'épaisseur des films diffusionnels, calculées grâce à l'équation VI-1, sont données dans le tableau VI-6, en regard de la vitesse des plots et de leur longueur expérimentale, identique à celle simulée sous COMSOL® Multiphysics, ainsi que de l'espacement expérimental entre plots successifs. Logiquement, l'épaisseur des films diffusionnels diminue avec la vitesse des écoulements. Par conséquent, le transfert de masse au sein des phases aqueuse et organique devrait être favorisé pour une augmentation de la vitesse des plots⁵¹. Pour la vitesse maximale de plots renseignée dans le tableau VI-6, l'épaisseur résiduelle du film diffusionnel de phase organique est de l'ordre de 10 μm , ce qui est du même ordre de grandeur que l'épaisseur résiduelle en cellule de Lewis (10 μm) [3, 6] et que celle obtenue pour le même système chimique en cellule à membrane rotative (43 μm), d'après l'estimation de la vitesse de recirculation à 2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la phase organique par Simonin et al. [3], et l'équation VI-1.

⁵¹ Il convient cependant d'être prudent sur la valeur mentionnée dans le tableau VI-6 pour les différentes épaisseurs. Les vitesses de recirculation définies en Figure VI-7 sont les vitesses maximales de recirculation et par conséquent l'équation VI-1 donne l'épaisseur minimale des films diffusionnels. Nous avons par la suite fait l'hypothèse que l'épaisseur des films diffusionnels était constante tout au long de l'interface entre les phases dispersée et continue, et égale à cette valeur minimale, mais cette hypothèse peut être discutée. Etant donnée la quasi-absence de recirculation sur les fronts avant et arrière des plots, il est possible que l'épaisseur des films diffusifs en ces endroits soit plus élevée.

VI-3.1.2. Comparaison des résultats simulés aux modèles de la littérature et à l'expérience

Après avoir démontré l'adéquation entre les expériences réalisées en microsystèmes et leurs clones numériques, il convient de valider l'étape hydrodynamique du modèle numérique en elle-même, afin d'évaluer le degré de confiance accordé à cette première étape.

L'influence de la vitesse des plots et de leur volume sur i) l'épaisseur du film de phase continue entre les bords des plots et les parois du micro-canal et ii) les cercles de recirculation est analysée et commentée pour un micro-canal de diamètre interne 105 μm , dont les parois hydrophobes mouillent préférentiellement la phase organique. Afin de simplifier l'étude de l'hydrodynamique, l'espacement entre plots successifs est choisi constant et égal à 300 μm .

VI-3.1.2.1. Forme des plots de phase dispersée et épaisseur de film de phase organique δ

La forme des plots et l'épaisseur du film de phase organique δ entre les bords des plots et les parois du micro-canal varient **en fonction de la vitesse des plots**, comme montré expérimentalement dans le chapitre V, mais aussi en fonction de leur volume. Afin d'évaluer la cohérence de la première étape hydrodynamique du modèle numérique avec les résultats expérimentaux, 8 vitesses, allant de 1,1 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 21 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, ont tout d'abord été testées numériquement pour un volume de plot constant de $5,7\cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, couvrant ainsi l'ensemble des vitesses testées expérimentalement (Tableau VI-7).

Tableau VI-7 : Evolution de la forme des plots et de l'épaisseur de film de phase organique δ entre le bord des plots et les parois du micro-canal en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, espacement de $300 \mu\text{m}$.

Vitesse de plot (m.s^{-1})	Ca	δ_{COMSOL} (μm)	Aperçu
0,011	0,037	1,6	
0,031	0,103	5,1	
0,0485	0,161	7,5	
0,065	0,216	9,0	
0,086	0,286	10,7	
0,112	0,372	12,2	
0,1495	0,497	13,8	
0,194	0,645	15,1	
0,21	0,698	15,6	

Pour un même volume de plot, plus la vitesse de celui-ci est élevée, plus le plot prend une forme oblongue. Il est par ailleurs manifeste que le front arrière s'aplatit pour une vitesse de plot croissante, ainsi qu'observé expérimentalement dans le chapitre V. Enfin, l'épaisseur de film de phase organique δ augmente avec la vitesse des plots, et peut être comparée à la fois aux valeurs relevées expérimentalement et au modèle d'Aussillous et Quéré [1] (Figure VI-5).

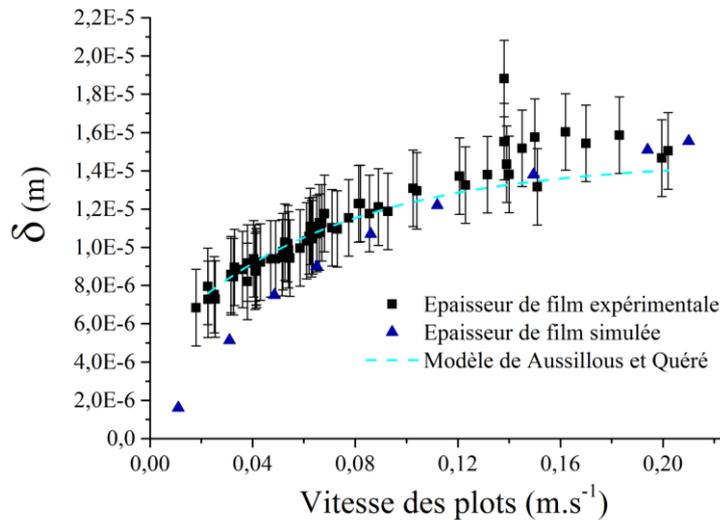
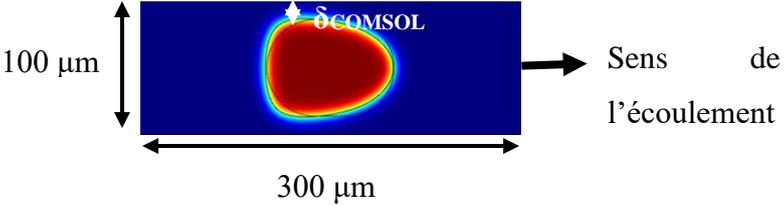
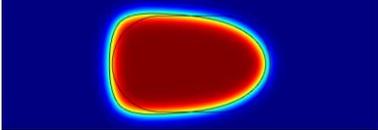
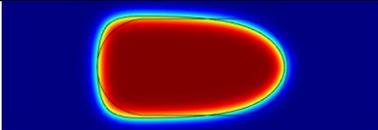
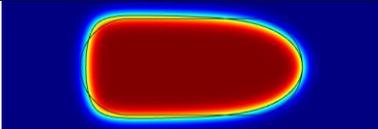
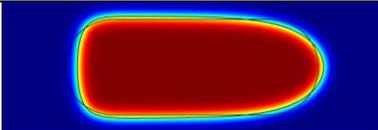
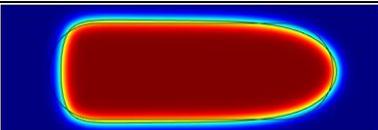


Figure VI-5 : Evolution de l'épaisseur de film de phase organique δ en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$.

Il s'avère que l'écart entre les valeurs expérimentales et simulées de l'épaisseur de film de phase organique est relativement faible, et est inférieur à l'erreur faite sur les mesures expérimentales ($\pm 2 \mu\text{m}$). Le modèle empirique d'Aussillous et Quéré [1] est de même validé grâce à la simulation numérique des écoulements. **Il s'agit là d'une première validation de l'étape hydrodynamique du modèle numérique.**

Afin d'évaluer l'influence du volume du plot sur la forme de celui-ci et l'épaisseur du film de phase organique, une vitesse de plot constante de $11,2 \text{ cm.s}^{-1}$ a été choisie, et 6 valeurs de volumes testées (Tableau VI-8).

Tableau VI-8 : Evolution de la forme des plots et de l'épaisseur de film de phase organique en fonction du volume des plots, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, vitesse de plots constante égale à 11,2 cm.s⁻¹.

Volume de plot (m ³)	δ_{COMSOL} (μm)	Aperçu
$3,3 \cdot 10^{-13}$	14,0	
$4,5 \cdot 10^{-13}$	12,7	
$5,7 \cdot 10^{-13}$	12,2	
$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,1	
$8,1 \cdot 10^{-13}$	12,0	
$9,3 \cdot 10^{-13}$	11,8	

Plus le volume du plot est élevé, et plus ce dernier est contraint par les parois du micro-canal. Par conséquent, l'épaisseur du film de phase organique δ diminue légèrement avec le volume du plot, et tend vers une valeur asymptotique dépendant de la vitesse de plot considérée (Figure VI-6). Pour une vitesse de plot de $11,2 \text{ cm.s}^{-1}$, l'épaisseur de film de phase organique décroît de $14 \mu\text{m}$ à $11,8 \mu\text{m}$ lorsque le volume de plot passe de $3,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ à $9,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$.

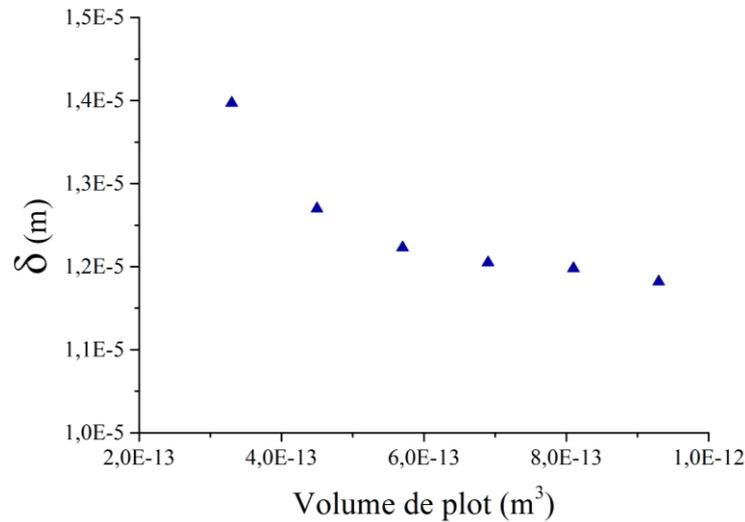


Figure VI-6 : Evolution de l'épaisseur de film de phase organique en fonction du volume des plots, système $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBTDMA}$, vitesse de plots égale à $11,2 \text{ cm.s}^{-1}$.

VI-3.1.2.2. Cercles de recirculation du soluté dans les phases aqueuse et organique

De même que pour la forme des plots et l'épaisseur du film de phase organique, les cercles de recirculation des composés internes aux plots de phase aqueuse et aux slugs de phase organique dépendent de la vitesse des plots et du volume de ceux-ci.

Les différents paramètres caractérisant les cercles de recirculation et dont la valeur est déterminée pour chaque simulation effectuée sont récapitulés sur la figure VI-7.

Par abus de langage, nous avons dans la suite de cette thèse appelé cercles de recirculation les zones de recirculation des composés, et rayon du cercle la distance entre le centre d'un cercle de recirculation et l'axe de symétrie axiale du micro-canal (Figure VI-7). Enfin, les vitesses caractéristiques de recirculation interne $U_{r,a}$ et externe $U_{r,o}$ sont respectivement définies comme les vitesses maximales (en valeur absolue) dans les phases dispersée aqueuse et continue organique dans le référentiel du plot de phase dispersée.

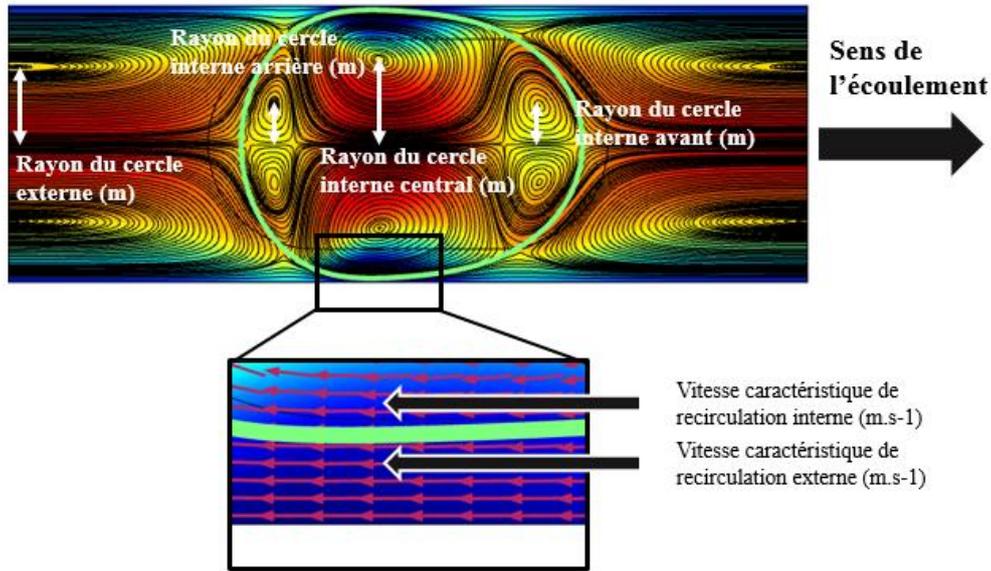


Figure VI-7 : Définitions des paramètres caractérisant les 6 cercles de recirculation des composés au sein des phases dispersée et continue, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, espacement de $300 \text{ }\mu\text{m}$, vitesse de plot de $1,1 \text{ cm.s}^{-1}$.

Tableau VI-9 : Evolution des caractéristiques principales des cercles de recirculation en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, espacement de $300 \text{ }\mu\text{m}$.

Vitesse de plot (m.s ⁻¹)	Nombre de cercles internes	Rayon interne avant (μm)	Rayon interne central (μm)	Rayon interne arrière (μm)	U _{r,a} (m.s ⁻¹)	Nombre de cercles externes	Rayon externe (μm)	U _{r,o} (m.s ⁻¹)
0,011	6	14,5	31,9	14,7	0,012	2	29,3	0,012
0,031	6	13,7	27,8	16,2	0,031	2	25,1	0,034
0,0485	6	10,2	25,7	14,2	0,046	2	23,5	0,050
0,065	6	8,6	24,5	11,8	0,055	2	22,2	0,060
0,086	6	6,3	23,3	6,7	0,070	2	20,9	0,077
0,112	6	5,2	22,3	2,5	0,086	2	19,2	0,093
0,1495	4	2,5	21,2	-	0,110	2	17,0	0,120
0,194	4	2,5	20,3	-	0,136	2	14,8	0,151
0,21	4	3,0	20,0	-	0,147	2	13,4	0,160

Pour les mêmes vitesses que celles testées précédemment, l'évolution des cercles de recirculation est présentée dans le tableau VI-9 et la figure VI-8.

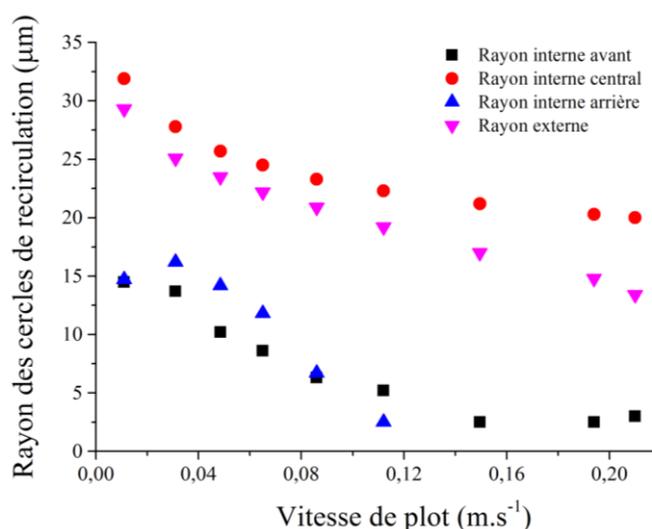


Figure VI-8 : Evolution des rayons des cercles de recirculation des composés en fonction de la vitesse des plots, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$.

Plus la vitesse des plots est élevée, et plus la vitesse de recirculation est élevée (Tableau VI-9), comme décrit dans la littérature par Burns [7]. Ceci se caractérise au niveau du transfert de masse par une diminution de l'épaisseur des films diffusifs de part et d'autre de l'interface, d'après l'équation VI-1. Par ailleurs, la vitesse a un impact direct sur le nombre et le rayon des cercles de recirculation, comme expliqué dans la partie III-3.3. [8]. Plus la vitesse est élevée, et plus le rayon des cercles de recirculation internes avant et arrière est faible, jusqu'à disparition complète de ceux-ci. C'est par exemple le cas des cercles de recirculation arrière pour une vitesse de $14,9 \text{ cm.s}^{-1}$. L'évolution des rayons des différents cercles en fonction de la vitesse des plots est représentée sur la figure VI-8.

Enfin, la comparaison entre les écoulements biphasiques liquide/gaz et liquide/liquide est sans équivoque (Figure VI-9). La simulation numérique d'un écoulement segmenté liquide/liquide permet de retrouver la même morphologie de cercles de recirculation que postulée pour un écoulement liquide/gaz, ce qui consiste en une **validation supplémentaire de l'étape hydrodynamique du modèle numérique global**.

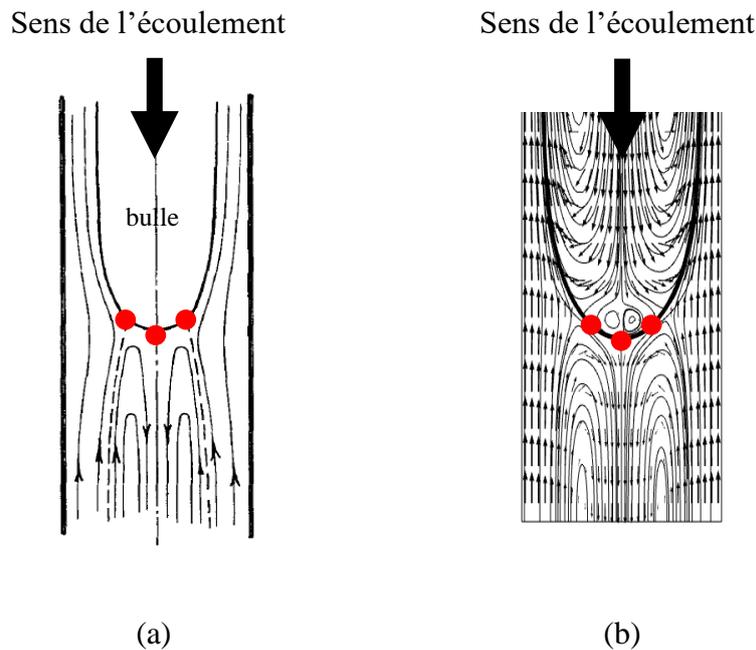


Figure VI-9 : Comparaison entre cercles de recirculation obtenus (a) dans le cas d'un écoulement biphasique liquide/gaz en conduite cylindrique, avec $m < 0,5$, d'après Taylor [8] et (b) d'après la simulation numérique des écoulements, système $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBT/DMA}$, volume de plot égal à $5,7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, vitesse de plot égale à $8,6 \text{ cm.s}^{-1}$; les points rouges représentent les points d'intersection des cercles de recirculation de la phase continue avec la phase dispersée.

Contrairement à la vitesse, le volume des plots impacte peu le nombre de cercles de recirculation internes et externes ainsi que leur rayon. Ainsi, pour une vitesse de plots fixée à $4,85 \text{ cm.s}^{-1}$, 6 cercles de recirculation internes et 2 cercles de recirculation externes ont été observés quel que soit le volume du plot considéré, et aucune variation du rayon des cercles

internes comme externes n'a pu être observée. L'évolution des rayons des cercles de recirculation en fonction du volume des plots est tracée sur la figure VI-9.

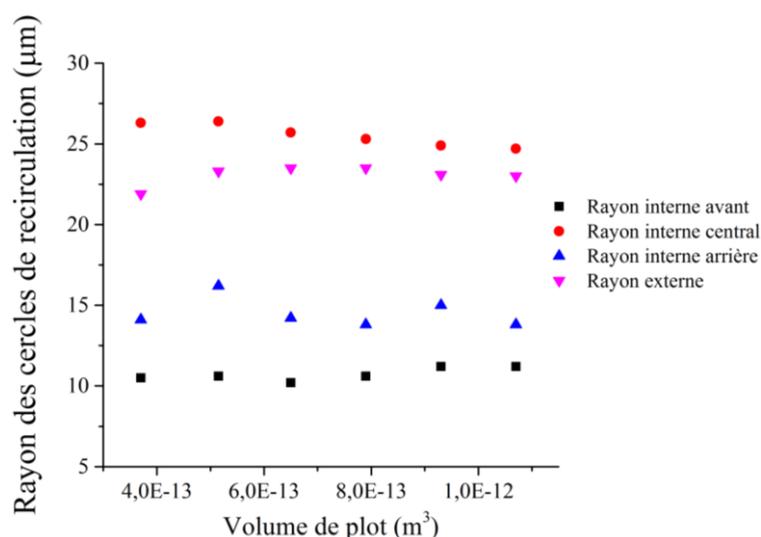


Figure VI-9 : Evolution des rayons des cercles de recirculation des composés en fonction du volume des plots, système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, vitesse de plot égale à 4,85 cm.s⁻¹.

VI-3.1.3. Conclusion sur l'hydrodynamique

La modélisation de l'hydrodynamique des écoulements segmentés en microsystèmes est un préalable essentiel à celle du transfert de masse, et est porteuse de nombreux résultats :

- La forme, la vitesse des plots, l'espacement entre plots successifs peuvent être simulés numériquement de façon correcte ;
- La forme des plots dépend directement de leur vitesse, un plot ayant tendance à prendre une forme plus oblongue et le front arrière ayant tendance à s'aplatir à vitesse élevée, ce qui est observé expérimentalement (**1^{ère} validation**) ;
- L'épaisseur de film de phase organique entre les bords des plots et les parois du micro-canal augmente avec la vitesse du flux segmenté, résultat obtenu par simulation et décrit expérimentalement dans la littérature [1], et diminue légèrement avec le volume des plots jusqu'à atteindre une valeur asymptotique (**2^{ème} validation**) ;
- Le nombre de cercles de recirculation et leur rayon diminuent avec la vitesse des plots, tandis qu'aucun impact du volume sur ceux-ci n'a pu être observé. Par ailleurs, le nombre de points d'intersection entre cercles de recirculation de la phase continue et

phase dispersée dépend de la vitesse de la phase dispersée, ce qui a été décrit dans la littérature par Taylor [8] (**3^{ème} validation**).

La première étape du modèle est donc validée : l'hydrodynamique de l'écoulement segmenté en microsystemes pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA peut être décrite de façon précise numériquement, la vitesse caractéristique des cercles de recirculation internes et externes mesurée, et par conséquent la première étape du modèle aboutit à la détermination de la forme des plots de phase aqueuse, des champs de vitesses internes et externes, ainsi que de l'épaisseur des films diffusionnels de part et d'autre de l'interface.

VI-3.2. Validation de l'étape de transfert du modèle

Une fois déterminés la forme des plots de phase aqueuse, les champs de vitesse internes et externes, et l'épaisseur des films diffusionnels, la deuxième étape du modèle permet de déterminer le coefficient chimique de réaction k_r , pour chacune des 7 vitesses testées expérimentalement et utilisées en simulation. Les rendements d'extraction sont calculés numériquement, et comparés aux rendements d'extraction expérimentaux (Figure VI-10).

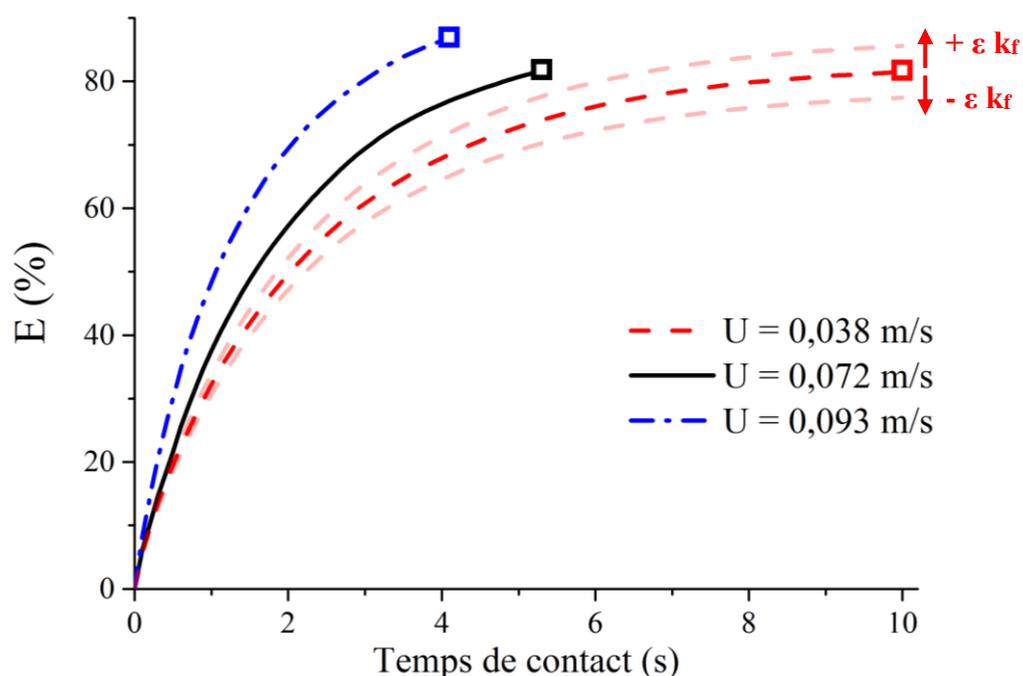


Figure VI-10 : Ajustement des valeurs de rendements simulés aux valeurs expérimentales et détermination du coefficient chimique de réaction pour trois vitesses de plots expérimentales, système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA. Les lignes représentent les rendements d'extraction simulés par COMSOL® Multiphysics, tandis que les carrés représentent les rendements déterminés expérimentalement pour les temps de contact associés. Longueur d'extraction de 37,8 cm, puce longue (voir Figure V-1).

Disposant des couples (E, temps de contact) expérimentaux et sachant déterminer les couples (E, temps de contact) par simulation grâce au modèle global pour un coefficient chimique fixé (Figure VI-10), le coefficient chimique k_f est déterminé lorsque les résultats expérimentaux et simulés coïncident. Les résultats sont présentés dans le tableau VI-10.

Tableau VI-10 : Détermination du coefficient chimique de réaction k_f pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBDMA par ajustement des valeurs simulées du rendement d'extraction aux valeurs expérimentales

Vitesse de plot (m.s ⁻¹)	Rendement expérimental (%)	Rendement simulé (%)	$k_f \cdot 10^5$ (m.s ⁻¹)
0,038	81,7±0,3	81,5	1,00
0,049	83,3±0,3	83,4	1,40
0,063	83,0±0,4	82,8	1,50
0,067	84,1±0,2	84,2	1,60
0,072	81,8±0,5	81,7	1,17
0,089	82,3±0,6	82,3	1,50
0,093	86,9±0,2	86,8	1,60

Finalemment, une valeur moyennée de $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ m.s⁻¹ a été établie pour k_f . Cette valeur, du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le coefficient pseudo-cinétique grâce au modèle analytique ($K = 6 \cdot 10^{-5}$ m.s⁻¹), est plus vraisemblable cependant car elle prend en compte des phénomènes supplémentaires par rapport à celui-ci :

- la présence des cercles de recirculation des composés ;
- l'écart de vitesses entre les deux phases dont l'impact peut difficilement être pris en compte analytiquement, et entraîne un potentiel déplacement de l'équilibre (voir Figure VI-12). La phase organique étant plus lente que la phase aqueuse, en sortie de microsysteme, cette dernière semble moins appauvrie en soluté que la phase organique ne s'est enrichie.

Cependant, à eux seuls, ces effets ne peuvent pas expliquer le fait que la valeur déterminée pour le coefficient chimique k_f soit inférieure à celle de son minorant K . Dans le modèle numérique, nous avons considéré des valeurs de vitesses de cercles de recirculation surestimées par définition. Par conséquent, il est fort probable que l'épaisseur des films diffusionnels aqueux et

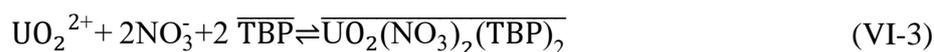
organique soit sous-estimée (eqn VI-1) et que les résistances diffusionnelles au transfert le soient tout autant (eqns II-7 et II-17), ce qui explique que la valeur de k_f déterminée ci-dessus soit sous-estimée. Il conviendrait afin d'améliorer le modèle numérique d'affiner la définition des vitesses de recirculation.

VI-3.3. Conclusion

Cette première application valide le modèle numérique global. Grâce à celui-ci, la simulation de l'évolution des rendements d'extraction en fonction du temps de contact est possible, et la comparaison entre rendements obtenus expérimentalement et numériquement permet la détermination du coefficient chimique de réaction k_f . **Cette utilisation du modèle, détaillée pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMMA dans la partie VI-3.2. a fait l'objet d'un dépôt de brevet (BD 18891 - S65116HM) dont l'intitulé est le suivant : « Procédé d'acquisition des constantes chimiques d'un transfert de masse biphasique liquide-liquide réactif à partir de données obtenues en microsystèmes à écoulement segmenté. ».**

VI-4. Utilisation du modèle numérique comme outil de prototypage d'un microsystème : application au système chimique U(VI)/HNO₃/TBP pour l'intensification d'une opération d'extraction dans le procédé PUREX

Le système U(VI)/HNO₃/TBP a été choisi pour l'application du modèle comme outil de prototypage⁵² car il s'agit d'un système de référence dans le domaine nucléaire. Ce système chimique est utilisé dans le cadre du procédé de traitement du combustible usé PUREX à l'usine de La Hague, et ses données physico-chimiques, thermodynamiques, et cinétiques sont connues. L'extraction de l'uranium s'effectue suivant l'équation de réaction suivante :



⁵² Aucune expérimentation n'a été réalisée avec le système U(VI)/HNO₃/TBP, seule l'exploitation numérique a été réalisée.

Une discussion sur l'intensification du procédé PUREX actuel est menée, et un ordre de grandeur du nombre de microsystèmes nécessaires pour permettre la transposition d'une opération d'extraction intervenant dans le procédé à l'échelle microfluidique est donné. Bien entendu, il convient d'être précautionneux sur la projection faite, une étude expérimentale en microsystèmes et un démonstrateur pilote étant absolument nécessaires avant toute transposition à l'échelle industrielle. Cependant, le modèle numérique permet de donner un aperçu de l'impact de l'utilisation des microsystèmes à écoulement segmenté sur l'intensification des procédés, et les ordres de grandeur déduits de la simulation peuvent être tenus pour rigoureux.

Les données physico-chimiques, les coefficients de diffusion moléculaire, ainsi que les données cinétiques et de distribution du système chimique U(VI)/HNO₃/TBP sont rappelées dans le tableau VI-11.

Tableau VI-11 : Propriétés physico-chimiques, coefficients de diffusion moléculaire [5], données cinétiques et de distribution du système U(VI)/HNO₃/TBP à T = 293,15 K – Données issues de Dinh [9]

Composition	Masse volumique ρ (kg.m ⁻³)	Viscosité dynamique η (mPa.s)	Tension interfaciale σ (mN.m ⁻¹)	D_a (m ² .s ⁻¹)	D_o (m ² .s ⁻¹)	k_f (m.s ⁻¹)	$(K_D)_{U,eq}$
[HNO ₃] = 3 mol.L ⁻¹ [U(VI)] = 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ [TBP] 30% dans le <i>n</i> -dodécane	1099	1,05	10,7	1.10 ⁻⁹	3.10 ⁻¹⁰	~ 7.10 ⁻⁵	26
	844	1,91					

Aux faibles concentrations d'analyte, nous avons considéré que les coefficients de distribution étaient constants, pour l'ensemble des calculs numériques effectués.

Sur le plan de l'hydrodynamique et du transfert de masse, ce système diffère du système chimique Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA par :

- la viscosité de la phase continue organique : celle du système U(VI)/HNO₃/TBP est 10 fois moins élevée que celle du système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA.
- le coefficient de diffusion du soluté, plus élevé au sein de la phase organique : la valeur de l'épaisseur de film diffusionnel organique est par conséquent bien plus élevée pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA par rapport au système U(VI)/HNO₃/TBP, ce qui devrait se traduire expérimentalement par une résistance au transfert de la phase organique moins prononcée pour le système U(VI)/HNO₃/TBP.

Disposant de l'ensemble des données d'entrées nécessaires, le modèle a pu être mis en œuvre, pour le prototypage de microsystemes pour le système chimique U(VI)/HNO₃/TBP en suivant le logigramme de fonctionnement détaillé dans le tableau VI-4. **Lorsque l'on dispose de la valeur de k_r , la modélisation permet de déterminer les conditions d'utilisation optimales pour un microsysteme donné, ou d'optimiser les dimensions du micro-canal pour une réaction d'extraction liquide-liquide et donc de participer au prototypage rapide de microsystemes.**

Pour un espacement fixé à 300 μm et un volume de plot de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$, trois vitesses de plot différentes sont testées dans un micro-canal de diamètre interne 105 μm : 6,5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 11,4 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et 16,4 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Les vitesses caractéristiques de recirculation dans les phases aqueuse et organique ainsi que les épaisseurs de films diffusionnels déduites de la première étape hydrodynamique du modèle sont répertoriées dans le tableau VI-12.

Tableau VI-12 : Calcul de l'épaisseur des films diffusionnels de phases aqueuse et organique à différentes vitesses de plots, système U(VI)/HNO₃/TBP, espacement de 300 μm , volume de plot de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$.

Vitesse de plot ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	$U_{r,a}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	δ_a (μm)	$U_{r,o}$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	δ_o (μm)
0,065	0,059	2,9	0,061	4,0
0,114	0,104	1,7	0,107	2,3
0,164	0,150	1,1	0,156	1,6

VI-4.1. Détermination des conditions opératoires optimales pour un microsysteme donné

Supposons un microsysteme de diamètre interne $105 \mu\text{m}$ et de longueur d'extraction fixe de $2,2 \text{ cm}$. Le procédé défini précédemment permet de déterminer **la vitesse de la phase dispersée** à imposer pour obtenir le rendement d'extraction voulu. Pour cela, l'utilisateur devra faire varier la vitesse dans le modèle hydrodynamique et l'implémenter dans le modèle de transfert de masse, afin de voir le résultat sur le rendement d'extraction au cours du temps. L'évolution du rendement d'extraction simulé en fonction du temps est tracée pour les trois vitesses de plots testées ($6,5 \text{ cm.s}^{-1}$, $11,4 \text{ cm.s}^{-1}$ et $16,4 \text{ cm.s}^{-1}$) en Figure VI-11. Pour chaque vitesse testée, le temps d'extraction final correspond au temps qu'un plot de phase dispersée met pour parcourir toute la longueur d'extraction (respectivement $0,34 \text{ s}$, $0,2 \text{ s}$, et $0,14 \text{ s}$ pour les trois vitesses testées).

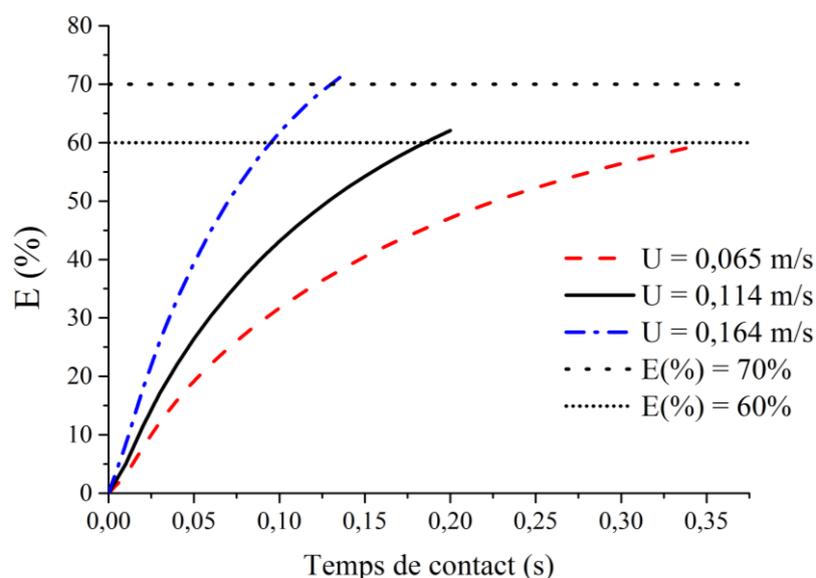


Figure VI-11 : Calcul numérique de l'évolution du rendement d'extraction en microsystèmes à écoulement segmenté de diamètre interne $105 \mu\text{m}$ et longueur d'extraction $2,2 \text{ cm}$ en fonction du temps de contact pour le système $\text{U(VI)/HNO}_3/\text{TBP}$, pour un espacement entre plots de $300 \mu\text{m}$, un volume de plots de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ et trois vitesses de plots ($6,5 \text{ cm.s}^{-1}$, $11,4 \text{ cm.s}^{-1}$ et $16,4 \text{ cm.s}^{-1}$).

Pour un rendement final recherché de 60% , une vitesse de plots de $6,5 \text{ cm.s}^{-1}$ est suffisante. Il est *a priori* inutile d'augmenter la vitesse de l'écoulement segmenté. Cependant, si un rendement final de 70% est nécessaire, alors il convient d'augmenter la vitesse des écoulements

afin de diminuer les résistances diffusionnelles au transfert de masse. Ainsi, pour une vitesse de plots de $16,4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, un rendement de 70 % peut être atteint en un temps de 0,14 s, pour une longueur d'extraction de 2,2 cm. Il convient cependant d'être prudent sur les conclusions que l'on peut tirer de ces simulations : à première vue, il semblerait que toute augmentation de la vitesse des plots induit une amélioration du rendement d'extraction final pour une longueur d'extraction donnée. Cependant, il est fort probable que ce rendement d'extraction final passe par un maximum global puisque pour un temps d'extraction théorique nul (vitesse théorique infinie), le rendement d'extraction est nul.

VI-4.2. Dimensionnement de la longueur du micro-canal

Le modèle numérique développé permet aussi à un utilisateur d'orienter son choix de microsysteme, notamment la longueur du micro-canal nécessaire, en faisant un dimensionnement prévisionnel. Par exemple, en supposant un diamètre interne de $105 \mu\text{m}$, la détermination des rendements d'extraction en fonction du temps de contact permet d'évaluer la longueur d'extraction nécessaire pour atteindre un objectif de rendement final donné.

Les rendements d'extraction au cours du temps de contact ont été calculés pour un temps de contact de 1 s, suffisant pour atteindre un quasi-état d'équilibre pour les trois vitesses testées, et sont représentés sur la figure VI-12.

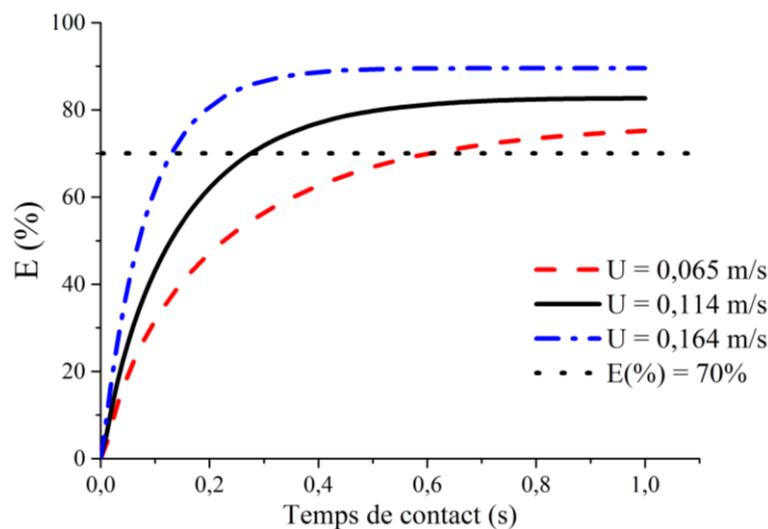


Figure VI-12 : Calcul numérique de l'évolution du rendement d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté en fonction du temps de contact pour le système U(VI)/HNO₃/TBP,

pour un espacement entre plots de 300 μm , un volume de plots de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ et trois vitesses de plots (6,5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 11,4 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et 16,4 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Il est intéressant de noter qu'en Figure VI-12, les rendements d'extraction tendent vers des valeurs asymptotiques différentes, alors que le coefficient de distribution à l'équilibre est identique pour les trois simulations. Plus la vitesse des plots est élevée, moins l'écart de vitesse moyenne entre la phase dispersée et continue devrait être important (voir III-3.2.3), ce qui se répercute sur le temps de contact de la phase continue, qui pour une longueur d'extraction donnée, est inférieur à celui de la phase dispersée. Par conséquent, un déplacement de l'équilibre est probable, ce qui expliquerait ces valeurs asymptotiques différentes.

Par ailleurs, plus la vitesse des plots est élevée, plus l'épaisseur des films diffusionnels est faible, et par conséquent plus la réaction est rapide. Ainsi, pour atteindre un rendement d'extraction de 70 %, il faudra respectivement 0,14, 0,28 et 0,61 secondes pour une vitesse de plots de 16,4, 11,4 et 6,5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Accélérer les écoulements est donc rentable d'un point de vue cinétique, puisque augmenter la vitesse des plots de 5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ permet de gagner un facteur 2 sur le temps nécessaire pour obtenir 70 % d'extraction. Par contre, pour savoir si cette accélération est rentable du point de vue de la compacité du microsystème global, il convient de tracer l'évolution des rendements en fonction de la longueur d'extraction nécessaire (Figure VI-13). En effet, pour un même temps de contact, plus la vitesse d'un plot est élevée, et plus la longueur parcourue est élevée.

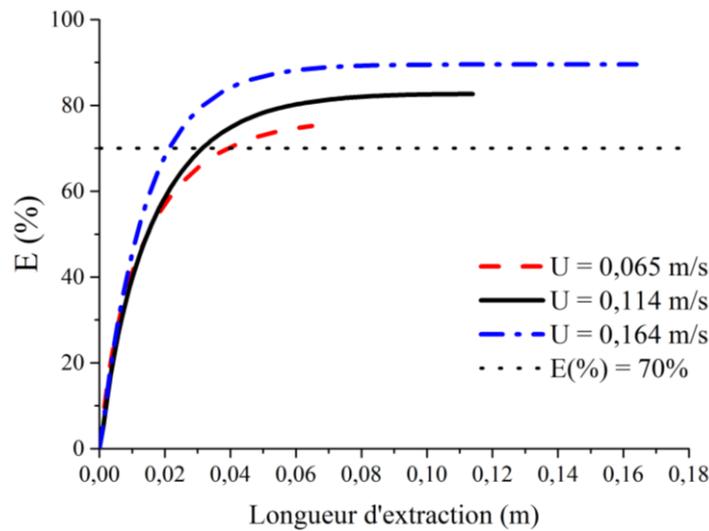


Figure VI-13 : Calcul numérique de l'évolution du rendement d'extraction en microsystemes à écoulement segmenté en fonction de la longueur d'extraction nécessaire pour le système U(VI)/HNO₃/TBP, pour un espacement entre plots de 300 μm , un volume de plots de $7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ et trois vitesses de plots ($6,5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $11,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $16,4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Afin d'atteindre 70 % de rendement, une longueur de micro-canal de 2,2, 3,1 et 3,9 cm est nécessaire respectivement pour une vitesse de plots de 16,4, 11,4 et 6,5 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Le gain en temps d'un facteur 2 observé précédemment entre les différentes vitesses de plots ne se répercute pas totalement sur les longueurs d'extraction nécessaires. Cependant, afin de gagner en compacité comme en temps, il est plus avantageux de travailler à une vitesse de plots élevée, si le montage le permet.

Cette utilisation, appliquée au système chimique U(VI)/HNO₃/TBP, a fait l'objet **d'un dépôt de brevet (BD 18892 - S65117HM)** dont l'intitulé est le suivant : « **Procédé de dimensionnement d'un microsysteme à écoulement segmenté à section circulaire adapté à l'extraction liquide-liquide.** ».

VI-4.3. Exemple d'intensification d'une opération d'extraction du procédé PUREX

Partant des résultats précédents, nous avons voulu dimensionner une opération unitaire d'extraction du procédé Purex (Figure VI-14) si elle devait être réalisée en microsystemes. Bien entendu, il convient d'être précautionneux sur la projection faite, une étude expérimentale en microsystemes intégrant l'ensemble des opérations effectuées et un démonstrateur pilote étant

absolument nécessaires avant toute transposition à l'échelle industrielle. Il s'agit ici d'une **projection sur une opération unique d'extraction de U(VI) par le TBP dont la seule ambition est de donner des ordres de grandeurs**. Avant d'arriver au stade de développement industriel, des verrous technologiques devront par ailleurs être résolus notamment le maintien de pression permettant de contrôler les écoulements dans un grand nombre d'unités.

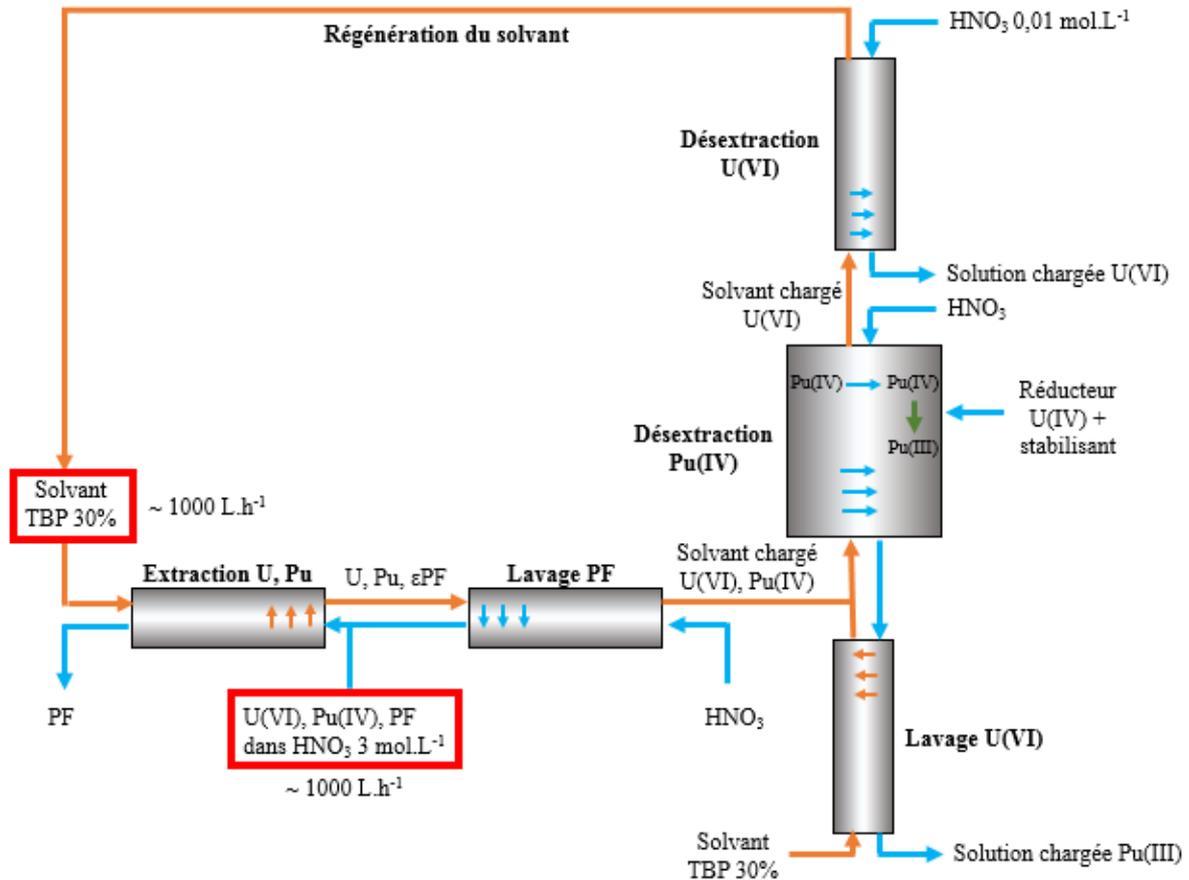


Figure VI-14 : Schéma illustrant les différentes opérations d'extraction/dés extraction/lavage intervenant dans le procédé PUREX. Chaque rectangle grisé symbolise une opération continue d'extraction liquide-liquide à contre-courant nécessitant plusieurs étages – généralement de 8 à 10. Les débits indiqués pour les solutions d'entrée principales sont un ordre de grandeur des débits pratiqués à La Hague. Schéma inspiré de Dinh et al. [10]

La stratégie d'intensification repose sur la diminution du temps caractéristique d'opération (temps de transfert) qui peut permettre un gain significatif soit sur le rendement, soit sur la compacité d'un procédé [11, 12]. D'où la possibilité de réaliser le dimensionnement selon la stratégie souhaitée :

- augmenter l'efficacité (sélectivité, rendement, évacuation de chaleur, ...), à volume d'installation et production constants ;
- réduire le volume de l'installation, à efficacité et production constantes.

Afin de réaliser une première estimation de la compacité d'un procédé utilisant un écoulement segmenté en microsystemes, un rendement d'extraction de 90% est sélectionné, et une vitesse de plots de $16,4 \text{ cm.s}^{-1}$. Comme décrit sur la figure VI-13, une longueur de micro-canal de l'ordre de 18 cm est nécessaire afin d'atteindre ce rendement d'extraction. La puce commerciale Dolomite® utilisée lors des expériences en microsystemes, et décrite dans la figure V-1(a), pourrait par exemple convenir pour mettre en œuvre cette extraction. En effet, cette puce possède une longueur de micro-canal de sortie de 27,8 cm, et une relative compacité (largeur 1,5 cm, longueur 4,5 cm, épaisseur 0,4 cm).



Figure V-1(a) : Schéma et photographie du microsysteme à jonction en T hydrophobe utilisé pour l'étude de l'extraction réactive du système chimique $\text{Eu}/\text{HNO}_3/\text{DMDBDTMA}$, longueur de micro-canal de sortie = 27,8 cm

Pour une vitesse de plots de $16,4 \text{ cm.s}^{-1}$, le débit de phase aqueuse traité par chaque microsysteme est de l'ordre de $1,48 \text{ mL.h}^{-1}$. Afin de traiter 1000 L par heure (ordre de grandeur des volumes traités à La Hague), 675 000 microsystemes devraient par conséquent être mis en parallèle.

Etant donné que chaque microsysteme occupe un volume de $2,7.10^{-6} \text{ m}^3$, un volume total de $1,82 \text{ m}^3$ est alors nécessaire pour traiter 1000 L.h^{-1} d'effluents aqueux. Si on suppose que chaque microsysteme doit pouvoir être retiré facilement afin de traiter un bouchage de celui-ci, alors un mur de microsystemes d'épaisseur 4,5 cm est nécessaire. En prenant en compte cette limitation, la surface d'un tel mur serait de l'ordre de $40,5 \text{ m}^2$. Pour la maintenance de l'installation, l'organisation des opérations sous forme d'unités modulables aurait du sens,

puisque chaque unité, comportant un nombre donné de microsystèmes, pourrait être inspectée sans arrêter pour autant le procédé global.

VI-5. Conclusion

Un modèle numérique global fondé sur le couplage de l'hydrodynamique et du transfert de masse a été développé et validé. Comparés aux autres modèles, ce nouveau modèle permet de tenir compte simultanément :

- de l'épaisseur du film de phase organique entre les parois du micro-canal et les bords des plots de phase dispersée ;
- des cercles de recirculation des composés au sein des deux phases en fonction de la vitesse des plots pour la partie « hydrodynamique » ;
- de l'épaisseur des films diffusifs en fonction de cette même vitesse pour la partie « transfert de masse ».

Grâce à la description précise des résistances diffusionnelles et chimique, ce modèle numérique permet de déterminer le coefficient chimique de réaction et non un minorant comme c'était le cas avec le modèle analytique développé chapitre V. Les microsystèmes à écoulement segmenté et le modèle développé constituent un outil d'acquisition de données cinétiques répondant aux critères établis précédemment :

- un contrôle quasi-parfait de l'hydrodynamique ;
- l'évaluation et le contrôle précis de l'aire interfaciale spécifique ;
- la détermination précise du régime cinétique atteint (diffusionnel ou chimique) ;
- une faible consommation des deux phases (chimie verte, screening rapide de molécules extractantes coûteuses à produire).

Une seconde utilisation du modèle porte sur le prototypage de microsysteme et la détermination des conditions d'utilisation optimales pour un système chimique donné. Cette utilisation permet, de plus, d'accéder aux ordres de grandeur de dimensionnement de procédés intensifiés.

Sur un plan plus fondamental, le modèle permet d'acquérir des données sur l'hydrodynamique en microsysteme (notamment de mettre en évidence les cercles de recirculation), et est un outil complémentaire à la PIV.

Quelle que soit l'utilisation qui en est faite, les principales limites actuelles du modèle global résident dans les hypothèses formulées :

- L'uniformité des films diffusionnels de part et d'autre de l'interface : chaque film diffusionnel est défini par une épaisseur uniforme, ce qui expérimentalement est discutable ;
- L'idée selon laquelle une cellule unitaire n'est influencée que par ses cellules voisines et que la différence de concentrations en soluté entre cellules voisines est suffisamment faible pour être négligée mériterait une validation expérimentale.

Bibliographie

1. Aussillous, P. and D. Quéré, *Quick deposition of a fluid on the wall of a tube*. Physics of Fluids, 2000. **12**(10): p. 2367-2371.
2. Levich, V.G., *Physicochemical hydrodynamics*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1962.
3. Simonin, J.P., et al., *Kinetics of liquid/liquid extraction of europium(III) cation by two malonic diamides*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014. **32**(4): p. 365-377.
4. Lewis, J.B., *The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces - Part I: The determination of individual transfer coefficients for binary systems*. Chemical Engineering Science, 1954. **3**(6): p. 248-259.
5. Hellé, G., *Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse*. 2014, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie.
6. Danesi, P.R., *Solvent extraction kinetics*, in *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2004: New York. p. 203-251.
7. Burns, J.R. and C. Ramshaw, *The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries*. Lab on a chip, 2001. **1**(1): p. 10-15.
8. Taylor, G.I., *Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube*. Journal of Fluid Mechanics, 1961. **10**(02): p. 161-165.
9. Dinh, B., *Etude de la cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate de tributyle : Mise en oeuvre de la méthode de la goutte unique en milieu pulsé*. 1987, Thèse de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.
10. Dinh, B.B., P. and J. Duhamet, *Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX*, in *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, J.F. Parisot, Editor. 2008. p. 55-70.
11. Commenge, J.-M., et al., *Intensification des procédés par microstructuration*. Comptes Rendus Physique, 2004. **5**(5): p. 597-608.
12. Ponce-Ortega, J.M., M.M. Al-Thubaiti, and M.M. El-Halwagi, *Process intensification: New understanding and systematic approach*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012. **53**: p. 63-75.

- Chapitre VII -

Conclusions et perspectives

VII Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de comprendre et modéliser le transfert de masse associé aux réactions d'extraction liquide-liquide réactives en microsystemes à écoulement segmenté. En effet, il existe plusieurs outils expérimentaux macroscopiques permettant d'alimenter en données des modèles d'étude cinétique tels que ceux du double film de Lewis, de la pénétration de Higbie ou du renouvellement de la surface de Danckwerts.

Ces outils peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les outils caractérisés par une forte dispersion des phases, mais pour lesquels l'aire interfaciale est inconnue ;
- les outils à aire interfaciale contrôlée, pour lesquels la turbulence et la dispersion sont faibles. Parmi ceux-ci, on distingue les outils dans lesquels les deux phases immiscibles sont continues (cellules de Lewis, cellules de Nitsch, cellules de diffusion rotative ou à membrane rotative) et ceux dans lesquels l'une est dispersée et l'autre continue (technique de la goutte unique).

Les outils à aire interfaciale contrôlée actuels présentent deux inconvénients majeurs : une consommation importante de réactifs, ainsi qu'une aire interfaciale parfois mal contrôlée et souvent ne pouvant être ajustée. Une solution pour résoudre ces problèmes expérimentaux consiste à étudier le transfert de masse dans des microsystemes à écoulement segmenté. En effet, grâce aux caractéristiques de la microfluidique, la consommation de réactifs est réduite, les aires interfaciales sont contrôlées et ajustables et, grâce à la diminution de l'épaisseur des couches de diffusion, la composante diffusionnelle du transfert de masse peut être réduite davantage que dans les outils précédemment décrits. La détermination des coefficients chimiques de la réaction d'extraction est alors rendue possible.

En nous appuyant sur le modèle du double film, nous voulions établir un nouveau modèle capable de :

- décrire le transfert de masse dans les phases dispersée et continue grâce à la théorie de la goutte à circulation laminaire,

- prendre en compte la possible existence de films de diffusion de part et d'autre de l'interface, comme décrits dans les modèles du double film, de la pénétration ainsi que du renouvellement de la surface ;
- prendre en compte la cinétique de la réaction chimique à l'interface, grâce à la définition d'une réaction directe et contraire;
- permettre d'intégrer des spécificités propres aux microsystemes, comme l'influence de la longueur des plots, des parois du micro-canal, de la potentielle hétérogénéité de la concentration du soluté au sein des phases sur le transfert de masse, ainsi que de l'écart de vitesses entre phase dispersée et phase continue.

Pour cela, l'hydrodynamique d'un écoulement segmenté a d'abord été étudiée, ce qui a permis de déterminer des cartographies de référence pour les jonctions en T et en croix servant à qualifier les régimes d'écoulement en fonction des débits des phases ou des nombres capillaires des phases continue et dispersée. A chaque fois, trois régimes d'écoulement ont été identifiés : pincement, égouttement et jet haute pression. Pour les deux systèmes d'extraction liquide-liquide sélectionnés pour la thèse, à savoir le système Eu(III) en milieu $[\text{HNO}_3] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ /*N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dibutyl-2-tétradécylmalonamide (DMDBDTMA), et l'U(VI) en milieu $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$ /chlorure de tri-*n*-octylméthylammonium (Aliquat[®] 336), la formation de l'écoulement segmenté a été étudiée en jonction en T et en croix de façon à déterminer les régimes d'écoulement accessibles dans chaque jonction, et à caractériser l'écoulement segmenté obtenu. Il a été démontré que seul le régime d'égouttement était accessible pour les deux systèmes chimiques dans les jonctions en T ou en croix de l'étude (aussi bien dans le sens phase aqueuse dispersée dans la phase organique continue que dans le sens inverse). De plus, ces systèmes chimiques ayant aussi été étudiés en jonction à écoulements parallèles, il a été démontré que les écoulements parallèles et segmenté étaient complémentaires : un écoulement facilement stabilisé en écoulement parallèle est plus difficile à stabiliser en écoulement segmenté et *vice versa*.

La caractérisation des écoulements en termes de tailles de gouttes ou plots, d'espacement et de vitesse a conduit à la proposition et à la validation d'un modèle empirique prédictif (eqn IV-14) valable dans les jonctions en T et en X en régime d'égouttement et étendu à une large gamme de rapport de viscosités des phases ($0,056 < \lambda < 17,92$) :

$$\frac{d}{w_c} = 0,605 \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{0,085} Ca_c^{-0,158} \quad (IV-14)$$

Avec d le diamètre des gouttes générées (m), w_c la largeur du micro-canal d'entrée de la phase continue (m), Q_d et Q_c respectivement les débits volumiques des phases à disperser et continue ($m^3.s^{-1}$), et Ca_c le nombre capillaire de la phase continue.

Au-delà de la prédiction du diamètre des gouttes générées, le modèle étendu permet la prédiction d'autres caractéristiques de l'écoulement segmenté en régime d'égouttement telles que la fréquence de génération, l'espacement entre gouttes successives, ainsi que des domaines d'utilisation des deux types de jonctions pour des systèmes chimiques donnés. De plus, la détermination de l'aire interfaciale spécifique étant possible, le modèle permet sa maximisation.

Sachant comment contrôler l'aire interfaciale spécifique, l'étude du transfert de masse biphasique réactif a été réalisée sur le système Eu/HNO₃/DMDBTDMA en jonctions en T de rapport d'aspect 1:1 hydrophobes, en régime d'égouttement pour deux longueurs d'extraction différentes, permettant d'obtenir une plage de vitesses de plots allant de 2 à 20 $cm.s^{-1}$.

En faisant l'hypothèse d'un ordre 1 de la réaction par rapport à l'euporium (hypothèse très classique), la théorie du double film a été adaptée et appliquée à un écoulement segmenté en microsystèmes, en prenant en compte :

- une réaction volumique proche de l'interface⁵³ et non un simple équilibre de partage ;
- l'existence probable de films de diffusion de part et d'autre de l'interface, comme décrit dans les modèles du double film, de la pénétration ainsi que du renouvellement de la surface.

Dans notre étude de l'écoulement segmenté en microsystèmes, une valeur $6,6.10^{-5} m.s^{-1}$ a été obtenue pour le coefficient K (équation V-10), minorant du coefficient chimique de la réaction directe, pour une vitesse des plots de $20,2 cm.s^{-1}$, en considérant l'ensemble du plot comme surface réactive.

L'efficacité des microsystèmes à écoulement segmenté est bien supérieure à celle des écoulements parallèles. Ainsi, des rendements supérieurs à 90 % ont pu être obtenus grâce aux écoulements segmentés, alors qu'en écoulements parallèles, toutes conditions égales par

⁵³ impliquant des « concentrations volumiques » exprimées en $mol.m^{-3}$

ailleurs, le rapport de volumes des phases engagés étant de 16,7, le rendement maximal d'extraction potentiellement atteignable à l'équilibre était limité à $(37,0 \pm 1,4) \%$. L'écoulement segmenté permet, par conséquent, d'utiliser des rapports de volume inatteignables en écoulements parallèles mais aussi de diminuer les résistances diffusionnelles au transfert de masse, et d'accélérer les réactions d'extraction liquide-liquide par rapport aux écoulements parallèles.

Ainsi, l'utilisation des microsystemes à écoulement segmenté est une avancée pour l'intensification des procédés et constitue une piste prometteuse pour la recherche analytique. Grâce à un écoulement segmenté, il est possible de :

- contrôler quasi-parfaitement l'hydrodynamique, ce qui permet d'ajuster précisément l'aire interfaciale spécifique tout en consommant très peu de réactifs susceptibles d'être coûteux (extractants) ou irradiants (radionucléides) ;
- s'affranchir le plus possible de la résistance diffusionnelle au transfert de masse, et par conséquent accélérer les réactions d'extraction ;
- déterminer le régime atteint (diffusionnel ou chimique) pour des cinétiques de transfert rapides ($>10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$) en contrôlant la vitesse des gouttes.

Cependant, le modèle analytique proposé permet d'accéder uniquement à un minorant du coefficient de réaction k_f et ne permet pas de décrire :

- la potentielle hétérogénéité des concentrations en analyte dans la phase dispersée aqueuse et en complexe métallique dans la phase continue organique ;
- l'écart de vitesses entre phase dispersée et phase continue en microsystemes à écoulement segmenté qui, même s'il est faible, existe, et par conséquent les probables déplacements d'équilibre observés en Figure VI-12.

Par conséquent, un modèle numérique global fondé sur le couplage de l'hydrodynamique et du transfert de masse a été développé et validé permettant d'accéder à la valeur vraie du coefficient de réaction k_f . En comparaison des autres modèles, ce nouveau modèle permet de tenir compte simultanément :

- de l'épaisseur du film de phase organique entre les parois du micro-canal et les bords des plots de phase dispersée ;

- des cercles de recirculation des composés au sein des deux phases en fonction de la vitesse des plots pour la partie « hydrodynamique » ;
- de l'épaisseur des films diffusifs en fonction de cette même vitesse pour la partie « transfert de masse ».

A l'origine, la motivation première de ce modèle était la détermination de coefficients chimiques de réaction par comparaison avec des expériences réalisées en microsystèmes à écoulement segmenté (brevet BD 18891 - S65116HM : « Procédé d'acquisition des constantes chimiques d'un transfert de masse biphasique liquide-liquide réactif à partir de données obtenues en microsystèmes à écoulement segmenté. »), et un coefficient chimique de $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ a ainsi pu être identifié pour le système Eu(III)/HNO₃/DMDBTDMA, bien qu'il soit probable que cette valeur soit encore sous-estimée (voir explication en VI-3.2). En perspective, il serait utile de tester ce modèle sur des systèmes chimiques de cinétique connue afin d'en évaluer la robustesse. Si celle-ci était vérifiée, l'utilisation de microsystèmes pour la détermination de coefficients chimiques d'extraction constituerait une voie prometteuse répondant aux critères de l'outil idéal :

- un contrôle quasi-parfait de l'hydrodynamique ;
- l'évaluation et le contrôle précis de l'aire interfaciale spécifique ;
- la détermination précise du régime cinétique atteint (diffusionnel ou chimique) ;
- une faible consommation des deux phases (chimie verte, screening rapide de molécules extractantes coûteuses à produire).

L'utilisation du modèle en tant qu'outil de prototypage s'avère aussi porteuse (brevet BD 18892 - S65117HM : « Procédé de dimensionnement d'un microsysteme à écoulement segmenté à section circulaire adapté à l'extraction liquide-liquide. »). Grâce à ce modèle numérique, une première estimation de l'intensification d'une étape du procédé PUREX, utilisé actuellement pour le traitement des combustibles à l'usine de La Hague, a ainsi pu être réalisée en deux temps :

- en calculant la longueur optimale de micro-canal pour maximiser le rendement d'extraction dans un microsysteme donné ;
- en déterminant le nombre de microsystèmes nécessaires à l'intensification.

Afin d'extraire à 90% l'uranium à un débit de 1000 L.h^{-1} , il suffirait d'utiliser 675 000 microsystèmes de dimensions unitaires $(1,5*4,5*0,4) \text{ cm}^3$, soit un mur de microsystèmes d'épaisseur 4,5 cm et de surface $40,5 \text{ m}^2$, ou un volume de réacteur dans lequel les puces seraient parallélisées inférieur à 2 m^3 . L'intensification des procédés par la parallélisation de puces est donc réalisable. Cependant, l'exemple donné dans ce chapitre ne présente que la variation du rendement en fonction de la vitesse des plots. En perspective, il serait utile de faire un plan d'expériences afin de maximiser le rendement d'extraction en microsystèmes en faisant varier à la fois volume de plot, espacement entre plots successifs, vitesses de plots, diamètre interne du micro-canal. Grâce à ce travail, un maximum d'extraction pourrait être identifié, testé en laboratoire, puis une parallélisation pourrait être menée à l'échelle pilote.

Annexes

Annexes

Annexe I : Classification des systèmes d'extraction

Il est possible de distinguer deux processus d'extraction :

- Les extractions non compensées (extractions simples de molécules, d'agrégats d'ions, extractions de sels ou d'acides à l'aide d'agents solvatants, extractions d'acides à l'aide d'extractants basiques).
- Les extractions par échange d'ions (cations ou anions).

Pour chaque type d'extraction, seules celles rencontrées dans la littérature en microsystèmes sont présentées.

I-1. Extractions non compensées

I-1.1. Simple partage de soluté

Le partage simple de molécules correspond à la partition des solutés entre les deux phases sous l'effet de forces motrices de transfert purement physiques (diffusion, convection). Industriellement, les extractions simples de molécules permettent notamment la séparation de composés aromatiques (benzène, toluène, aromatiques en C₈) ou aliphatiques (C₆ et C₇).

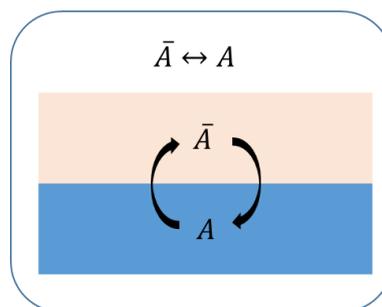


Figure AI-1 : Schéma d'un partage simple de soluté

I-1.2. Extraction à l'aide d'agents solvatants

Dans le cas de l'extraction par des agents solvatants, sous-groupe de la famille des extractions non compensées, le transfert de matière résulte généralement d'une interaction chimique forte. Les extractants, purs ou dilués dans un diluant organique, sont capables de solvater les ions (hydrogène et cations métalliques), et de remplacer plus ou moins complètement leurs molécules d'eau de solvation

[1]. Ces cations plus hydrophobes s'associent alors à des anions minéraux (NO_3^- , ClO_4^- , ...) ou organiques pour former des entités neutres extractibles avec le cation métallique M^{n+} (Figure AI-2). Dans l'industrie nucléaire, l'extraction liquide-liquide par le tributylphosphate (TBP) joue un rôle primordial puisqu'elle intervient dans le procédé hydrométallurgique, appelé Purex (Plutonium Uranium Refining by Extraction), de traitement des combustibles à l'usine de La Hague.

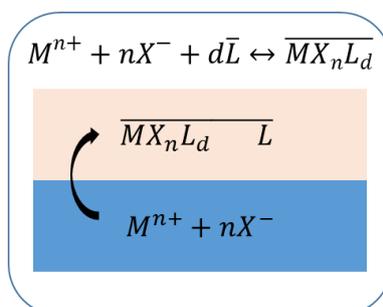


Figure AI-2: Schéma d'une extraction par un extractant neutre

I-2. Extraction par échange d'ions

Les extractions par échange d'ions reposent sur une réaction chimique. Il est important de distinguer les extractions par échange de cations des extractions par échange d'anions.

I-2.1. Extraction par échange de cations

Les échangeurs de cations sont généralement des composés ayant un caractère acide ou des sels de tels composés [1]. Si l'échange cationique s'effectue grâce au transfert d'un ion H^+ - si l'extractant est utilisé sous sa forme acide - la distribution du soluté M entre solution d'alimentation et solvant dépend du pH. Si l'échange cationique est intermétallique, la distribution est dans ce cas généralement indépendante du pH.

En cas d'extraction cationique avec échange de proton, sans structure micellaire de l'extractant protoné HR , l'extraction suit la réaction chimique suivante :



I-2.2. Extraction par échange d'anions

Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles (type Alamine® 336) protonées ou d'ammoniums quaternaires (type Aliquat® 336). L'équilibre d'extraction, faisant intervenir un cation organique lipophile Q^+ et un anion échangeable A^- suit la réaction chimique (Figure AI-3).

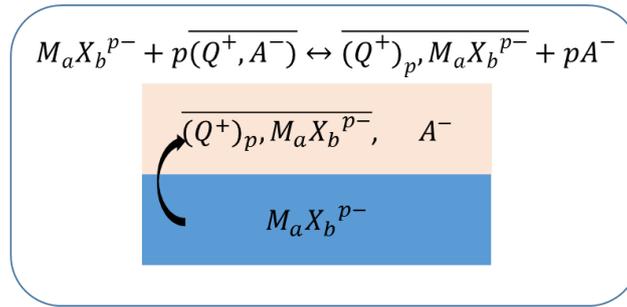


Figure AI-3 : Schéma d'une extraction par un extractant neutre

Annexe II : Caractérisation des propriétés physico-chimiques des phases

Pour chaque système chimique, les densités et les viscosités des deux phases ainsi que la tension interfaciale sont déterminées après l'étape de pré-équilibre des phases.

Les densités sont mesurées au moyen d'un densimètre DMA 4500 (Anton Paar). La température de mesure est fixée à $(273,15 \pm 0,01)$ K et la précision des mesures est de l'ordre de $\pm 3.10^{-6}$ kg.dm⁻³.

Les viscosités à pression atmosphérique et à une température de $(273,15 \pm 0,02)$ K sont déterminées à l'aide d'un viscosimètre Lovis 2000 M/ME (Anton Paar). L'incertitude sur les mesures de viscosité est inférieure à 0,5 %.

La tension interfaciale est mesurée sur un tensiomètre K100C MK2 (Krüss). Le principe de fonctionnement de ces appareils ainsi que les méthodes de mesure utilisées sont décrits en annexes 1 et 2.

Chaque échantillon est pesé sur une balance de précision (précise à 10^{-5} g, XP26, Mettler Toledo) afin de connaître le volume collecté. Des aliquots sont ensuite prélevés et dilués avant analyse.

Annexe III : Mesure de la balance hydrophile/lipophile (HLB)

Lors de l'extraction d'un soluté de la phase d'alimentation vers le solvant, plusieurs processus entrent en jeu, à savoir :

- le transfert du soluté au sein de la phase aqueuse (i),
- le transfert de l'extractant au sein de la phase organique (ii),
- la partition de l'extractant entre les phases aqueuse et organique (iii),
- la réaction d'extraction en elle-même (iv).

La réaction d'extraction (iv) peut avoir lieu en phase aqueuse (ou plus rarement en phase organique) dans le cadre d'une réaction homogène, ou à l'interface liquide-liquide dans le cadre d'une réaction hétérogène ou interfaciale. Le lieu de la réaction (iv) dépend fortement du caractère hydrophile ou lipophile de l'extractant, appelé balance hydrophile/lipophile (HLB), qui est généralement une caractéristique des tensio-actifs.

Des équations empiriques fondées sur le calcul discret de la HLB des différentes fonctions hydrophiles et chaînes carbonées d'une molécule ont été proposées pour quantifier le caractère hydrophile ou lipophile des molécules sur une échelle arbitraire de 0 à 20 (0 représentant une molécule totalement hydrophobe et 20 une molécule totalement hydrophile). Ainsi, pour une valeur de HLB comprise entre 3,5 et 6, un tensioactif permet de stabiliser des émulsions d'eau dans de l'huile tandis que pour une valeur de HLB comprise entre 8 et 18, le tensioactif stabilise plutôt des émulsions d'huile dans de l'eau [2, 3].

Pour les tensioactifs non ioniques, la HLB peut être déterminée grâce à la relation proposée par Griffin [3, 4]:

$$HLB = \left(\frac{H}{H+L} \right) \cdot 20 \quad (\text{AIII-1})$$

avec H la masse molaire de la partie hydrophile, et L la masse molaire de la partie lipophile de la molécule.

Pour les tensioactifs ioniques, la valeur de la HLB peut être calculée en utilisant la relation de Davies [2], qui fait la somme des différentes contributions des groupes structurant la molécule :

$$HLB = 7 + \sum HLB(\text{groupes hydrophiles}) + \sum HLB(\text{groupes hydrophobes}) \quad (\text{AIII-2})$$

Comme décrit par Szymanovski [5] dans le cas des hydroxy-oximes pour l'extraction de Cu(II), la vitesse d'extraction est directement fonction du caractère lipophile ou hydrophile de l'extractant. Ainsi, pour un extractant très lipophile, la réaction sera purement surfacique, tandis qu'un extractant hydrophile aura tendance à pénétrer dans la phase aqueuse, et la réaction se déroulera donc au cœur de la phase (plus loin de l'interface).

Le DMDBTDMA et l'Aliquat[®] 336 étant des tensioactifs respectivement non ionique et ionique, leur HLB a été calculée en utilisant à chaque fois la relation correspondante. Pour l'Aliquat[®] 336, la HLB du motif (R₃NCH₃⁺,Cl⁻) a été supposée équivalente à celle de

(RN(CH₃)₃⁺,Cl⁻) tabulée dans Davies et al. [2, 6]. Finalement, une HLB de 5,8 a été calculée pour le DMDBTDMA, et de 17,6 pour l'Aliquat[®] 336.

Annexe IV – Analogie hydro-électrique pour la détermination de l'équivalence entre pressions imposées sur les phases et débits observés

Dans une puce donnée, pour une même longueur de capillaire de sortie (50 cm), le domaine de génération de goutte pour les systèmes chimiques 4 et 5 a été comparé. Systématiquement, la différence de pression δP_d entre les deux lignes définissant le domaine de génération d'un écoulement segmenté est plus élevée pour le système 5. Ceci peut s'expliquer en considérant les pressions au sein des micro-canaux, en fonction des pressions imposées sur les phases et des propriétés physico-chimiques des deux phases en présence.

La relation de Hagen-Poiseuille permet de décrire la relation entre le débit volumique total Q d'un fluide dans un canal cylindrique de rayon r (m) et la différence de pression ΔP (Pa) exercée sur une portion de ce canal de longueur L (m) :

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta L} \quad (\text{AIV-1})$$

Avec η (Pa.s) la viscosité du fluide et Q (m³.s⁻¹) le débit de fluide entre l'entrée et la sortie du micro-canal.

L'équation AIV-1 peut être simplifiée en exprimant la résistance hydraulique, R_h (Pa.m⁻³.s):

$$R_h = \frac{8 \eta L}{\pi r^4} \quad (\text{AIV-2})$$

On retrouve alors une expression analogue de la loi d'Ohm en mécanique des fluides [7-9] :

$$Q = \frac{\Delta P}{R_h} \quad (\text{AIV-3})$$

Comme décrit par Oh et al. [9], un simple micro-canal dans lequel circule un fluide a une résistance hydraulique tout comme un fil électrique a une résistance électrique (Figure AIV-1). Par conséquent, un circuit hydraulique, de l'entrée jusqu'à la sortie, peut être considéré comme un circuit électrique. Les résistances hydrauliques, comme les résistances électriques, peuvent

être additionnées lorsqu'elles sont en série, tandis que les conductances sont additionnées quand les résistances sont en parallèle.

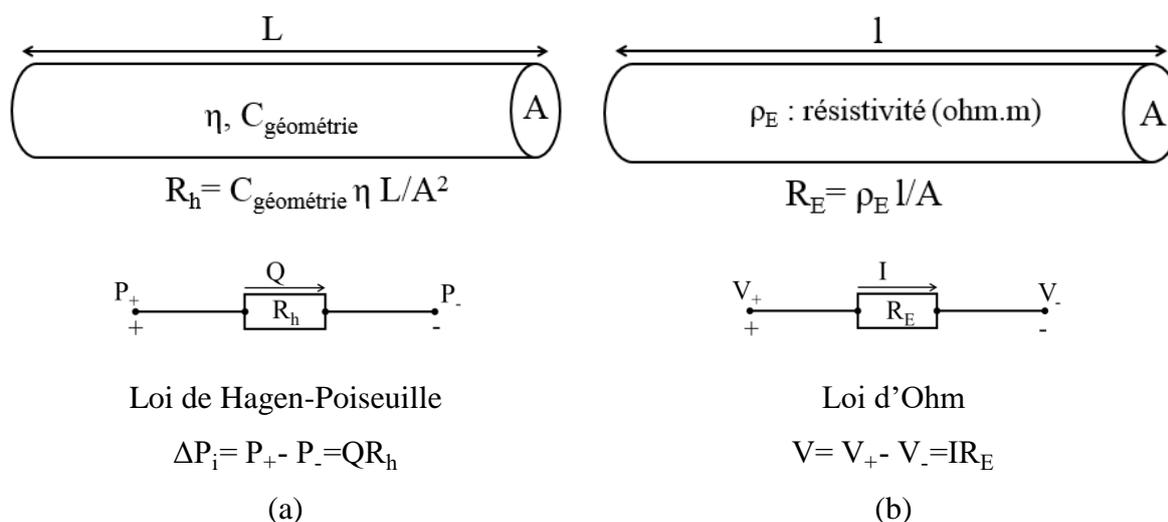


Figure AIV-1 : Illustration de l'analogie classique entre le flux hydraulique et électrique : (a) Résistance hydraulique dans un canal cylindrique ($C_{\text{géométrie}} = 8\pi$ pour un micro-canal de section circulaire), (b) Résistance électrique, et loi d'Ohm associée.

Le théorème de Millman, quant à lui, permet de déterminer la pression au niveau de la jonction en T ou en X (Figure AIV-2), qui joue un rôle prépondérant dans la génération des gouttes :

$$P_{\text{jonction}} = \frac{\sum \frac{P_i}{R_{h,i}}}{\sum \frac{1}{R_{h,i}}} = \frac{\frac{P_d}{R_{h,d}} + \frac{P_c}{R_{h,c}} + \frac{P_s}{R_{h,s}}}{\frac{1}{R_{h,d}} + \frac{1}{R_{h,c}} + \frac{1}{R_{h,s}}} \quad (\text{AIV-4})$$

Par mesure de simplicité, nous avons estimé que la pression à la sortie du micro-canal de sortie était égale à la pression atmosphérique, $P_s = P_{\text{atm}} = 1.013 \cdot 10^5$ Pa et que $\eta_s = \eta_c + \frac{Q_d}{Q_{\text{tot}}} (\eta_d - \eta_c)$. Ainsi, en régime d'égouttement, pour de faibles rapports $\frac{Q_d}{Q_{\text{tot}}}$ (ce qui était le cas majoritairement dans nos expériences en microsystèmes), il est possible de faire l'hypothèse $\eta_s \approx \eta_c$ ⁵⁴. Par conséquent, le terme $\frac{P_s}{R_{h,s}}$ peut être considéré comme constant, pour tous les couples de débits utilisés (Q_c, Q_d). Par la suite, afin de simplifier la discussion, il est intéressant de poser le

⁵⁴ Cette hypothèse est cruciale pour la définition de la pression au niveau de la jonction, et sa véracité devrait être testée. Il conviendrait pour de futurs développements fondés sur cette analogie hydro-électrique de s'en assurer.

rapport des résistances d'entrée des phases continue et à disperser, ainsi que le rapport des résistances d'entrée de la phase continue et de sortie :

$$\xi = \frac{R_{h,c}}{R_{h,d}} \propto \frac{1}{\lambda} \quad (\text{AIV-5})$$

$$\xi_s = \frac{R_{h,c}}{R_{h,s}} \quad (\text{AIV-6})$$

Il est alors possible de développer l'équation AIV-4 en faisant apparaître ces termes :

$$P_{\text{jonction}} = \frac{P_c + \xi P_d + \xi_s P_s}{1 + \xi + \xi_s} \quad (\text{AIV-7})$$

En posant ensuite :

$$\Delta P_i = P_i - P_{\text{jonction}} \quad (\text{AIV-8})$$

Avec P_i la pression imposée à l'entrée sur la phase continue ou la phase à disperser et ΔP_i la différence de pression entre l'entrée et la jonction, on peut déduire, d'après AIV-3, AIV-7 et AIV-8 :

$$Q_d = \frac{P_d - \frac{P_c + \xi P_d + \xi_s P_s}{1 + \xi + \xi_s}}{R_{h,d}} \quad (\text{AIV-9})$$

Et

$$Q_c = \frac{P_c - \frac{P_c + \xi P_d + \xi_s P_s}{1 + \xi + \xi_s}}{R_{h,c}} \quad (\text{AIV-10})$$

En dérivant ces deux équations afin de déterminer l'influence d'une petite variation de pression de la phase à disperser sur les débits de phases à disperser et continue, on déduit aisément :

$$\delta Q_d = \delta P_d * \frac{1}{R_{h,d}} * \frac{1 + \xi_s}{1 + \xi + \xi_s} = \delta P_d * \frac{1 + \xi_s}{R_{h,c} + R_{h,d}(1 + \xi_s)} \quad (\text{AIV-11})$$

Et

$$\delta Q_c = -\delta P_d * \frac{1}{R_{h,c}} * \frac{\xi}{1 + \xi + \xi_s} \quad (\text{AIV-12})$$

L'équation AIV-11 indique que pour une même résistance du canal d'entrée de la phase continue $R_{h,c}$ et un même rapport de résistance entre le canal d'entrée de la phase continue et le canal de sortie ξ_s , plus la viscosité de la phase à disperser, et par conséquent plus la résistance du canal d'entrée de la phase à disperser est grande, et plus l'influence d'une variation de la pression d'entrée de la phase à disperser sur le flux de cette phase est faible. Ainsi, suivant la viscosité des phases, une variation de la pression d'entrée de la phase à disperser aura ou non

une influence [10]. L'observation expérimentale d'une différence de pression δP_d plus grande dans le cas du système D5 (avec une phase organique dispersée constituée de DMDBTDMA 1M – n-dodécane) que dans celui du système D4 (avec une phase organique dispersée moins visqueuse d'Aliquat[®] 336 – n-dodécane) est donc totalement compréhensible.

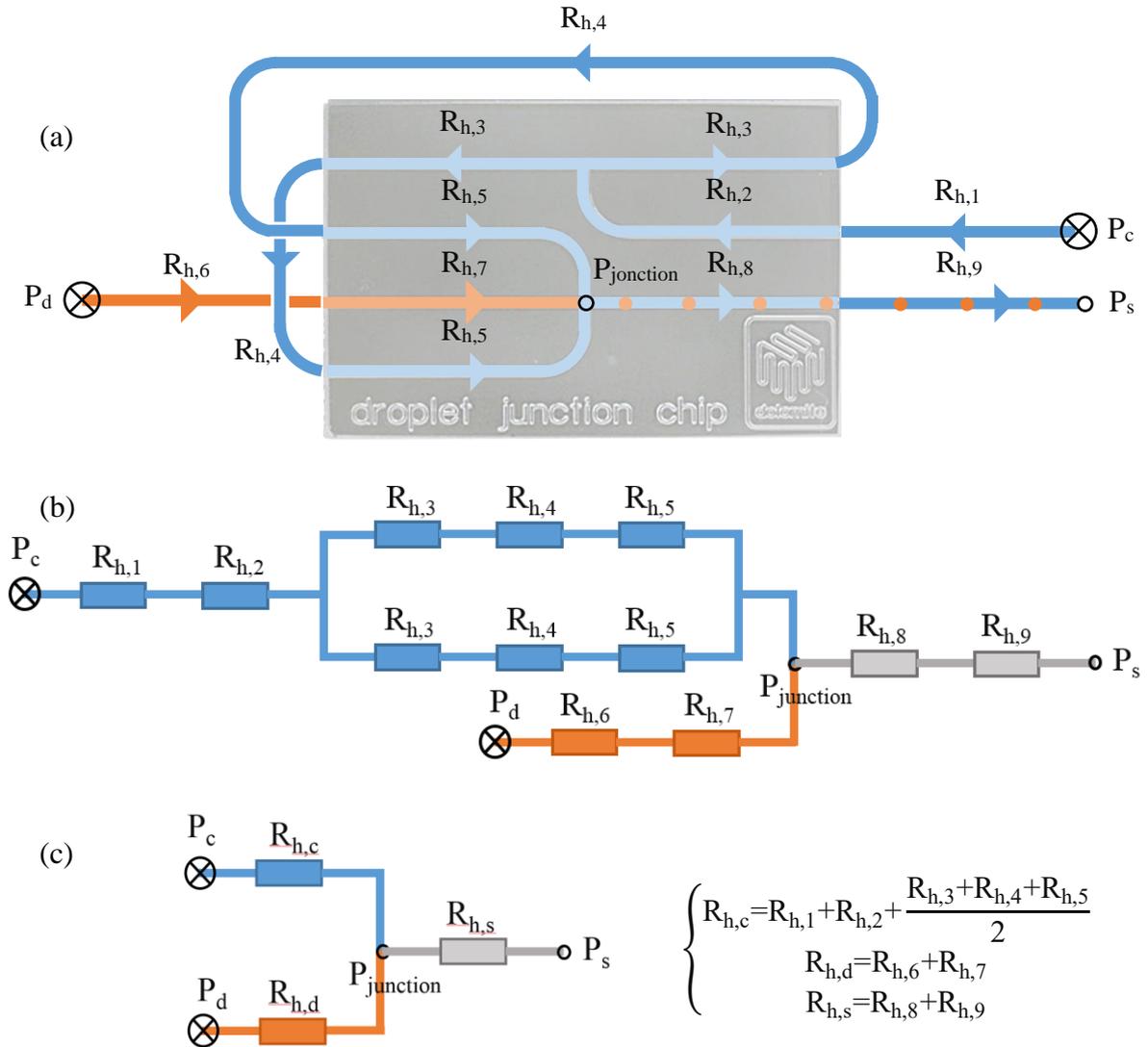


Figure AIV-2 : Simplification du schéma du montage expérimental en utilisant l'analogie hydro-électrique (a) Montage expérimental avec annotation de toutes les résistances hydrauliques, canaux de résistance hydraulique identiques annotés avec la même expression ($R_{h,3}$, $R_{h,4}$, $R_{h,5}$), (b) Circuit électrique analogue en remplaçant les résistances hydrauliques par des résistances électriques, (c) Circuit électrique simplifié en utilisant les lois classiques d'additivité des résistances en série et en parallèle.

Annexe V – Evolution du volume et de la surface des gouttes en fonction du rapport des débits des phases et du nombre capillaire de la phase continue

Le volume des gouttes V_{goutte} ainsi que leur surface S_{goutte} sont déduits du diamètre des gouttes obtenus par analyse des images enregistrées. Une forme sphérique de la goutte est supposée lorsque celle-ci n'est pas contrainte par les parois du micro-canal, et une forme discoïdale est supposée dans le cas contraire, lorsque le diamètre d'une goutte non déformée est supérieur à la hauteur du micro-canal [11] :

$$V_{goutte} = \begin{cases} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 & \text{si } d < h_{canal} \\ \frac{\pi}{12} (3 \cdot d^2 \cdot h_{canal} - h_{canal}^3) & \text{si } h_{canal} < d < w_{canal} \end{cases} \quad (IV-3)$$

et

$$S_{goutte} = \begin{cases} 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 & \text{si } d < h_{canal} \\ \pi \cdot d \cdot h_{channel} & \text{si } h_{canal} < d < w_{canal} \end{cases} \quad (IV-4)$$

Dans ces équations, la seule inconnue est le diamètre des gouttes générées. Celui-ci peut être estimé grâce à l'équation IV-14, en régime d'égouttement :

$$\frac{d}{w_c} = \chi_1 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{\chi_2} Ca_c^{\chi_3} \quad (IV-14)$$

En combinant les équations IV-3, IV-4 et IV-14, on peut alors exprimer le volume des gouttes et leur surface en fonction du rapport des débits et du nombre capillaire de la phase continue :

$$V_{goutte} = \begin{cases} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{w_c}{2} \chi_1 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{\chi_2} Ca_c^{\chi_3}\right)^3 & \text{si } d < h_{canal} \\ \frac{\pi}{12} (3 \cdot (w_c \cdot \chi_1 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{\chi_2} Ca_c^{\chi_3})^2 \cdot h_{canal} - h_{canal}^3) & \text{si } h_{canal} < d < w_{canal} \end{cases} \quad (AV-1)$$

et

$$S_{\text{goutte}} = \begin{cases} 4\pi \left(\frac{w_c}{2} \chi_1 \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{\chi_2} C a_c^{\chi_3} \right)^2 & \text{si } d < h_{\text{canal}} \\ \pi \cdot (w_c \cdot \chi_1 \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{\chi_2} C a_c^{\chi_3}) \cdot h_{\text{channel}} & \text{si } h_{\text{canal}} < d < w_{\text{canal}} \end{cases} \quad (\text{AV-2})$$

Annexe VI - Mesures par spectrométrie de masse à ionisation plasma par couplage inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare ces ions par masse. L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes (Figure AVI-1) [12]

- introduction-nébulisation,
- ionisation,
- séparation par masse,
- détection.

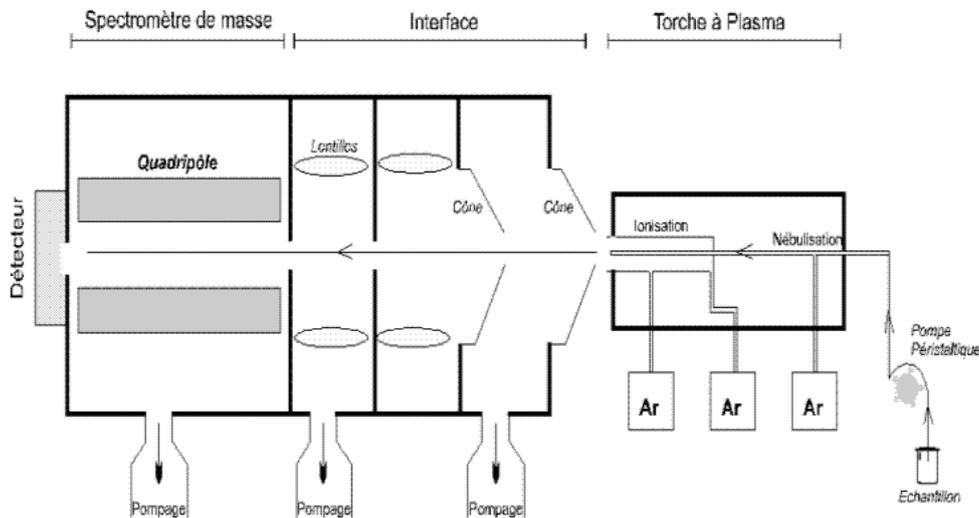


Figure AVI-1 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation plasma

L'échantillon est mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm à l'aide

d'argon. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon ($15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Une partie de ce plasma (10 %) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine (« le sampler »), puis se détend sous l'effet du vide modéré (12 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice (« le skimmer »). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Cet ensemble de lentilles est aussi appelé lentille ionique. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive, les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan, le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport m/z (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet « boule de neige » se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups) et une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesurés permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes). Pour les matrices complexes telles que les roches, un traitement supplémentaire des données est nécessaire.

Le Tableau AVI-1 reprend l'ensemble des paramètres instrumentaux utilisés lors de cette étude avec l'ICP-MS 7700 d'Agilent et le Tableau 9-2 la liste des standards internes utilisés pour chaque analyte.

Tableau AVI-1 : Paramètres instrumentaux utilisés avec l'appareil ICP-MS 7700 Agilent

	Mesures hors ligne	Mesures en ligne pour le couplage μ ELL/ ICP-MS
Paramètres ICP		
Gaz plasma	Argon	Argon
Puissance RF	1550 W	1550 W
Débit gaz plasmagène	15 L.min ⁻¹	15 L.min ⁻¹
Débit gaz auxiliaire	0,90 L.min ⁻¹	0,90 L.min ⁻¹
Débit gaz de nébulisation	1,05 L.min ⁻¹	1,02 L.min ⁻¹
Ecran	Avec	Avec
Spectromètre de masse		
Cône sampler	Ni, Ø = 1 mm	Ni, Ø = 1 mm
Cône skimmer	Ni, Ø = 0,7 mm	Ni, Ø = 0,7 mm
Mode d'acquisition	Quantitatif	Time resolved
Dwell time	100 ms	100 ms
Nombre de répliques	5	5
Mode de collection des ions	Comptage d'ions	Comptage d'ions
Temps de mesure par masse	3 s	3 s
Nébulisation		
Type de nébuliseur	Concentrique	G3285-80002 C-Flow PFA Concentric nebulizer (50 μ L.min ⁻¹)
Type de chambre de nébulisation	Chambre de Scott refroidie à 2°C	Chambre de Scott refroidie à 2°C

Le tableau AVI-2 liste les standards internes utilisés pour chaque analyte.

Tableau AVI-2 : Analytes mesurés

Analyte	Isotope mesuré	Standard interne utilisé
uranium	²³⁸ U	²⁰⁹ Bi
europium	¹⁵³ Eu	¹⁵⁸ Gd

Annexe VII – Détail de la théorie du transfert de masse dans une cellule à membrane rotative, d'après le travail de Simonin et al. [13] et calcul du coefficient pseudo-cinétique associé.

Les équations de transport dans une cellule à membrane rotative sont décrites dans l'article de J.P. Simonin [13] publié en 1998. Soit X la concentration du soluté dans la membrane imprégnée de phase A, et Y la concentration du soluté dans la phase B.

Considérons une membrane poreuse d'épaisseur L_m et d'aire S . Cette membrane contient une phase A et l'espèce devant être transférée vers la phase B, et est collée à la base d'un cylindre. La cellule est mise en rotation à une vitesse de rotation définie ω , et, au temps initial, cette cellule est mise en contact avec la phase B de viscosité cinématique ν . J.P. Simonin fait l'hypothèse que la réaction est interfaciale. Notons S' l'aire de contact effective entre les deux phases ($S' < S$).

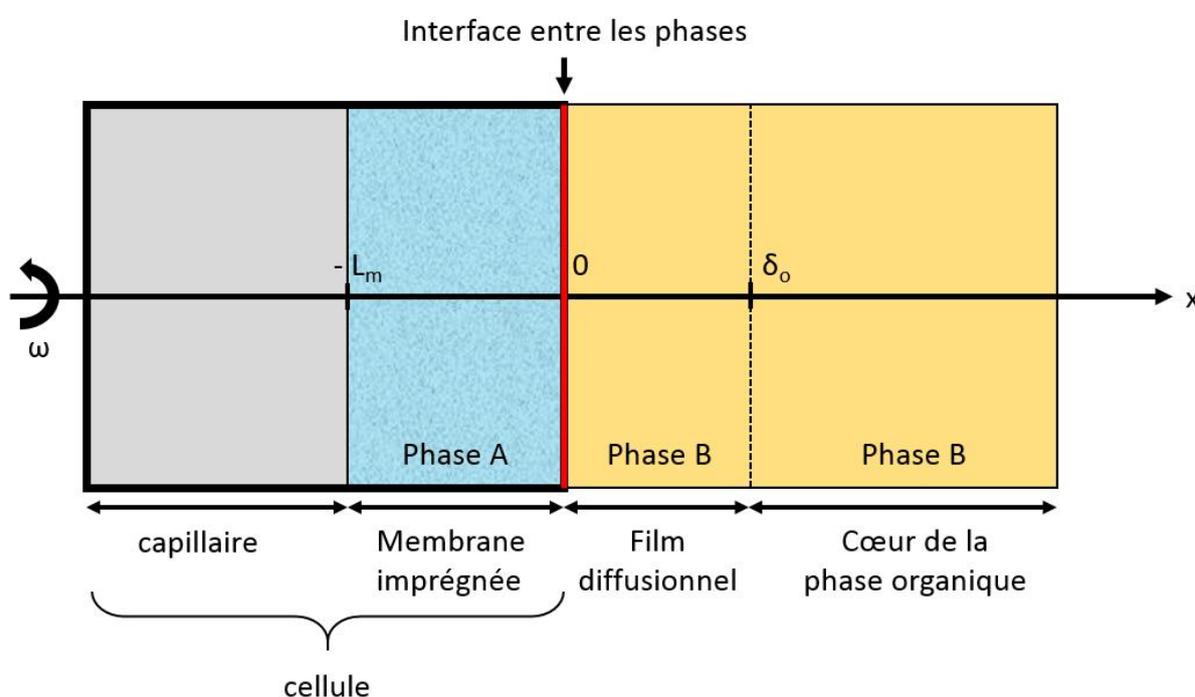


Figure AVII-1 : Schéma illustrant le transport du soluté de la cellule à membrane rotative

Après immersion de la membrane, le transfert du soluté de la membrane vers la phase B se fait en régime transitoire. En faisant l'hypothèse que le transfert au sein de la membrane est purement diffusif, on peut alors écrire la loi de Fick au sein de A :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (\text{AVII-1})$$

Avec X la concentration en soluté dans la phase A au temps de contact t et à la position x (l'axe x étant défini comme l'axe de rotation de la cellule, de A vers B) et D_A le coefficient de diffusion du soluté dans la membrane. L'origine de l'axe x est définie à l'interface entre les deux phases.

Dans la phase B, un régime stationnaire s'établit au sein du film diffusionnel :

$$v_x \frac{\partial Y}{\partial x} = D_B \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} \quad (\text{AVII-2})$$

Enfin, à l'interface, une réaction **du premier ordre envers le soluté** est définie :

$$J = S'(k_f X_i - k_b Y_i) \quad (\text{AVII-3})$$

Avec k_f et k_b les coefficients chimiques de la réaction, et X_i et Y_i les concentrations en soluté dans les phases A et B, de part et d'autre de l'interface.

Les conditions aux limites donnent par ailleurs :

- en $x = 0$:

$$-S'D_A \frac{\partial X_i}{\partial x} = S'(k_f X_i - k_b Y_i) = -SD_B \frac{\partial Y_i}{\partial x} \quad (\text{AVII-4})$$

- en $x = -L_m$:

$$\frac{\partial X}{\partial x} = 0 \quad (\text{AVII-5})$$

Les équations AVII-1 et AVII-5 donnent alors l'expression suivante pour la transformée de Laplace de X :

$$f(x,s) = L(X) = \int_0^\infty X(x,t) \exp(-st) dt = f_0 \cosh(q(x+L_m)) + \frac{X_{t=0}}{s} \quad (\text{AVII-6})$$

Avec

$$q = \left(\frac{s}{D_A} \right)^{1/2} \quad (\text{AVII-7})$$

Le pourcentage de soluté transféré au cours du temps, P(t), peut être exprimé en fonction de X et $X_{t=0}$, avec $X_{t=0}$ la concentration initiale en soluté dans la phase A. On a alors l'équation :

$$P(t)=1-\int_{-L_m}^0 \frac{X(x,t)}{X_{t=0}} dx \quad (\text{AVII-8})$$

Il est alors possible d'exprimer⁵⁵ la transformée de Laplace de P(t) :

$$L(P)=s^{-\frac{3}{2}}k_f L_m^{-1} [\sqrt{s}(1-r)+k_f D_A^{-1/2} \coth(qL_m)]^{-1} \quad (\text{AVII-9})$$

Avec

$$r = \frac{\kappa k_b}{D_B} \cdot \frac{f(0^+,s)}{f'(0^+,s)} \quad (\text{AVII-10})$$

Et

$$\kappa = \frac{S'}{S} \quad (\text{AVII-11})$$

En supposant que le pourcentage de soluté transféré suit une loi exponentielle du type :

$$P(t) \approx 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{AVII-12})$$

Il est alors possible d'exprimer le temps de passage moyen du soluté de la phase A vers la phase B, τ , d'après :

$$\tau = \int_0^{\infty} (1-P(t)) dt \quad (\text{AVII-13})$$

Etant donné que l'équation précédente peut être réécrite sous la forme :

$$\tau = \int_0^{\infty} (1-P(t)) \exp(-0*t) dt = L[1-P](s=0) \quad (\text{AVII-14})$$

Il est alors possible de combiner les équations AVII-9 et AVII-14 pour $s=0$ et d'effectuer un développement limité de $s^{1/2} \coth(qL)$ pour obtenir :

$$\tau = \tau_f + \tau_A + \tau_B = \frac{L_m}{k_f} + \frac{L_m^2}{3D_A} + \frac{\kappa L_m \delta}{KD_B} \quad (\text{AVII-15})$$

Avec τ_f le temps caractéristique de la réaction interfaciale, τ_A le temps moyen de diffusion à travers la membrane, τ_B le temps moyen de résidence du soluté complexé dans la couche de diffusion et δ l'épaisseur de la couche de diffusion.

Une augmentation de la vitesse d'agitation induit une diminution de l'épaisseur de la couche diffusionnelle dans la phase B et par conséquent le temps moyen de résidence du soluté

⁵⁵ Seules les grandes lignes du calcul sont ici détaillées. Se référer à Simonin et al. [13] pour le détail du calcul.

complexé dans la couche de diffusion tend vers 0 pour une vitesse d'agitation croissante. A l'opposé, le temps moyen de diffusion du soluté à travers la membrane est constante, quelle que soit la vitesse d'agitation :

$$\tau \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \tau_f + \tau_A \quad (\text{AVII-16})$$

Par conséquent, la détermination de k_f n'est possible que par comparaison des performances d'extraction obtenues avec les performances que l'on obtiendrait si seul le transfert dans la phase A était considéré. En l'occurrence on estime que si cet écart est trop faible ($\tau_f < \tau_A / 10$), le coefficient k_f ne peut pas être déterminé, soit :

$$k_{f,\max} \approx \left(\frac{\tau_A}{\tau_f} \right)_{\max} \cdot \frac{3D_A}{L_m} = \frac{30D_A}{L_m} \quad (\text{AVII-17})$$

Pour une épaisseur de membrane de 100 μm et un coefficient de diffusion dans la phase aqueuse de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, cette valeur maximale déterminable correspond à environ $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La définition d'un coefficient pseudo-cinétique aura ici du sens par la comparaison du temps de passage moyen avec le temps moyen de diffusion du soluté à travers la membrane. Ainsi en posant :

$$K = \frac{L_m}{\tau - \tau_A} \quad (\text{AVII-18})$$

On retrouve une expression telle que définie pour un écoulement segmenté en microsystemes dans le cadre de cette thèse :

$$K \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} k_f \quad (\text{AVII-19})$$

Le calcul de ce coefficient pseudo-cinétique d'après l'équation AVII-18 et les données de Simonin et al. [14] donne $K = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est répertoriée dans le tableau V-5.

Bibliographie

1. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Présentation générale*. Techniques de l'ingénieur, 1998. **J2760**.
2. Davies, J.T., *A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent*. Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity, Butterworths, London, 1957: p. 426-38.
3. Griffin, W.C., *Classification of surface-active agents by "HLB"*. Journal of the society of cosmetic chemists, 1949: p. 311-26.
4. Griffin, W.C., *Calculation of HLB values of non-ionic surfactants*. Journal of the society of cosmetic chemists, 1954: p. 249-56.
5. Szymanowski, J., *The hydrophobic lipophilic balance of hydroxyoximes and the mechanism of copper extraction*. Polyhedron, 1985. **4**(2): p. 269-77.
6. AkzoNobel, *HLB & Emulsification - Description of hydrophile, lipophile balance and use of HLB in producing emulsions*. Publication: SC-11-02, 2011.
7. Pfitzner, J., *Poiseuille and his law*. Anaesthesia, 1976. **31**: p. 273-275.
8. Vanapalli, S.A., et al., *Hydrodynamic resistance of single confined moving drops in rectangular microchannels*. Lab on a chip, 2009. **9**(7): p. 982-90.
9. Oh, K.W., et al., *Design of pressure-driven microfluidic networks using electric circuit analogy*. Lab on a chip, 2012. **12**(3): p. 515-45.
10. Thorsen, T., et al., *Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device*. Physical Review Letters, 2001. **86**(18): p. 4163-4166.
11. Nie, Z., et al., *Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids*. Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **5**(5): p. 585-594.
12. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. 1998: John Wiley & Sons.
13. Simonin, J.P. and J. Weill, *Rotating membrane cell technique for the study of liquid/liquid extraction kinetics*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 1998. **16**(6): p. 1493-1514.
14. Simonin, J.P., et al., *Kinetics of liquid/liquid extraction of europium(III) cation by two malonic diamides*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014. **32**(4): p. 365-377.

Liste des publications et communications

Publications Rang A (Impact facteur >1)

1. Laboratoires sur puce : de la conception aux applications à la chimie, techniques de l'ingénieur (en cours de rédaction)
2. Microfluidics devices applied to radionuclides separation in acidic media for the nuclear fuel cycle, Mariet C., Vansteene A., Losno M., Jasmin J.P., Bruchet A., Hellé, G., **Microelectronic Engineering** (en cours de révision).
3. Segmented microflows as a tool for optimization of mass transfer in liquid-liquid extraction: application at the extraction of europium(III) by a malonamide., Vansteene A., Jasmin J.P., Cote G., Mariet C., **Industrial & Engineering Chemistry Research** **57**, **11572–115828**, **2018**
4. Towards chip prototyping: A model for droplet formation at both T and X-junctions in dripping regime, Vansteene A., Jasmin J.P., Cavadias S., Mariet C., Cote G., **Microfluidics and Nanofluidics** **22(6)**, **61-75**, **2018**
5. A Simple and adaptive methodology to use commercial microsystem as screening tool: validation with the U-TBP chemical system, Jasmin J.P., Vansteene A., Vercouter T., Mariet C., **Solvent Extraction Ion Exchange** **35**, **1-13**, **2017**

Brevets

6. **Brevet BD 18892 – S65117HM** Procédé d'acquisition des constantes chimiques d'un transfert de masse biphasique liquide-liquide réactif, 20 juillet 2018, Vansteene A., Mariet C., Cote G.
7. **Brevet BD 18891 – S65116HM** Procédé de dimensionnement d'un microsystème à écoulement segmenté adapté à l'extraction liquide-liquide, 20 juillet 2018, Vansteene A., Mariet C., Cote G.

Proceedings

8. Liquid-liquid extraction in microsystems: establish segmented flows to optimize mass transfer, Vansteene A., Jasmin J.P., Al Ahmad L., Cavadias S., Cote G., Mariet C., **Mechanics & Industry**, **2017**, **1-10**

COMMUNICATION ORALES

Séminaires invités nationaux

9. Modélisation et simulation, outils d'accélération du design des microsystèmes d'extraction liquide-liquide, Mariet C., Hellé G., Vansteene A. Cavadias S., Cote G., **IVème Journée Simulations Numériques en Chimie**, **23 mars 2015**, **Orsay**
10. Mise en place de l'extraction liquide-liquide en microsystèmes : Etablir des écoulements segmentés à façon pour optimiser le transfert de masse, Vansteene A., Brennetot R., Cavadias S., Mariet C., Cote G., **Laboratoire du futur Solvay-CNRS**, **10 Mars 2017**, **Pessac**

Communications orales dans des manifestations internationales

11. Maintaining parallel flows in microsystem during solvent extraction of concentrated Uranium(VI) solutions: a solution for the screening of extractive molecules, Jasmin J.P., Vansteene A., Vercouter T., Mariet C., **BIT'S 5th Annual Conference of AnalytiX, 22 au 24 Mars 2017, Fukuoka Japon**
12. Liquid-liquid extraction of two radiochemical systems at micro-scale: predict and achieve segmented flow to optimize mass transfer, Vansteene A., Jasmin J.P., Brennetot R., Cavadias S., Mariet C., Cote G., **BIT'S 5th Annual Conference of AnalytiX, 22 au 24 Mars 2017, Fukuoka Japon**
13. A microfluidic tool for the investigation of liquid-liquid extraction kinetics, Vansteene A., Mariet C., Cote G., **7th Edition of International Conference and Exhibition on Separation Techniques, 5 au 7 Juillet 2018, Berlin Allemagne**

Communications orales dans des manifestations nationales

14. Liquid-liquid extraction in microsystems: establish segmented flows to optimize mass transfer, Vansteene A., Jasmin J.P., Al Ahmad L., Cavadias S., Mariet C., Cote G., **23^{ème} Congrès Français de Mécanique, 28 Août au 1er Septembre 2017, Lille**
15. Microfluidic tools for radionuclides analysis in acidic samples, Mariet C., Rassou, S., Vansteene A., Jasmin J.P., Losno M., Vercouter T., **DEM 2018 – Dismantling Challenges: Industrial Reality, Prospects and Feedback Experience, 22 au 24 Octobre 2018, Avignon.**

Communications par affiche

16. Microsystèmes d'extraction par solvant pour l'analyse radiochimique, Mariet C., Hellé G., Vansteene A., Cavadias S., Cote G., Vercouter T., **CETAMA, 17 au 19 Novembre 2015, Montpellier**
17. Prediction of the formation of segmented flow in microsystems for radiochemical liquid-liquid extraction, Vansteene A., Jasmin J.P., De La Cruz G., Cavadias S., Mariet C., Cote G., **RANC, 10 au 15 Avril 2016, Budapest Hongrie**
18. Predict and compare the formation of segmented flow in microsystems : interest for radiochemical liquid-liquid extraction, Vansteene A., Jasmin J.P., Brennetot R., Cavadias S., Mariet C., Cote G., **Dynamics of Evolving Fluid Interfaces (DEFI), 12 au 13 Octobre 2016, Lyon**