AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
École doctorale RP2E
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Thèse

Présentée et soutenue publiquement le 25/09/2012
pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des procédés et des produits

par

Odile CARRIER

De la formation de gouttelettes à l'émulsification : approche expérimentale à microéchelle

Membres du jury

Président
M. Gabriel WILD, Directeur de recherche CNRS (LRGP, Nancy)
Rapporteurs
M. Charles BAROUD, Professeur (LadHyX, Paris)
M. Christophe VIAL, Professeur (IP, Clermont-Ferrand)
Examinateurs
M. Jean-Christophe BARET, Docteur (MPIDS, Goettingen)
M. Denis FUNFSCHILLING, Chargé de recherche CNRS (co-directeur de thèse, LRGP, Nancy)
M. Huai-Zhi LI, Professeur (directeur de thèse, LRGP, Nancy)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury, Charles Baroud et Christophe Vial pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Je remercie également Jean-Christophe Baret pour son évaluation de ce travail de thèse. La pertinence de leurs remarques a apporté une nouvelle dimension à ce travail. Enfin, merci à Gabriel Wild pour avoir présidé ce jury et m'avoir accueillie au sein du LRGP pendant ces trois années.

J'adresse ensuite toute ma reconnaissance à Huai-Zhi Li, mon directeur de thèse, pour sa confiance, les nombreux conseils qu'il m'a donné pour valoriser mon travail et ses idées pour m'aider à approfondir mes résultats.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, Denis Funfschilling pour sa disponibilité, sa gentillesse et ses conseils. Nos nombreux échanges scientifiques et pratiques ont enrichi ce travail et m'ont énormément apporté.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé dans de bonnes conditions sans les différents services du laboratoire. J'adresse un grand merci à l'atelier pour la fabrication des microsystèmes. Je remercie également le service électronique, le service informatique et les services administratifs pour l'aide apportée au quotidien.

Certains résultats sont à partager avec des étudiants de l'ENSIC : Emmanuelle Dervin (PRD Pharma+ 2011), Stéphane Le Blay (PRD 2011) et Céline Dupont (Master 2012) qui ont travaillé sous ma responsabilité. Je vous remercie tous pour votre travail.

Je remercie également tous les enseignants chercheurs de l'ENSIC avec lesquels j'ai travaillé durant ces trois années pour les TP de génie chimique et de chimie macromoléculaire.

Ces années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans toute l'équipe SYSPOL. Un grand merci à tous, permanents et doctorants, pour tous les repas partagés et les nombreuses discussions qui les ont accompagnés. Merci également pour votre soutien dans les moments plus difficiles. Je pense particulièrement à tous les doctorants avec qui j'ai partagé labo et bureau, passant de deux à cinq au fil des ans : Sadjia, Violaine, Jiankai, Jinbai et Lokmane (merci pour l'ouverture de tous ces flacons d'huile minérale). Et merci pour la bonne ambiance de travail !

Enfin, je remercie ma famille. Les mots ne seront jamais assez forts pour exprimer toute la reconnaissance que je vous porte. Merci à mes parents, pour votre soutien et votre présence sans faille. Merci pour ces week-ends de bouffées d'air frais à la campagne. Et merci à Hélène, ma grande soeur, ma troisième maman, ma pharmacienne personnelle, pour ces heures passées au téléphone, pour avoir pris soin de moi et être toujours là.

Table des matières

Nomenclature **vii**

Introduction **1**

1 Revue bibliographique **5**
1.1 La microfluidique 5
1.1.1 Historique 5
1.1.2 L'échelle micrométrique : des applications 5
1.1.3 La microfabrication 8
1.2 Les écoulements polyphasiques en microfluidique 9
1.2.1 Changement d'échelle : modification des rapports de forces 9
1.2.2 Phénomènes physiques aux parois 12
1.2.3 Caractérisation des propriétés des fluides en microfluidique 15
1.2.4 Bulles et gouttelettes en microfluidique 15
1.3 Emuslification 22
1.3.1 Les émulsions 22
1.3.2 Vers la microémulsification 25

2 Matériels et méthodes **31**
2.1 Fluides utilisés et leur caractérisation 31
2.1.1 Tension de surface, tension interfaciale et angles de contact 31
2.1.2 Rhéologie 34
2.1.3 Propriétés des fluides 37
2.1.4 Granulométrie 44
2.2 Microsystèmes 44
2.2.1 Microsystèmes transparents 45
2.2.2 Systèmes opaques 46
2.3 Techniques de visualisation des écoulements 49
2.3.1 Microvélocimétrie par images de particules 49
2.3.2 Caméra rapide et analyse d'images 53

3 Écoulements microfluidiques dans des cavités **57**
3.1 Écoulements monophasiques dans les cavités 57
3.2 Validation de la technique de μPIV 59

3.2.1 Champs de vitesse en section droite du canal : écoulements de fluides newtoniens . . . 59
3.2.2 Mesure dans la profondeur du canal . . . 61
3.2.3 Champs de vitesse en section droite du canal : écoulements de fluides non-newtoniens . . . 63
3.3 Écoulements dans les cavités . . . 64
3.3.1 Champs de vitesses pour les fluides newtoniens . . . 64
3.3.2 Champs de vitesses pour un fluide non-newtonien viscoélastique . . . 69
3.3.3 Vitesse de cisaillement . . . 73
3.4 Bilan . . . 74

4 Formation de gouttelettes en géométrie flow-focusing 77
4.1 Géométrie flow-focusing : état de l'art . . . 77
4.2 Régimes d'écoulement . . . 81
4.2.1 Émulsions inverses . . . 82
4.2.2 Émulsions directes . . . 88
4.3 Formation de gouttelettes dans une géométrie flow-focusing : champs de vitesse . . . 90
4.3.1 Champs de vitesse dans la phase continue . . . 91
4.3.2 Champs de vitesse dans la phase dispersée . . . 95
4.3.3 Bilan : champs de vitesse . . . 99
4.4 Taille et dynamique de formation des gouttelettes . . . 100
4.4.1 Taille des gouttelettes principales . . . 101
4.4.2 Rupture du cou . . . 108
4.4.3 Taille des gouttelettes satellites . . . 114
4.4.4 Gouttelettes en fluides non-newtoniens viscoélastiques . . . 123
4.5 Bilan . . . 130

5 Formation de gouttelettes en jonction T 133
5.1 Gouttelettes en jonction T . . . 133
5.1.1 Revue bibliographique . . . 133
5.1.2 Taille et dynamique de formation des gouttelettes : influence de la géométrie . . . 136
5.1.3 Comparaison jonction T / flow-focusing . . . 140
5.2 Phénomènes ondulatoires transitoires . . . 143
5.2.1 Présentation du phénomène . . . 144
5.2.2 Pseudo-période des ondulations . . . 146
5.2.3 Évolution de la longueur d'onde . . . 147
5.2.4 Évolution de l'amplitude des ondes . . . 149
5.2.5 Inversion des entrées de fluides . . . 153
5.2.6 Champs de vitesse dans la phase aqueuse . . . 154
5.3 Bilan . . . 155

6 Micromélangeurs industriels 157
6.1 Émulsification industrielle en micromélangeurs . . . 157
6.2 Hydrodynamique des micromélangeurs Caterpillar et StarLaminator . . . 158
6.2.1 Présentation des micromélangeurs . . . 158

6.2.2 Application du principe de Metzner-Otto . . . 158
6.3 Émulsification des formulations cosmétiques . . . 167
6.3.1 Influence du débit : formule basique . . . 167
6.3.2 Influence de la concentration en tensioactif : formule basique . . . 170
6.3.3 Émulsification d'une formulation cosmétique simplexe . . . 173
6.4 Performances comparées des micromélangeurs . . . 176
6.4.1 Émulsification avec un UltraTurrax . . . 176
6.4.2 Performances énergétiques des micromélangeurs industriels . . . 177
6.5 Bilan . . . 179

Conclusion **181**

Perspectives **183**

Bibliographie **185**

Annexes **201**

A Propriétés des fluides : compléments **203**
A.1 Propriétés des solutions de polyacrylamide . . . 203
A.1.1 Forces normales . . . 203
A.1.2 Module élastique . . . 204
A.2 Le dodécylsulfate de sodium . . . 204
A.2.1 Concentration micellaire critique . . . 204
A.2.2 Influence sur les propriétés rhéologiques du PAAm . . . 205
A.3 Théorie de la diffraction . . . 205

B Jonctions T : compléments **207**
B.1 Paramètres d'évolution de la longueur d'onde des ondulations . . . 207

C Micromélangeurs industriels : compléments **209**
C.1 Hydrodynamique des micromélangeurs . . . 209
C.1.1 Pertes de charge dans les micromélangeurs industriels . . . 209
C.1.2 Coefficient de frottement dans le StarLaminator . . . 210
C.2 Émulsification des formulations cosmétiques . . . 211
C.2.1 Simplexe cosmétique : taille des gouttelettes . . . 211
C.2.2 Simplexe cosmétique : énergie dissipée dans le StarLaminator . . . 214

Nomenclature

$\bar{u}$	Vitesse moyenne [m.s^{-1}]
A	Aire [m^2]
a	Taille caractéristique des canaux [m]
D	Coefficient de diffusion [m^2.s^{-1}]
d_{32}	Diamètre de Sauter [µm]
D_H	Diamètre hydraulique [m]
d_{moyen}	Diamètre moyen [m]
d_p	Diamètre de particule [m]
e	Plus petite distance résolue par un détecteur situé dans le plan du microscope [m]
E_v	Énergie volumique dissipée [J.m^{-3}]
F	Force [N]
f	Fréquence [s^{-1}]
G	Enthalpie libre [J]
g	Accélération de la pesanteur [m.s^{-2}]
G'	Module élastique [Pa]
G''	Module visqueux [Pa]
G^*	Module de cisaillement complexe [Pa]
i_{poly}	Indice de polydispersité
K	Coefficient de consistance [Pa.s^n]
K_p	Coefficient de Metzner-Otto [-]
k_B	Constante de Boltzmann [1,38.10^{-23} J.K^{-1}]
L	Longueur caractéristique [m]
L	Longueur de la gouttelette [m]
L_c	Longueur capillaire [m]

M	Grossissement [-]
m', n'	Coefficients de l'expression des contraintes normales [-]
M_k	Moment d'ordre k
n	Indice d'écoulement [-]
n	Indice de réfraction [-]
N_1	Première différence des contraintes normales [Pa]
n_j	Quantité de matière de l'espèce j [mol]
NA	Ouverture numérique de la lentille [-]
P	Pression [Pa]
P_v	Puissance volumique dissipée [W.m^{-3}]
Q	Débit volumique [m^3.s^{-1}]
r	Rayon [m]
R_i	Rayon de courbure [m]
T	Température [K]
t	Temps [s]
u	Vitesse superficielle [m.s^{-1}]
u_{max}	Vitesse maximale au centre de la conduite [m.s^{-1}]
U_S	Vitesse de sédimentation [m.s^{-1}]
V	Volume [m^3]
$V_{mél}$	Volume interne du micromélangeur [m^3]

Abréviations

µPIV	Microvélocimétrie par image de particules
µTAS	Microsystème d'analyse totale
CMC	Concentration micellaire critique
CMChv	Carboxyméthylcellulose haute viscosité
CMCmv	Carboxyméthylcellulose moyenne viscosité
HM	Huile minérale
HS	Huile de silicone
MEMS	Microsystème électromécanique
PAAm	Polyacrylamide
PDMS	Polydiméthylsiloxane

PIV	Vélocimétrie par image de particules
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
SDS	Dodécylsulfate de sodium

Indices

c	Relatif à la phase continue
CR	Critique
d	Relatif à la phase dispersée
g	Relatif aux gouttelettes principales
N	Relatif à un fluide non-newtonien
r	Relatif à la rupture
ref	De référence
sat	Relatif aux gouttelettes satellites

Grandeurs adimensionnelles

Λ	Rapport des viscosités [-]
Bo	Nombre de Bond
C_f	Coefficient de frottement [-]
Ca	Nombre de capillarité
Kn	Nombre de Knudsen
N_p	Nombre de puissance
Pe	Nombre de Péclet
Re	Nombre de Reynolds
Re_g	Nombre de Reynolds généralisé
Ta	Nombre de Taylor
We	Nombre de Weber
x^+, y^+	Coordonnées normées [-]

Symboles

β	Libre parcours moyen [m]
ΔP	Perte de charge [Pa]
δ	Déviation standard
δ_Z	Profondeur de champ [m]
$\dot{\gamma}$	Vitesse de déformation [s^{-1}]
ϵ	Largeur de filament [m]
ϵ_B	Erreur due au mouvement brownien [$m.s^{-1}$]
γ	Déformation [-]
λ	Longueur d'onde [m]
λ_0	Longueur d'onde [m]
μ	Viscosité [Pa.s]
μ_0	Viscosité à vitesse de cisaillement nulle [Pa.s]
μ_∞	Viscosité à vitesse de cisaillement infinie [Pa.s]
ν	Viscosité cinématique [$m^2.s^{-1}$]
ρ	Masse volumique [$kg.m^{-3}$]
σ	Tension de surface [$N.m^{-1}$]
τ	Contrainte de cisaillement [Pa]
θ	Angle de l'objectif [-]

Introduction

L'émulsification est un domaine largement utilisé dans les industries cosmétique, pharmaceutique et agroalimentaire. Les émulsions, dispersions d'une phase dans une seconde phase non miscible, permettent en effet de donner des propriétés bien spécifiques aux produits formulés. Les applications concernées peuvent avoir ainsi des buts aussi vastes que la libération contrôlée d'un principe actif pharmaceutique, l'obtention d'une texture bien spécifique pour un produit alimentaire ou une propriété de fraîcheur pour une crème cosmétique. La variété des productions et des contraintes auxquelles ces industries sont aujourd'hui confrontées nécessite l'utilisation de procédés bien maîtrisés et particulièrement flexibles, tout en augmentant la productivité.

Toutefois, les procédés d'émulsification actuellement utilisés ne permettent pas un contrôle efficace de la taille moyenne et de l'étalement de la distribution de taille des gouttelettes. Or, des gouttelettes monodisperses confèrent à l'émulsion une stabilité accrue. De plus, les émulsions, thermodynamiquement instables, nécessitent la plupart du temps une utilisation massive de tensioactifs en large excès, composés susceptibles d'être nocifs pour la santé et l'environnement. L'amélioration de la stabilité des émulsions permettrait ainsi une diminution de la quantité de tensioactifs utilisée et un ralentissement de leur vieillissement. Les propriétés d'usage de l'émulsion (viscosité, aspect physique, couleur...) pourraient également être améliorées par la limitation de la largeur de la distribution de tailles, ou au moins son contrôle.

En outre, les procédés d'émulsification sont le plus souvent discontinus, faisant intervenir une étape batch basée sur un cisaillement intensif pour la formation des gouttelettes à partir des deux phases de l'émulsion. Le passage vers des procédés continus, s'inscrivant dans l'intensification des procédés, améliorerait la productivité et potentiellement l'automatisation des productions.

Les microsystèmes (microréacteurs, micromélangeurs...) sont de plus en plus étudiés pour les procédés dans ce contexte d'intensification. Ces systèmes peuvent en effet permettre une amélioration des performances par rapport aux réacteurs industriels plus classiques (cinétique réactionnelle, transfert de chaleur et de matière, temps de séjour, sélectivité...). Leur utilisation en émulsification ouvre un nouveau potentiel.

La microfluidique appliquée à l'émulsification est aujourd'hui un domaine en plein essor. L'utilisation de micromélangeurs en émulsification est une possibilité a priori simple : des écoulements de deux phases non miscibles dans des microcanaux présentant des jonctions (flow-focusing, T...) et conduisant à la rencontre de ces fluides pour la formation de gouttelettes et donc d'émulsions. Leur utilisation est cependant actuellement encore très restreinte pour l'émulsification industrielle alors que les autres applications de la micro-

fluidique se développent très rapidement : analyses, biologie, criblage... L'investissement important que peut représenter le passage du procédé discontinu au procédé continu peut constituer un frein à ce changement et limite son utilisation à des productions à hautes valeurs ajoutées en particulier, comme pour les industries cosmétiques ou pharmaceutiques. Mais le potentiel de cette technique n'est cependant pas négligeable compte tenu des enjeux de la concurrence.

Cependant, malgré des études nombreuses depuis maintenant une dizaine d'années, les phénomènes à la base de l'émulsification et de la formation de gouttelettes en micromélangeurs ne sont pas encore totalement compris et maîtrisés. De plus, certains phénomènes annexes, tels que la formation de gouttelettes satellites à la suite de gouttelettes primaires n'ont pas encore été caractérisés dans le cadre de la formation de gouttelettes en jonctions microfluidiques alors que l'impact de leur présence n'est pas négligeable sur le vieillissement des émulsions formées. De même, la stabilisation et la rupture des interfaces liquide-liquide entre les deux phases sont particulièrement complexes, conduisant parfois à des instabilités. La présence de fluides non-newtoniens présentant des propriétés viscoélastiques par exemple, couramment rencontrés dans les formulations cosmétiques industrielles, compliquent encore plus ces écoulements, même en monophasique, donc en polyphasique a fortiori. De plus, le changement d'échelle entre procédés traditionnels et procédés miniaturisés fait intervenir de nouveaux paramètres à prendre en compte tels que la capillarité et les effets de mouillage, souvent plus facilement négligeables à une échelle plus grande. La compréhension des phénomènes physico-chimiques à la base de l'émulsification en micromélangeurs pourrait alors permettre la conception de systèmes d'émulsification plus efficaces en procédés continus et moins énergivores. Ces systèmes microfluidiques sont ainsi à la fois intéressants pour leurs applications technologiques, mais aussi leurs aspects fondamentaux dans l'étude des écoulements.

L'objectif de cette thèse est ainsi de mieux comprendre les mécanismes de formation des gouttelettes en microcanaux, et ceci à travers l'étude de l'influence de différents paramètres sur les phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Ces paramètres peuvent être la concentration en tensioactif qu'il faudrait limiter, les débits des différentes phases, principaux garants des régimes d'écoulement, les géométries des micromélangeurs ou encore les propriétés des fluides, en terme de rhéologie notamment. Les émulsions formées seront caractérisées par la taille moyenne de gouttelettes et la distribution de taille de ces gouttelettes. Pour cela, la formation des gouttelettes est observée dans des systèmes transparents à l'aide d'une caméra rapide, nous permettant de caractériser le phénomène particulièrement rapide de la rupture des gouttelettes en jonctions microfluidiques et la formation de gouttelettes principales et satellites. Les écoulements complexes seront également caractérisés par mesure des champs de vitesse par micro-vélocimétrie par image de particules, nous permettant de quantifier le cisaillement dans ces écoulements.

Le chapitre 1 de ce manuscrit présente une revue bibliographique des études portant sur la microfluidique, les écoulements polyphasiques à cette échelle ainsi que l'émulsification. Le matériel et les fluides utilisés seront présentés ensuite dans le chapitre 2 et les techniques de mesure seront expliquées. Les quatre chapitres suivants regrouperont les résultats obtenus aux cours de ces travaux. Tout d'abord, des écoulements monophasiques dans des microcanaux et des microcavités seront étudiés dans le chapitre 3. L'influence des propriétés rhéologiques des fluides dans les microsystèmes sera ainsi mise en évidence en monophasique et la technique de mesure de champs de vitesse par micro-vélocimétrie par image de particules sera validée. Ensuite, la formation de gouttelettes dans les jonctions

microfluidiques de type flow-focusing sera étudiée dans le chapitre 4. D'une part, d'un point de vue qualitatif, les régimes d'écoulement et les champs de vitesse dans les deux phases lors de la formation des gouttelettes seront présentés. D'autre part, la taille des gouttelettes principales et satellites formées et la cinétique de formation et de rupture de ces gouttelettes seront quantifiées. Le chapitre 5 regroupe des résultats obtenus cette fois dans une jonction T. Un phénomène d'ondulation d'interface lors de transitions de régime sera en particulier détaillé. Enfin, l'émulsification industrielle plus appliquée sera abordée dans le chapitre 6, exposant les résultats d'émulsification en micromélangeurs industriels avec des formulations cosmétiques. Nous conclurons finalement avant de présenter des perspectives à ces travaux.

Chapitre 1

Revue bibliographique

Ce chapitre débute tout d'abord par une courte présentation de la microfluidique et de son contexte. Ensuite, les écoulements polyphasiques en microfluidique seront présentés plus en détail à travers les phénomènes physiques qu'ils peuvent induire et en particulier ce qui les différencie des écoulements à l'échelle macroscopique. Enfin, l'émulsification et les enjeux que représente la microfluidique dans ce domaine sont présentés.

1.1 La microfluidique

1.1.1 Historique

La microfluidique peut être définie « comme portant sur les écoulements de fluides simples ou complexes, mono ou polyphasiques, dans des microsystèmes artificiels, c'est-à-dire fabriqués à l'aide des nouvelles technologies » (Tabeling (2003)). Elle fait partie du domaine plus vaste des MEMS, les micro electromechanical systems. Les MEMS ont émergé dans les années 80, par intégration d'éléments mécaniques et électroniques sur des supports communs miniaturisés. Inspirés par Feynman en 1959 (Feynman (1992)), les MEMS se sont développés suite au succès de la miniaturisation en électronique. Les MEMS sont désormais répandus dans la vie courante, il est en effet possible d'en trouver dans les airbags ou les imprimantes à jets d'encre. La création de systèmes mettant en jeu des circulations de fluide à l'échelle du micromètre a ouvert la voie à la microfluidique qui connaît un véritable essor depuis sa naissance dans les années 1990, comme en témoigne le nombre croissant de publications traitant de la microfluidique (Atencia et Beebe (2005)). La grande variété de champs d'investigations offerts par la microfluidique représente un atout majeur pour son développement : synthèse chimique, analyse biologique, optique ou encore technologie de l'information. L'utilisation de la microfluidique pour des applications n'en est cependant qu'à ses premières années, malgré les nombreux avantages qu'elle possède (Whitesides (2006)).

1.1.2 L'échelle micrométrique : des applications

Les applications de la microfluidique sont nombreuses et ne sont pas ici décrites de manière exhaustive. Nous présentons quelques unes des grandes applications sur lesquelles des études sont actuellement menées, en particulier en microfluidique de gouttelettes, afin

de montrer l'étendue des domaines touchés par la microfluidique. Il est en effet possible de manipuler des gouttelettes de très faible taille (10^{-9} à 10^{-18} L) de manière contrôlée.

Analyse Les microsystèmes d'analyse intégrés μTAS (micro total analysis systems), également appelés laboratoires sur puce (lab on chip), sont une des applications principales de la microfluidique. C'est d'ailleurs un des domaines qui a le plus participé au développement de la microfluidique. Il y a de nombreux avantages à utiliser la microfluidique pour les systèmes d'analyse, par exemple la réduction des volumes d'échantillons et la diminution des temps d'analyse, d'où un coût plus faible et des techniques plus sûres possédant une bonne sensibilité (Atencia et Beebe (2005)). La réduction des volumes permet également la diminution des quantités de déchets. Depuis une dizaine d'années déjà, il est possible de trouver des laboratoires sur puce intégrant plusieurs opérations tels que le mélange de réactif et la séparation de produits (Tabeling (2003)). De nombreuses opérations analytiques standards ont été mises en place sur des laboratoires sur puce : séparation par chromatographie ou électrophorèse, détection électrochimique, fluorescente, par mesures optique ou encore par spectrométrie de masse (Manz *et al.* (1990a,b); Vilkner *et al.* (2004)).

Parmi les applications des systèmes d'analyse, c'est peut-être le domaine de la biologie qui possède le plus grand champ applicatif. Il est ainsi possible d'effectuer les diagnostics cliniques ou encore des dosages immuno-sérologiques sur des laboratoires sur puce. La limitation des volumes de prélèvements et du temps nécessaire à un diagnostic (diminution d'une dizaine d'heure à une dizaine de minutes) offre de nombreuses possibilités, dont la culture cellulaire en conditions contrôlées ou d'étudier par mimétisme le fonctionnement de cellules (volume, pH...).

La microfluidique peut également faciliter l'étude d'ADN. Des systèmes microfluidiques ont été développés pour permettre le séquençage, l'analyse et la séparation d'ADN ou encore la mise en œuvre de réactions en chaîne par polymérase avec une efficacité accrue.

Criblage De plus, la microfluidique permet de former des gouttelettes qui constituent des microréacteurs. Ils peuvent être individualisés et permettre l'obtention de microréacteurs différents des gouttelettes précédentes. Le compartimentage permet d'obtenir un mélange rapide des réactifs, un contrôle des temps de réactions et des échanges interfaciaux (Song *et al.* (2006)), ce qui pourrait faciliter et augmenter les capacités de criblage si la composition des gouttelettes peut être contrôlée, modifiée et analysée à souhait (Agresti *et al.* (2010)). Différentes procédures fastidieuses de criblage peuvent être ainsi facilitées par l'utilisation de la microfluidique (Huebner *et al.* (2008); Teh *et al.* (2008)). La microfluidique de gouttelettes permet aussi d'étudier les enzymes et les protéines, et en particulier la cristallisation de protéines (Song *et al.* (2006)).

Chimie, génie chimique La microfluidique de gouttelettes trouve également des applications en chimie : formation de particules, étude de réactions chimiques (cinétique...) (Teh *et al.* (2008); Song *et al.* (2006))...

Des systèmes microfluidiques ont été utilisés pour élaborer des émulsions doubles (Utada *et al.* (2005)), des microcapsules (Hennequin *et al.* (2009)) ou des microparticules, avec la particularité d'obtenir des populations très monodisperses par rapport à

celles obtenues avec des techniques plus traditionnelles et de morphologie contrôlée (Nie *et al.* (2005); Serra et Chang (2008); Seo *et al.* (2005)). La polymérisation en gouttelettes permet un contrôle précis des propriétés telles que la masse molaire des particules formées (Okubo *et al.* (2010)).

Dans le domaine pharmaceutique, ces capacités sont particulièrement intéressantes pour la synthèse de médicament à libération contrôlée. Elles permettent d'obtenir des particules monodisperses de polymère encapsulantes pour lesquelles l'effet de relargage brutal est diminué et qui possèdent des vitesses de relargage plus lentes que celles observées avec des procédés de fabrication conventionnels (Xu *et al.* (2009)).

Les applications en transfert de matière liquide/liquide et gaz/liquide constituent également des enjeux importants pour les écoulements diphasiques en microsystèmes. Su *et al.* (2009) ont ainsi observé l'intensification d'un transfert de matière en milieu triphasique en microcanaux. La microfluidique peut ainsi s'appliquer à des grands procédés industriels tels que l'extraction liquide-liquide (Mary *et al.* (2008)), en accélérant les processus d'extraction/purification par rapport aux procédés classiques.

Avantages et inconvénients Ainsi, la microfluidique ouvre de nombreuses voies qui seraient inaccessibles à l'échelle macroscopique : analyses de l'expression de certains gènes à l'échelle d'une cellule, élaboration de laboratoires sur puce de structure complexes ou encore fabrication d'unités microchimiques pour la synthèse de particules. Ces exemples, donnés par Tabeling (2009) ne représentent qu'une partie des possibilités qu'offre la microfluidique.

L'utilisation de microréacteurs peut permettre, d'un point de vue industriel, de passer des opérations discontinues en production continue et d'intensifier ainsi les procédés.

Un autre avantage de la microfluidique est la sécurité accrue. En effet, les transferts - chaleur en particulier - sont facilités en microcanaux, ce qui peut limiter les emballements thermiques et les risques d'explosions (Veser (2001)). Un contrôle plus précis de la température devient possible.

Cependant, malgré tous ces enjeux, il reste de nombreux problèmes de transposition d'échelle et de phénomènes mal compris lors du passage à l'échelle microscopique (Janasek *et al.* (2006)).

La question de la production est le principal problème empêchant la sortie du laboratoire et l'intégration complète de systèmes microfluidique dans l'environnement industriel. En effet, pour maintenir les cadences qui sont observées actuellement, il est nécessaire de mettre en place la parallélisation des microsystèmes. Cette mise en parallèle des flux peut s'avérer complexe : il apparaît bien souvent une mauvaise distribution des flux (problèmes d'équirépartition) d'où une diminution du contrôle du procédé et des performances. Même s'il est possible dans certains cas d'obtenir des écoulements quasi-uniformes, il existe de nombreuses contraintes sur la géométrie par exemple rendant complexe la mise au point des procédés (Hashimoto *et al.* (2008); Saber *et al.* (2009); Li *et al.* (2008)). La mise en parallèle peut cependant entraîner des phénomènes tels qu'une synchronisation des écoulements (permettant par exemple de diminuer la dispersion d'émulsions), mais également des phénomènes de quasi-périodicité et de chaos provoquant alors des problèmes de contrôle et augmentant la polydispersité dans le cas de formation d'émulsions en microsystèmes (Barbier *et al.* (2006b)). Li *et al.* (2008) ont quant à eux mis en parallèle quatre jonctions flow focusing, montrant ainsi le couplage entre les différents systèmes. Avec des systèmes de même géométrie, ce couplage reste modéré, mais les légères diffé-

rences inhérentes à la précision de fabrication à cette échelle entraîne une augmentation de la dispersion de taille des gouttelettes formées. Sans ces problèmes, le transfert du laboratoire à la production industrielle peut se faire plus rapidement que pour un scale-up classique.

L'entretien reste le second problème majoritaire des microsystèmes : il est assez difficile de nettoyer des canaux de taille micrométrique. Il est donc indispensable de s'équiper d'un nombre de microsystèmes supérieur à celui nécessaire à une production classique pour tenir compte des arrêts pour nettoyage, ce qui signifie un investissement plus important.

1.1.3 La microfabrication

La microfabrication est un des points bien particulier de la microfluidique. En effet, la fabrication des canaux, possédant ici des diamètres inférieurs au millimètre, nécessite des techniques adaptées à de telles tailles. Elle s'est fortement inspirée des techniques offertes par la microélectronique : les premiers systèmes microfluidiques ont d'abord été fabriqués en silicium. La palette de matériaux s'est ensuite élargie selon les applications visées : verre, acier et se tourne aujourd'hui vers les polymères. Les microsystèmes destinés à une utilisation industrielle (micromélangeurs...), sont la plupart du temps en acier inoxydable.

Il est possible de distinguer 2 types de technologie : dure ou molle. Les technologies dures (verre, silicium...) sont basées sur la gravure, la lithographie et le dépôt. Les technologies molles (élastomères ou matériaux plastiques) sont basées sur une méthode directe ou une méthode de réplication. Nous ne présentons ici que les techniques de fabrication verre/silicium et PDMS, ces matériaux étant ceux constituant les systèmes microfluidiques à notre disposition au laboratoire.

Les procédés de microfabrication sont basés pour la plupart sur la lithographie, et en particulier la photolithographie (Tabeling (2003)). Cette technique consiste à éclairer à travers un masque une résine photosensible déposée au préalable sur un substrat. Lorsque la résine est exposée, il y a un transfert de motif. Il existe différentes résines photosensibles, telles que la résine SU8 qui possède une grande sensibilité. Des réactions sont initiées par l'exposition et peuvent affaiblir ou induire des liaisons internes dans la résine. Pour le SU8, un sel photo-initiateur est transformé en acide pendant l'exposition, qui va alors jouer le rôle de catalyseur à la création de liaisons (Hammacher *et al.* (2008)). La solubilité du polymère sur certaines zones (cachées ou non par le masque si la résine est négative ou positive) est alors modifiée pour certains solvants. L'immersion du système dans un solvant lors de l'étape de développement permet de retirer les parties solubles, avant qu'une polymérisation finale permette de rigidifier la résine par un chauffage au-dessus de la température de transition vitreuse.

Pour des matériaux tels que le silicium ou le verre, des techniques de gravure, sèche (attaque par un plasma) ou humide (attaque chimique), sont utilisées pour obtenir des microsystèmes. A la suite de l'étape de photolithographie, de la matière est retirée pour dessiner un motif (microcanal par exemple) ou pour donner de la mobilité à certaines pièces. Il est alors nécessaire de coller une seconde pièce à la première pour fermer les canaux. Cette étape est particulièrement complexe car une étanchéité parfaite est nécessaire.

Dans le cas de matériaux polymères, la photolithographie permet de fabriquer des moules qui seront ensuite utilisés dans une étape de réplication. Il existe principalement 3 techniques de réplication : le moulage, utilisé pour le polydiméthylsiloxane par exemple,

le matriçage, adapté pour le polyméthacrylate de méthyle, ou la micro-injection.

Afin de maîtriser les propriétés de surface des microcanaux fabriqués, une étape souvent utilisée est la modification de surface des matériaux. Il est ainsi possible de modifier la porosité, l'hydrophilie, les propriétés d'adsorptions, etc..., de différentes surfaces. Des techniques permettant de modifier les propriétés de surfaces des microsystèmes ont été développées, adaptées à de nombreux matériaux polymères ou autres (Vilkner *et al.* (2004); Reyes *et al.* (2002)). Le PDMS est naturellement hydrophobe, ce qui peut poser des problèmes pour une circulation d'eau. Il est possible par exposition à la lumière UV ou par un traitement plasma de changer les propriétés de mouillage de la surface polymère (Baroud et Willaime (2004)).

Toutefois, certains matériaux, bien adaptés au laboratoire comme les microsystèmes en PDMS, peuvent être plus complexes à fabriquer à une échelle industrielle pour des questions de cadences ou des prix de revient par exemple, et ce malgré des techniques de fabrication maintenant bien maîtrisées (McDonald et Whitesides (2002)).

Pour la fabrication de microsystèmes en acier, utilisés plus couramment dans le milieu industriel, des technologies LIGA (Lithographie, galvanoformung, abformung, soit lithographie, dépôt électrolytique, moulage ; également utilisée pour la céramique), ou l'usinage au laser sont généralement utilisées.

Les techniques présentées ici ne sont pas exhaustives et sont développées et adaptées selon les besoins particuliers des géométries et matériaux utilisés.

1.2 Les écoulements polyphasiques en microfluidique

Le changement d'échelle dû à la miniaturisation entraîne des bouleversements dans l'importance relative des phénomènes physiques rencontrés habituellement à l'échelle macroscopique. Cette partie va présenter les principaux points auxquels il est important de prêter attention lors d'un tel changement d'échelle ainsi que les utilisations possibles des écoulements polyphasiques en microfluidique.

1.2.1 Changement d'échelle : modification des rapports de forces

Il est habituel d'étudier les écoulements en termes de nombres adimensionnels. Le tableau 1.1 présente quelques uns de ces nombres, dont nous allons caractériser ensuite les ordres de grandeur afin de mieux appréhender les écoulements à l'échelle microscopique. Ces nombres permettent d'illustrer parfaitement les bouleversements de rapports de forces à l'échelle du micromètre (Squires et Quake (2005)).

Vitesses Dans les microcanaux, la vitesse des fluides est typiquement de l'ordre du centimètre par seconde et par définition même, les dimensions caractéristiques sont micrométriques. Dans les systèmes microfluidiques, Re est donc quasiment toujours faible. De manière générale, les écoulements en microfluidique sont ainsi le plus souvent laminaires. Pour la plupart des fluides mêmes peu visqueux, l'inertie devient alors négligeable devant les forces visqueuses. Les faibles nombres de Reynolds induisent des phénomènes très différents de ceux observés normalement à l'échelle macroscopique, comme l'a décrit Purcell (1977).

Nombre	Expression générale	Caractéristique
Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho u d}{\mu}$	$\frac{\text{forces d'inertie}}{\text{forces de viscosité volumique}}$
Nombre de capillarité	$Ca = \frac{u\mu}{\sigma}$	$\frac{\text{forces de viscosité volumique}}{\text{forces superficielles}}$
Nombre de Péclet	$Pe = \frac{ud}{D}$	$\frac{\text{convection}}{\text{diffusion}}$
Nombre de Bond	$Bo = \frac{\Delta\rho g d}{\sigma}$	$\frac{\text{forces de gravité}}{\text{forces superficielles}}$
Nombre de Knudsen	$Kn = \frac{\beta}{L}$	$\frac{\text{libre parcours}}{\text{longueur caractéristique}}$
Nombre de Weber	$We = \frac{\rho u^2 d}{\sigma}$	$\frac{\text{forces d'inertie}}{\text{forces superficielles}}$

TABLE 1.1 – Nombres adimensionnels

Rapport surface sur volume Diminuer l'échelle d'un écoulement jusqu'au micromètre augmente fortement le rapport spécifique surface sur volume. La surface spécifique des canaux peut atteindre 10000 à 50000 m^2/m^3, alors qu'elle est plutôt de l'ordre de 1000 m^2/m^3 pour les réacteurs de laboratoire et 100 m^2/m^3 en production (Ehrfeld *et al.* (2000)). Cela induit une plus grande surface d'échange : les transferts de chaleur et de matière vont être facilités à cette échelle. Les effets de surface vont prendre une place plus importante dans le comportement du système par rapport à l'échelle macroscopique : ils vont dominer les forces de volume. En effet, le rapport des forces de surface sur les forces de volume va évoluer comme l'inverse de la longueur caractéristique du système, d'où une importance croissante des effets de surface quand la taille du système diminue. Des modifications de la tension interfaciale ou des gradients de tensioactifs vont ainsi pouvoir engendrer des courants de Marangoni et des mouvements de convection par exemple. La capillarité va également prendre une importance plus marquée. En microfluidique, le nombre de capillarité dépasse rarement 1, témoignant du rôle primordial de la force capillaire. Les effets de parois peuvent prendre beaucoup plus d'importance dans les écoulements, notamment polyphasiques.

Le nombre de Bond traduit l'importance des forces interfaciales par rapport à la gravité. Il augmente en présence de tensioactifs et avec la température, mais l'effet de la gravité ne se fait de manière générale ressentir que pour des canaux de dimension supérieure au millimètre (Günther et Jensen (2006)). Les forces interfaciales commencent alors à dominer la gravité et pour un canal de 1 µm, elles la dépassent de six ordres de grandeur (Günther et Jensen (2006)). En particulier, la longueur capillaire est définie comme la longueur en dessous de laquelle la gravité devient négligeable par rapport aux forces capillaires, c'est-à-dire telle que $Bo << 1$. Il vient donc :

$$L_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}} \tag{1.1}$$

Cette longueur est de l'ordre du millimètre pour un liquide dans l'air et elle augmente dans le cas de deux liquides non miscibles. Les dimensions caractéristiques des procédés microfluidiques se situent donc à une échelle inférieure à la longueur capillaire. La gravité n'est plus l'interaction traditionnellement prépondérante à cette échelle et la gravité n'aura pas d'influence sur la forme des gouttelettes dont la taille est inférieure à la longueur capillaire (Baroud et Willaime (2004)).

Le diagramme de la figure 1.1 réalisé par Günther et Jensen (2006) résume ces observations. Il présente l'importance des forces interfaciales par rapport à l'inertie, à la viscosité et à la gravité. L'inertie est la plus faible à de faibles vitesses ($cm.s^{-1}$) et à petite échelle (μm). A vitesse plus élevée, l'inertie prend de l'importance et il est possible de créer des bulles ou des gouttelettes très fines (plus petites que le diamètre hydraulique).

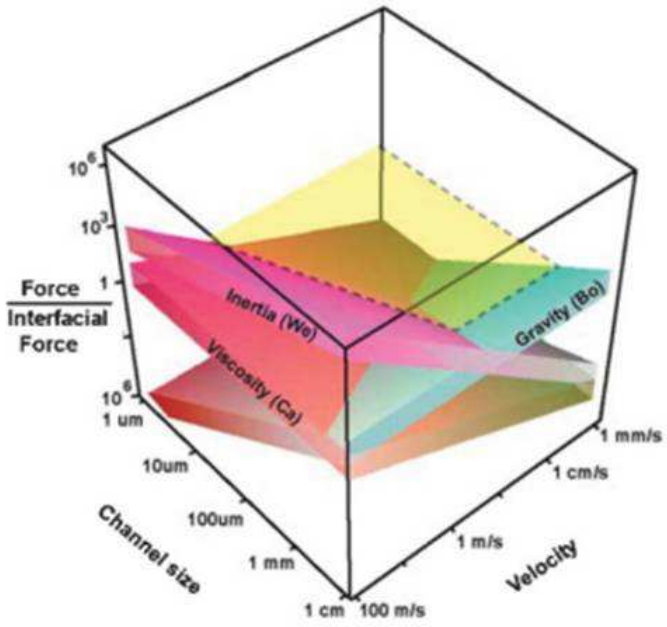


FIGURE 1.1 – Influence de l'inertie, de la gravité et des forces visqueuses par rapport aux forces interfaciales en fonction de l'échelle du système et de la vitesse de la phase dispersée (Günther et Jensen (2006))

Mélange Par ailleurs, le nombre de Péclet décrit l'importance relative de la diffusion et de la convection dans un mélange. Par rapport à des écoulements à grande échelle, les faibles nombres de Reynolds vont tendre à augmenter la part de diffusion dans les mélanges, ce qui peut être un avantage ou un inconvénient selon les applications (Squires et Quake (2005)). L'ajustement de la vitesse de circulation des fluides va permettre d'adapter le nombre de Péclet en fonction des besoins, pour favoriser la diffusion ou la convection (Atencia et Beebe (2005)). La surface d'échange étant augmentée, les gradients de température et de concentration vont également être plus rapidement homogénéisés.

Continuité Le nombre de Knudsen quant à lui caractérise la continuité du milieu : le milieu est considéré comme continu pour $Kn < 10^{-2}$. Pour des écoulements gazeux à l'échelle microscopique, le libre parcours moyen des molécules peut se rapprocher de la longueur caractéristique du système (largeur du canal), ce qui peut entraîner des effets de raréfaction. Cependant, il est plus difficile d'atteindre cette limite en phase liquide : le libre parcours moyen des molécules est beaucoup plus petit qu'en phase gazeuse, le nombre de Knudsen est donc également plus faible. Le problème de non-continuité ne devrait donc pas se poser, sauf peut-être dans les cas de phénomènes singuliers lors du détachement de gouttelettes par exemple ou éventuellement près de la paroi pour des canaux d'une taille inférieure à 10 µm : des phénomènes de glissement peuvent apparaître (Karniadakis et Beşkök (2001); Squires et Quake (2005)).

1.2.2 Phénomènes physiques aux parois

Comme nous venons de le voir, les parois prennent une importance considérable à l'échelle du micromètre. Des caractéristiques telles que la mouillabilité et le glissement à la paroi, qui ont moins d'importance à macroéchelle, ne peuvent alors être ignorées.

1.2.2.1 Mouillabilité

Lors de l'écoulement en microcanaux, la proximité des parois rend la mouillabilité de ces dernières particulièrement importante. D'un point de vue statique, lorsqu'une gouttelette est en équilibre sur une surface, 3 phases sont en présence (figure 1.2). Si la gouttelette ne mouille que partiellement la surface, le mouillage est alors caractérisé par un angle de contact, défini par la relation de Laplace-Young :

$$\sigma_{lv} \cos\theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \tag{1.2}$$

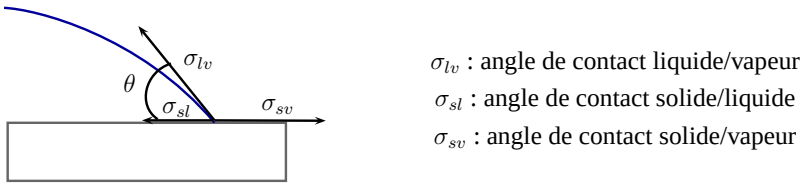


FIGURE 1.2 – Angle de contact

Si l'angle de contact est nul, le mouillage de la surface est total et le liquide s'étale complètement sur la surface solide. Au contraire, si $\theta = 180^\circ$, le liquide ne s'étale pas sur la surface et reste, si le volume est assez faible, sous forme d'une gouttelette parfaitement sphérique sur la surface sur laquelle elle est déposée : c'est le mouillage nul. Les valeurs intermédiaires d'angle de contact traduisent un mouillage partiel plus ou moins bon (mauvais mouillage pour des angles de contact supérieurs à 90°).

La mouillabilité des parois va donc prendre une place importante dans les microcanaux, en particulier pour le cas de la circulation de bulles ou gouttelettes (écoulements diphasiques). Les conditions de mouillage sont des paramètres déterminant la structure des écoulements. Le matériau constituant le système micro-structuré détermine a priori le type d'émulsion qu'il est possible de former en microcanaux. Ainsi, des microsystèmes à parois hydrophiles vont favoriser la formation d'émulsions directes (i.e. huile dans eau)

et des microsystèmes à parois hydrophobes, comme le PDMS, favoriseront les émulsions inverses (i.e. eau dans huile). Le fluide qui mouille préférentiellement les parois doit constituer la phase continue. Pour contourner ces conditions, des techniques de modifications des propriétés de surface peuvent être utilisées. Par exemple, Barbier *et al.* (2006a) ont déposé des films de polymère d'acide acrylique sur une surface de PDMS pour la rendre hydrophile à l'aide d'un réacteur à plasma basse pression. Les propriétés de surface du PDMS ont ainsi pu être maîtrisées et garder une hydrophilie stable sur plusieurs jours. Des écoulements ordonnés ne sont obtenus que sous certaines conditions de mouillage et d'angle de contact. Les régimes d'écoulements observés changent de manière drastique selon que le mouillage est total ou partiel.

Les problèmes de mouillabilité peuvent ainsi être contournés en contrôlant les propriétés de surface des parois. L'utilisation de matériaux adaptés en termes de conditions de mouillage facilite la formation d'écoulements structurés et bien définis, d'où un meilleur contrôle des gouttelettes formées. Ainsi, le mouillage peut être utilisé pour déterminer des circulations précises basées sur des gradients de tension interfaciale et différents types de tensioactifs (hydrophiles ou lipophiles), mais peut aussi affecter les écoulements et les performances des microsystèmes (Karniadakis et Beşkök (2001)). Pour un écoulement diphasique, un bon mouillage permet d'obtenir une phase dispersée n'entrant jamais au contact des parois : un film de phase continue entoure totalement la gouttelette ou la bulle.

1.2.2.2 Glissement à la paroi

La longueur de glissement peut être définie comme « l'équivalent local de distance en dessous de la surface solide à laquelle la condition limite de non-glissement serait satisfaite si le champ d'écoulement était étendu linéairement en dehors du domaine physique » (Lauga et Stone (2003)).

Dans les écoulements macroscopiques, les conditions de non-glissement aux parois, ou l'adhésion parfaite à travers une vitesse nulle, sont généralement admises, les longueurs de glissement ne dépassant pas la centaine de nanomètres. Cependant, elles ont parfois été déterminées expérimentalement de l'ordre du micron, ce qui ne serait plus négligeable pour des écoulements en microfluidique (Tabeling (2004)).

Ce problème de glissement à la paroi est à relier avec la rugosité des parois. L'augmentation des effets de surface engendre de fait une plus grande importance de la rugosité des parois des microcanaux. Ainsi, la présence d'impuretés sur une paroi ou de rugosité pourrait entraîner l'augmentation des longueurs de glissement par rapport à celles observées sur des parois lisses (Cottin-Bizonne *et al.* (2005)). Lauga et Stone (2003) ont ainsi observé que des bulles accrochées à la paroi peuvent se comporter comme des zones locales de glissement alors qu'en leur absence il y aurait non-glissement. Les longueurs de glissement déterminées dans ces travaux restent cependant surestimées, la dissipation visqueuse occasionnée par ces bulles n'ayant pas été prise en compte. Harting *et al.* (2010) présentent des simulations de lattice Boltzmann qui étudient l'influence de différents paramètres sur le glissement apparent en microfluidique, concluant que la rugosité des parois peut souvent en être la seule raison.

De manière générale, en dehors de cas bien spécifiques, pouvant en particulier faire intervenir les conditions de mouillage, la condition de non-glissement peut être supposée comme valide pour des écoulement d'une taille supérieure à 10 μm (Stone *et al.* (2004)).

1.2.2.3 Présence de tensioactifs

Les conditions de mouillage peuvent être modifiées par l'ajout d'un tensioactif avec une certaine concentration, les tensioactifs s'adsorbant a priori à l'interface liquide/solide. Dreyfus *et al.* (2003) et Xu *et al.* (2006a) ont ainsi modifié les conditions de mouillage d'un écoulement en modifiant la concentration de tensioactifs (figure 1.3). Des conditions de mauvais mouillage ont ainsi tendance à favoriser l'apparition d'écoulements non-structurés : l'écoulement n'est plus régulier, la phase dispersée adhérant aux parois de manière intermittente.

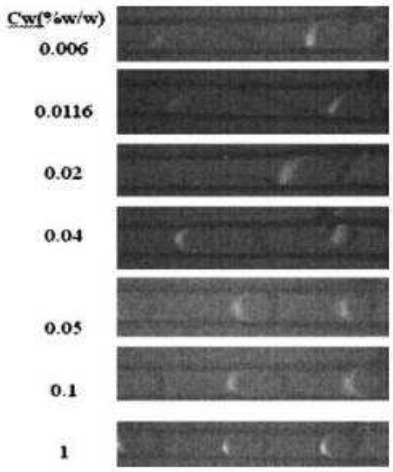


FIGURE 1.3 – Influence de la quantité de tensioactif SDS sur l'écoulement de gouttelettes de n-octane dans l'eau en microcanaux (Xu *et al.* (2006a))

La présence de tensioactifs n'influence cependant pas uniquement les propriétés des interfaces fluides/parois, mais aussi les propriétés de l'interface entre 2 fluides non miscibles dans le cas de circulation de gouttelettes ou bulles dans des microcanaux (Wu *et al.* (2008)). En effet, la stabilité des gouttelettes peut être modifiée par la cinétique de la diffusion du tensioactif vers l'interface. L'étude de ces propriétés permet en particulier de développer des microémulsificateurs requérant moins de tensioactifs, tout en limitant la coalescence des gouttelettes en sortie des microcanaux (Baret *et al.* (2009)).

D'autres effets peuvent également intervenir en raison de la proximité des parois. Dans le cas de la modélisation numérique d'écoulements, les conditions limites peuvent être fortement influencées par l'adsorption aux parois. Ce cas peut intervenir par exemple avec des matériaux nanoporeux tels que le verre. Il peut alors y avoir également des phénomènes anormaux de diffusion (diminution du coefficient de diffusion à la paroi,...) (Karniadakis et Beşkök (2001)).

Les propriétés ioniques du fluide peuvent également intervenir à travers des interactions fluides/parois et une modification du coefficient de frottement. Les propriétés de la paroi et en particulier le potentiel de surface peuvent également influencer les écoulements en modifiant les équilibres entre les forces de pression et les forces visqueuses (Brutin et Tadrist (2003)).

1.2.3 Caractérisation des propriétés des fluides en microfluidique

Actuellement, la microfluidique et les écoulements en microcanaux sont de plus en plus utilisés pour étudier des propriétés de fluides comme la tension interfaciale, la rhéologie et les propriétés de mouillage. Comme nous l'avons dit précédemment, ces techniques sont particulièrement intéressantes en raison des faibles quantités d'échantillon qui peuvent être nécessaires aux analyses. De plus, certaines peuvent être mises en œuvre en ligne dans les microsystèmes, ce qui se révèle particulièrement pertinent pour un contrôle qualité de produit en cours de production.

Il est ainsi possible de trouver plusieurs techniques utilisant des jonctions microfluidiques permettant de déterminer la tension interfaciale dynamique sur quelques millisecondes. En effet, pour une formation rapide de la gouttelette, la tension interfaciale d'équilibre n'est pas toujours atteinte et c'est une tension interfaciale dynamique qui intervient et influence la taille des gouttelettes formées. Ainsi, Nguyen *et al.* (2007) ont déterminé la tension de surface de solutions de CTAB et la tension interfaciale avec des huiles de silicones en reliant la fréquence de formation de bulles ou de gouttelettes à une jonction T avec la tension interfaciale. Wang *et al.* (2009) ont également étudié la tension interfaciale à partir de la formation de gouttelettes à une jonction T, mais en la reliant cette fois à la taille des gouttelettes et non plus à leur fréquence.

La mesure de tension interfaciale dynamique à partir de jonctions a été quant à elle étudiée par Steegmans *et al.* (2009). La tension interfaciale dynamique y est reliée à la taille des gouttelettes formée à la jonction par l'intermédiaire d'une courbe de calibration. Cette courbe a été déterminée à partir de résultats expérimentaux reliant la taille de gouttelette au nombre de capillarité et donc à la tension interfaciale.

La rhéologie de fluides (viscosité et rhéofluidification) est également étudiée en systèmes microfluidiques. Nguyen et al. (2009) ont ainsi proposé une méthode de rhéométrie microfluidique basée sur une géométrie hydrodynamique focusing : un fluide s'écoule pincé entre deux autres fluides. La largeur que ce fluide occupe permet le calcul de sa viscosité et de la contrainte de cisaillement avec un algorithme prédictif. Cependant, la méthode développée ne convient pas pour des fluides non-newtoniens et en particulier viscoélastiques.

1.2.4 Bulles et gouttelettes en microfluidique

1.2.4.1 Formation de bulles et de gouttelettes

Les écoulements diphasiques présentent un fort intérêt en microfluidique. La circulation de bulles dans des microcanaux permet ainsi de mieux comprendre la physique des phénomènes s'y produisant. La microfluidique de gouttelettes se poste en première ligne pour de nouvelles techniques d'émulsification ou encore l'étude de réactions rapides comme nous l'avons présenté précédemment. Il devient en effet plus aisé de manipuler des gouttelettes individuelles aux propriétés contrôlées.

La production de gouttelettes en microfluidique consiste à faire circuler 2 fluides immiscibles dans différentes géométries de microcanaux. La formation de gouttelettes correspond à l'augmentation de l'aire interfaciale entre les 2 fluides. Dans la suite, nous allons décrire les 3 principaux types d'écoulements généralement étudiés pour la formation de gouttelettes et bulles en microcanaux : co-écoulement, jonction T et flow focusing (figure

1.4). Ces écoulements peuvent correspondre à plusieurs géométries de base, adaptées selon les études. Des systèmes plus complexes dérivés de ces géométries ont également été développés, avec par exemple l'ajout de parois mobiles à une géométrie flow-focusing (Lee *et al.* (2009a)).

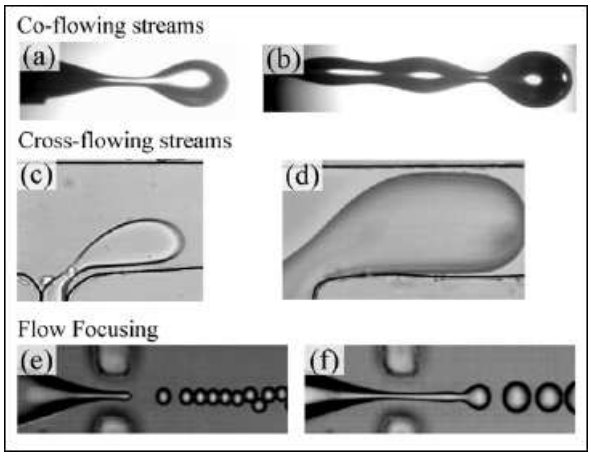


FIGURE 1.4 – Formation de gouttelettes en microcanaux (Christopher et Anna (2007))

La géométrie est déterminante pour la formation de gouttelettes, à travers les phénomènes physiques de la rupture. Abate *et al.* (2009) ont en particulier montré que la géométrie des microcanaux imposait la gamme de nombre de capillarité et de débits utiles pour lesquels il est possible d'obtenir des gouttelettes monodisperses. Nous nous concentrons ici sur des systèmes passifs de formation de gouttelettes, impliquant principalement les contraintes visqueuses et de tension interfaciales dans les mécanismes de rupture des gouttelettes.

Les formations de bulles ou gouttelettes sont étudiées dans des systèmes microfluidiques transparents (verre, PMMA, PDMS...), afin de pouvoir suivre leur évolution par caméra rapide, et parfois par vélocimétrie par images de particules. Lors de la formation de gouttelettes ou bulles en microcanaux, les principaux paramètres étudiés en plus de la géométrie sont les débits des 2 phases, leurs viscosités et leurs propriétés de mouillage (présence de tensioactif) et leur influence sur la taille et la fréquence de production des gouttelettes.

La formation de bulles dans un système à co-écoulement a par exemple été étudiée par Xiong *et al.* (2007) (figure 1.5). Le liquide et le gaz s'écoulent dans deux canaux parallèles et côte à côte, avant d'être réunis dans un seul canal. Le mécanisme décrit par les auteurs indique que la rupture des bulles est due au changement de distribution de vitesses autour de la barrière séparant l'arrivée des 2 fluides.

Pour les conditions décrites par les auteurs, il est possible de déterminer le ratio de la longueur de la bulle sur la largeur du canal par l'expression déterminée par Garstecki *et al.* (2006) dans le cas d'une jonction T :

$$\frac{L}{w} = 1 + \frac{Q_d}{Q_c} \tag{1.3}$$

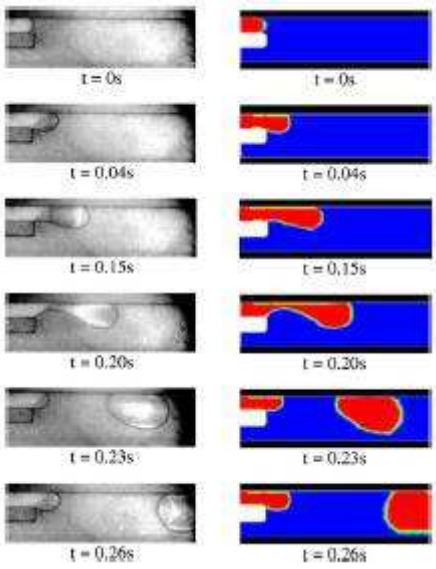


FIGURE 1.5 – Formation d'une bulle (3 ml.h^{-1}) dans l'eau (15 ml.h^{-1}) en co-écoulement (profondeur du canal : 70 µm ; largeur des entrées : 545 µm) et la simulation CFD de cet écoulement (Xiong *et al.* (2007))

Pour des gammes de viscosités et de tensions de surface plus larges, cette expression reste valable en utilisant la largeur exacte de la bulle ou une longueur de bulle équivalente.

Des systèmes plus complexes ont également été étudiés. Umbanhowar *et al.* (2000) ont ainsi utilisé un système à co-écoulement à l'échelle macroscopique en plaçant un capillaire dans un bain rotatif créant un courant circulaire, permettant la formation de gouttelettes très monodisperses, avec cependant la présence de gouttelettes satellites affectant la qualité des émulsions obtenues. La taille des gouttelettes a été exprimée en fonction des paramètres opératoires du système comme la vitesse de la phase continue : plus la vitesse est élevée, plus les contraintes de cisaillement sont importantes et plus les gouttelettes formées sont petites.

1.2.4.2 Circulation de bulles et de gouttelettes en microcanaux

Les effets physiques observés à l'échelle microscopique étant parfois inattendus, il est normal de se demander si les écoulements en microcanaux vont se comporter d'une manière similaire à ce qui peut être observé dans des conduites de taille macroscopique.

Mohiuddin Mala et Li (1999) ont ainsi étudié des écoulements d'eau dans des microtubes en acier inoxydable et silice pyrogénée de diamètre d'une dizaine à une centaine de micromètres (mesures de pertes de pression et de débits). A débit volumique fixé, il est nécessaire d'appliquer une pression plus importante que celle prédite par la relation de Hagen-Poiseuille en conduite circulaire, mais cet écart diminue quand les vitesses de fluides diminuent. Toutefois, l'écart augmente quand le diamètre des canaux diminue, ce qui souligne l'importance de la proximité des parois dans les écoulements micrométriques

et des interactions probables entre celles-ci et les fluides. Une autre constatation renforce cette idée : les conditions d'écoulement dépendent également des matériaux constituant les parois. Deux hypothèses ont été émises quant à l'importante résistance à l'écoulement du fluide : une transition précoce entre le régime laminaire et turbulent ou des effets de rugosité de surface à l'échelle réduite.

Hetsroni *et al.* (2005) présentent différents résultats de la littérature concernant cette transition laminaire/turbulent en microcanaux. Ainsi, la plupart des études établissent ce nombre de Reynolds critique à une valeur proche de 2000, mais certaines, telle que celle de Mohiuddin Mala et Li (1999), montrent des anomalies possibles dues par exemple à la rugosité des parois. Cependant, il est important de remarquer que les méthodes de déterminations aboutissant à ces anomalies étaient différentes de celles permettant d'aboutir à un Reynolds critique de 2000. La plupart des articles s'accordent à donner une importance particulière au nombre de Reynolds et au rapport diamètre hydraulique sur la longueur du canal pour la détermination de l'influence de la dissipation d'énergie sur les paramètres de l'écoulement.

Il est également probable que la présence de gouttelettes ou de bulles dans les microcanaux modifie aussi le comportement des écoulements dans les systèmes microfluidiques. Ainsi, Adzima et Velankar (2006) ont remarqué que la perte de pression dans un canal où circule une émulsion eau dans huile est supérieure à celle qui était mesurée dans un canal où seule une phase huileuse circulait. La perte de pression dans un écoulement diphasique gaz/liquide ou liquide/liquide est en effet supérieure à celle d'un fluide seul en raison de la présence de l'interface. Celle-ci crée une discontinuité (pression de disjonction de Laplace) qui engendre une perte de pression décrite par un facteur multiplicateur de Martinelli. Adzima et Velankar (2006) ont constaté que la perte de pression augmentait d'autant plus que la taille des gouttelettes était importante. Cela met en évidence l'importance du caractère confiné ou non des gouttelettes circulant dans les microcanaux.

Fuerstman *et al.* (2007) ont étudié les paramètres pouvant influencer la perte de charge en microcanaux lors de la circulation de bulles dans différentes phases aqueuses, et tout particulièrement l'influence de la concentration en tensioactif. L'influence du tensioactif sur l'interface intervient par son intermédiaire sur la perte de charge. En effet, pour des systèmes à faible nombre de capillarité, les paramètres diffèrent selon la concentration en tensioactif. La vitesse des deux fluides n'est pas la même et la vitesse d'un fluide par rapport à l'autre varie selon cette concentration. En l'absence de tensioactif ou à forte concentration en tensioactif, le paramètre le plus important est le nombre de bulles présentes dans le canal. Pour des concentrations intermédiaires, ce paramètre est la longueur des bulles. En particulier, les auteurs ont mis en évidence la différence de perte de charge entraînée par le corps des bulles ou leurs extrémités. Vanapalli *et al.* (2009) ont aussi souligné cet aspect pour des gouttelettes en fonction de leur volume : pour de petites gouttelettes, la perte de charge vient principalement de l'arrière des gouttelettes, alors que l'effet du corps des gouttelettes entre également en jeu lorsque celles-ci sont plus grosses (longueur de la gouttelette supérieure à 4 fois la largeur du canal).

La présence de gouttelettes en microcanaux augmentant la perte de charge effective du canal, il est ainsi possible d'utiliser une jonction T pour trier des gouttelettes par des jeux de différence de perte de pression par exemple, ce qui ouvre la voie à des études de mise en parallèle de systèmes microfluidiques comprenant plusieurs étapes (Engl *et al.* (2005)).

Dans le cas de microcanaux dont le diamètre est inférieur à 10 µm, de nouveaux

paramètres peuvent entrer en jeu : les distributions de pression ne sont plus linéaires dans la direction axiale et les viscosités des liquides varient. Ces effets sont à considérer en particulier pour des pressions supérieures à 10 MPa (Silber-Li *et al.* (2006)).

1.2.4.3 Instabilités et effets de surface

L'importance des forces de surfaces peut entraîner l'apparition de phénomènes particuliers tels que des instabilités de Rayleigh-Plateau et du tip-streaming. Il est intéressant de noter que les effets présentés ci-après conduisent tous deux à la formation de gouttelettes particulièrement petites par rapport à la taille des canaux où s'écoulent les fluides.

Gouttelettes satellites Lors de la formation de gouttelettes dans des systèmes flow-focusing, il est possible d'observer la formation de gouttelettes satellites à la suite de la gouttelette primaire (figure 1.6). Le principal problème causé par ces gouttelettes satellites est qu'elles augmentent la polydispersité des émulsions formées. Fu *et al.* (2009) ont ainsi observé la formation de bulles satellites selon le débit de phase liquide injectée dans une géométrie flow-focusing en croix : pour des débits de liquide très élevés, une bulle satellite suit la bulle primaire et parfois même plusieurs bulles satellites sont formées.

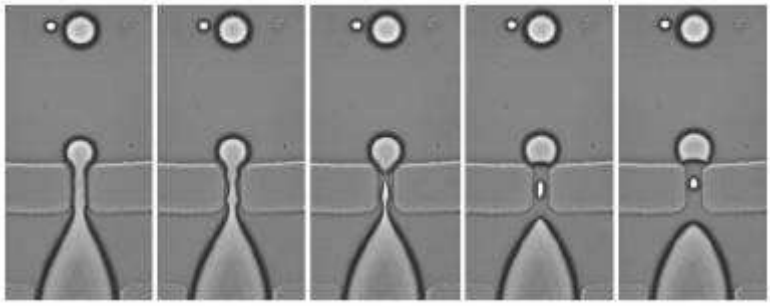


FIGURE 1.6 – Formation de gouttelettes en flow-focusing : formation d'une gouttelette satellite (Anna *et al.* (2003))

La formation des bulles (ou gouttelettes) satellites est due à un déséquilibre des forces capillaires, entraînant une rupture de fils (cylindres) de liquide formés lors de la création de la bulle primaire : c'est un état provenant d'une instabilité de Rayleigh-Plateau (Quéré (2003)). Considérons un cylindre de liquide de rayon $r_{cylindre}$ et de longueur $L_{cylindre}$ qui se casse en n gouttelettes de rayon $r_{sphères}$. Les volumes et les aires correspondants donnent les rapports suivants :

$$\frac{V_{sphères}}{V_{cylindre}} = 1 = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{sphères}^3 n}{\pi r_{cylindre}^2 L_{cylindre}} \tag{1.4}$$

et

$$\frac{S_{sphères}}{S_{cylindre}} = \frac{4\pi r_{sphères}^2 n}{2\pi r_{cylindre} L_{cylindre}} \tag{1.5}$$

La tension interfaciale est ainsi déstabilisante car la surface des gouttelettes formées est inférieure à la surface du cylindre de départ si :

$$r_{sphères} > \frac{3}{2} r_{cylindre} \tag{1.6}$$

Funfschilling *et al.* (2009) ont observé le devenir de gouttelettes satellites formées à la suite d'une gouttelette primaire dans un système flow-focusing. En particulier, le comportement de la gouttelette satellite suit l'écoulement de la phase continue en fonction du temps : après le détachement de la gouttelette primaire, la gouttelette satellite se forme par instabilité de Rayleigh-Plateau. Juste après sa formation, la gouttelette satellite semble immobile puis elle accélère pour rattraper la gouttelette primaire et se placer dans son sillage.

Cependant, pour la formation d'émulsions, ces gouttelettes satellites peuvent être utiles. En effet, la récupération des gouttelettes satellites peut permettre d'obtenir des émulsions possédant une taille de gouttelette très petite pouvant être inférieure au micromètre, et par exemple aboutir à la formation de nanoparticules monodisperses (Tan *et al.* (2006)).

En plus de systèmes permettant de contrôler la fission ou la fusion de gouttelettes, Tan *et al.* (2004) ont développé une technique permettant de « trier » des gouttelettes selon leur taille à partir d'une bifurcation asymétrique et ainsi de récupérer séparément les nano-gouttelettes satellites. Tan et Lee (2005) ont également développé une technique de filtration passive permettant d'éliminer ces gouttelettes satellites si elles ne sont pas désirées.

Effet Marangoni et tip-streaming La présence de tensioactif dans les écoulements en microcanaux peut entraîner certains phénomènes tels que l'effet Marangoni ou du tip-streaming.

Il est en effet possible d'observer un effet Marangoni en microcanaux. Des mouvements de fluides peuvent être induits par des gradients de concentration en tensioactifs à une interface : ce sont des écoulements de Marangoni. Les gradients de tension introduisent une contrainte tangentielle qui met l'interface en mouvement (Shui *et al.* (2008)). Ces courants peuvent ainsi homogénéiser les gradients de concentration ou de température par des phénomènes convectifs, ou encore être utilisés pour pomper des fluides par exemple ou déplacer des gouttelettes (Atencia et Beebe (2005)). Basu et Gianchandani (2008) ont décrit la génération de courants de Marangoni par utilisation de sources de chaleur ponctuelles ou linéaires pour différentes applications (mélange de gouttelettes, canaux virtuels, pompes, piège à gouttelette...). Il est également possible d'utiliser l'effet Marangoni pour déplacer des gouttelettes par exemple (Farahi *et al.* (2004)).

D'autre part, la présence de tensioactif peut provoquer des phénomènes de formation de gouttelettes par tip-streaming (Anna et Mayer (2006)) : de petites gouttelettes se forment à l'extrémité du doigt où s'est accumulé du tensioactif, sous certaines conditions de nombre de capillarité et de ratio de débits (débit de la phase dispersée très inférieur au débit de la phase continue). L'accumulation de tensioactif entraîne une diminution locale de la tension interfaciale ce qui favorise la formation d'une gouttelette, laissant le doigt en déficit de tensioactif. Il est ainsi possible d'obtenir des gouttelettes d'une taille de l'ordre du micromètre ou même inférieure. Ce phénomène dépend cependant très fortement de

la quantité de tensioactif présente, c'est pourquoi son observation ne se fait que dans des conditions particulières.

1.2.4.4 Régimes d'écoulements

Nous avons vu précédemment qu'il existe différents régimes d'écoulement lors de la formation de gouttelettes dans des microcanaux. Ces régimes sont caractérisés en général par des formes et des tailles de gouttelettes ou de bulles différentes, ou même par une absence de gouttelette (régimes stratifiés).

Les régimes observés peuvent être très différents selon les natures des phases (liquide ou gazeux), ou encore selon les viscosités. Très souvent, des diagrammes de phase des différents régimes d'écoulement sont tracés. Ils peuvent représenter par exemple le type d'écoulement obtenu selon les vitesses d'écoulement des deux fluides (phase continue et phase dispersée) (Triplett *et al.* (1999)), selon les nombres de capillarité (Cubaud et Mason (2008)), selon le nombre de Reynolds (Rondeau et Cooper-White (2008)) ou encore selon le rapport des viscosités et le rapport des débits (Nie *et al.* (2008)).

Parmi les principaux régimes les plus souvent observés et étudiés, il est possible de distinguer la formation de jets, qui correspond à une grande élongation du doigt de phase dispersée, et la formation de bouchons, qui sont des gouttelettes ou des bulles qui remplissent tout le canal en terme de largeur et ont une longueur supérieure à la largeur du canal. Lors de la circulation de bouchons, on parle également d'écoulements de Taylor. Il est également courant d'observer des bulles ou gouttelettes sphériques : leur longueur est inférieure à la largeur du canal (elles peuvent se former à la suite d'un jet). Enfin, lorsque le débit de la phase dispersée devient plus important, on peut observer des écoulements dits annulaires (pour les gaz) ou stratifiés (pour les liquides). Cette liste n'est cependant pas exhaustive et d'autres types d'écoulements peuvent être observés, en particulier des écoulements non-réguliers ou non-structurés. L'étude des transitions de régimes permet de déterminer certains paramètres primordiaux dans l'obtention d'un régime plutôt qu'un autre. Par exemple, lors de la transition entre un régime de jet et un régime de gouttelettes monodisperses, le confinement et la forme des canaux ont un rôle capital (Guillot *et al.* (2009); Guillot et Colin (2005)).

La plupart des phénomènes décrits ci-avant ont fait ces dernières années l'objet de simulations numériques : formation de gouttelettes en flow-focusing et transition de régime (Weber et Shandas (2007); Jensen *et al.* (2006)), formation de gouttelettes à une jonction T (Liu et Zhang (2009)), influence de la présence de tensioactifs aux interfaces (Muradoglu et Tryggvason (2008)), effet de la viscosité sur la formation de gouttelettes en microcanaux (Sang *et al.* (2009)), écoulements de Taylor (Gupta *et al.* (2009))... Il existe en particulier des revues bibliographiques des méthodes numériques permettant de décrire la génération de gouttelettes en microcanaux ou de simuler des écoulements polyphasiques (Cristini et Tan (2004)). L'intérêt de telles études est l'aide à la modélisation des phénomènes physiques se produisant dans les microcanaux.

1.3 Emuslification

1.3.1 Les émulsions

Une émulsion est une dispersion plus ou moins fine d'un liquide dans un second liquide, non miscible au premier. Un exemple courant d'émulsion naturelle est le lait, dispersion de globules gras (1-8 µm) dans l'eau, stabilisée par des protéines. Les émulsions peuvent être séparées en deux catégories : directes ou inverses. Une émulsion directe correspond à une dispersion de gouttelettes d'huile dans l'eau, alors qu'une émulsion inverse correspond à une dispersion de gouttelettes d'eau dans une phase continue huileuse.

Les émulsions sont cependant instables, en dehors des microémulsions. En effet, pour minimiser son énergie libre de surface, le système va avoir tendance à diminuer l'aire entre les deux phases, c'est-à-dire à augmenter la taille des gouttelettes et tendre vers une rupture de l'émulsion. Cette instabilité se traduit par une valeur positive de l'énergie libre de formation de l'émulsion :

$$\Delta G_{formation} = \gamma \Delta A - T\Delta S_{formation} \tag{1.7}$$

Avec γ la tension interfaciale,

ΔA le gain de surface dû à l'émulsification,

$T\Delta S_{formation}$ l'entropie de formation des gouttelettes.

Dans la plupart des cas, le terme d'énergie de surface est plus important que le terme d'entropie. La formation de l'émulsion n'est donc pas favorisée et le système est thermodynamiquement instable. L'exception principale correspond aux microémulsions pour lesquelles une faible taille (une centaine de nanomètres) associée à une faible tension interfaciale conduisent à des systèmes thermodynamiquement stables.

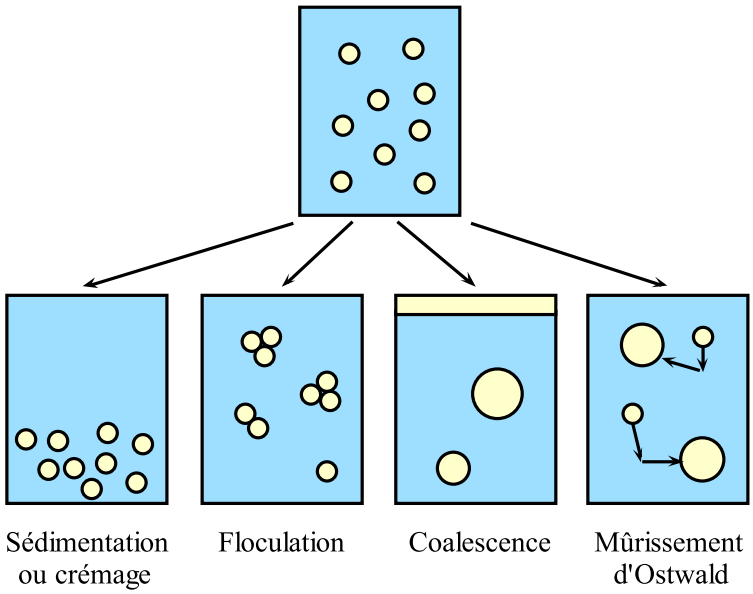


FIGURE 1.7 – Mécanismes de vieillissement des émulsions

Il existe quatre mécanismes principaux de vieillissement des émulsions (figure 1.7). Tout d'abord, il peut y avoir sédimentation ou crémage des gouttelettes. Ce phénomène réversible est dû à la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue.

La cinétique de ce phénomène suit la loi de Stokes donnant la vitesse terminale de chute d'une particule en régime de Stokes pour une gouttelette en milieu infini :

$$U_S = \frac{d_p^2 g\,(\rho_c - \rho_p)}{18\mu} \tag{1.8}$$

Le second mécanisme, réversible lui aussi, est la floculation, due aux forces d'attraction entre les gouttelettes, qui entraîne une agrégation des gouttelettes entre elles, chaque gouttelette conservant cependant son individualité. Les deux derniers mécanismes sont eux irréversibles. Le premier résulte de la rupture du film interfacial entre les gouttelettes de la phase dispersée, permettant ainsi une réduction de l'aire interfaciale : c'est la coalescence. Le second est dû au mûrissement d'Ostwald. Il existe en effet toujours une solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase continue. En raison de la différence de tension interne entre les gouttelettes de différentes tailles ainsi que de leur potentiel chimique, la phase dispersée contenue dans les gouttelettes les plus fines va diffuser vers les gouttelettes les plus grosses. Une émulsion monodisperse est donc plus stable.

Il est donc nécessaire de stabiliser les émulsions en ralentissant au maximum les processus impliqués dans leur vieillissement. Différentes solutions existent suivant le mécanisme de vieillissement. Par exemple, il est possible de limiter la sédimentation en diminuant le diamètre des gouttelettes, de diminuer la différence de densité entre les 2 phases ou encore d'augmenter la viscosité de la phase continue. Toutefois, cette notion de stabilité est relative au temps d'observation de l'émulsion, tous ces mécanismes n'ayant pas la même cinétique (Binks (1998)).

1.3.1.1 Les tensioactifs

Nous avons vu que les tensioactifs jouaient un rôle important sur les conditions de mouillage dans les microsystèmes. Or, leur utilisation en émulsification est indispensable : il n'est pas possible d'ignorer leur rôle.

Les tensioactifs sont des composés qui possèdent des groupements ayant une affinité pour chacune des deux phases et qui vont alors se placer à l'interface phase continue/phase dispersée. Ils permettent ainsi de diminuer l'énergie interfaciale eau/huile et de stabiliser les gouttelettes par répulsion électrostatique et/ou stérique entre celles-ci. Les tensioactifs sont ainsi capables de favoriser la stabilité des émulsions (Tadros (2005)). En diminuant la pression de Laplace de la gouttelette, le tensioactif facilite la rupture de celle-ci en gouttelettes plus petites. Son adsorption aux interfaces et son influence sur la vitesse de coalescence des gouttelettes fait de son choix un critère particulièrement critique de l'émulsification (Dalmazzone (2000)).

Il existe de nombreux types de tensioactifs, en particulier les tensioactifs moléculaires et les tensioactifs polymères. Les tensioactifs moléculaires peuvent être ioniques ou non. Les tensioactifs moléculaires ioniques stabilisent les émulsions par l'intervention des forces électrostatiques. Cette stabilisation est basée sur la formation d'une double couche électronique à la surface des gouttes. L'importance de la répulsion dépend du potentiel de surface (ou potentiel zêta) et de la concentration en électrolytes dans la phase continue. Cependant cette stabilisation est rarement suffisante pour la plupart des applications industrielles contenant des fortes concentrations en électrolytes, pour lesquelles la barrière d'énergie électrostatique répulsive devient insuffisante devant les attractions de Van Der

Waals. Pour de fortes concentrations en électrolytes, il est ainsi possible d'utiliser des tensioactifs moléculaires non ioniques du type éthoxylates. Cependant, de même que pour les tensioactifs ioniques, ils sont moins fortement adsorbés aux interfaces et se désorbent relativement plus aisément que les tensioactifs polymères, notamment par dilution (Tadros *et al.* (2004)).

Les polymères amphiphiles, qui peuvent être constitués par exemple de blocs hydrophiles et de blocs hydrophobes, sont également utilisés en tant que tensioactifs. Ceux-ci présentent différents avantages sur les tensioactifs moléculaires. En effet, les polymères tensioactifs peuvent comporter de multiples points d'ancrage ou bien posséder des séquences hydrophiles et hydrophobes longues, c'est pourquoi leur adsorption aux interfaces est quasi-irréversible. De plus, les chaînes macromoléculaires offrent une stabilisation des gouttes par effet stérique (et éventuellement électrostatique dans le cas des polyélectrolytes) étant donné l'épaisseur de la couche formée autour des gouttes par les polymères. Ils peuvent donc être utilisés en présence de fortes concentrations en électrolytes. Les polymères permettent parfois d'augmenter la viscosité des solutions, d'où un ralentissement de certains processus de dégradation des émulsions (Tadros (2009)).

Il existe également des tensioactifs photosensibles. Ces tensioactifs présentent l'avantage de permettre a priori un contrôle spatial et temporel des propriétés du système (tension de surface, mouillage...) avec la lumière. De nombreuses molécules photosensibles ont été étudiées, mais bien souvent elles sont basées sur les mêmes principes de fonctionnement. Les molécules portant un groupe azobenzène en sont un exemple. Ce groupe possède la caractéristique de changer de conformation (cis ou trans) en fonction de la nature de la lumière à laquelle il est exposé (UV ou visible). Ces groupes incorporés dans la queue hydrophobe d'un tensioactif par exemple vont entraîner sous l'effet de variations de lumière des changements de comportement aux interfaces (modification de la tension de surface, changement de comportement d'agrégation, modification de la concentration micellaire critique, i.e. la concentration à partir de laquelle les tensioactifs se mettent sous forme de micelles ...) (Shang *et al.* (2003, 2006); Cicciarelli *et al.* (2007); Shin et Abbott (1999)).

Pour des applications en microfluidique, la formation de gouttelettes et par là même la création de nouvelles interfaces est extrêmement rapide, la tension interfaciale dynamique, et donc la mobilité du tensioactif utilisé, est ainsi capitale.

1.3.1.2 Les émulsions doubles

Les émulsions multiples peuvent être vues comme des émulsions dans des émulsions, les gouttelettes de phases dispersées contenant elles-mêmes des gouttelettes dispersées plus petites. Dans le cas particulier d'émulsions doubles, il est possible de trouver des émulsions eau dans huile dans eau ou huile dans eau dans huile (figure 1.8).

Le mode de préparation des émulsions doubles le plus répandu s'effectue en deux étapes : une émulsion primaire est préparée dans des conditions de très haut cisaillement. Elle est ensuite dispersée avec des conditions de cisaillement moins fortes dans une autre phase (Garti et Aserin (1996)).

Les émulsions multiples possèdent de nombreuses applications dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques par exemple. En effet, elles possèdent un potentiel important en tant que réservoir de principe actif à libération contrôlée. Dans la plupart des cas, leur utilisation vise une libération continue de principe actif. La phase interne peut ainsi

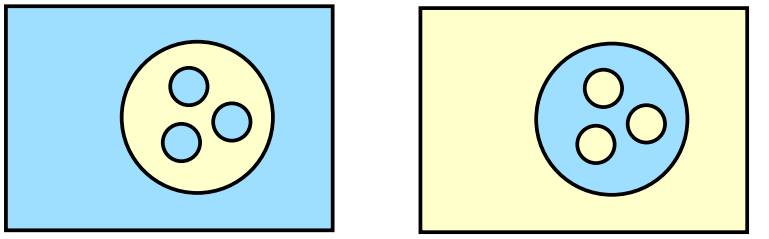


FIGURE 1.8 – Structure des émulsions doubles

constituer un excellent réservoir pour un principe actif nécessitant protection et libération contrôlée. Enfin, les émulsions doubles peuvent également être des intermédiaires dans la préparation de microcapsules (Benichou *et al.* (2004)).

La stabilité de ces émulsions doubles dépend de nombreux paramètres, tels que les conditions d'émulsification et les différents tensioactifs utilisés (nature, quantité...). La complexité de la structure de ces émulsions rend cependant difficile l'obtention d'une bonne stabilité avec des tensioactifs moléculaires. Les émulsions doubles sont soumises au vieillissement des émulsions simples : coalescence, crémage... La différence réside dans le fait qu'il y ait libération des espèces souvent présentes dans la phase interne (principes actifs, sels...). Les deux mécanismes responsables de cette libération sont :

- d'une part une libération due à la coalescence du film séparant les gouttelettes internes et la surface de la gouttelette qui les encapsule,
- d'autre part une libération sans rupture de film, se produisant par diffusion et/ou perméation de la substance chimique à travers le film créé par la phase intermédiaire : en raison du gradient de pression osmotique, le principe actif va tendre à diffuser de la phase interne vers la phase externe

L'importance de l'un ou l'autre phénomène varie selon les proportions des tensioactifs et leur nature chimique (Pays *et al.* (2002)). La maîtrise de la taille des gouttelettes internes et externes permet également de limiter ou au moins de connaître ces différents phénomènes.

1.3.2 Vers la microémulsification

1.3.2.1 Procédés d'émulsification

Il existe de nombreux procédés permettant de former des émulsions. Le choix de la technique se fait suivant de nombreux paramètres : la taille des gouttes souhaitée, la viscosité des phases, la fraction volumique des phases, la température d'émulsification et l'ordre d'introduction des différents composants...

Une première distinction peut se faire entre les procédés mécaniques et les procédés physico-chimiques. Se trouvent dans cette dernière catégorie l'inversion de phase catastrophique par modification de la fraction de phase dispersée, la dissolution/précipitation ou encore l'inversion de phase par modification de la température. Ces techniques ne seront pas abordées ici, les mécanismes de formation des gouttelettes mis en jeu étant totalement différents des techniques qui nous intéressent ici.

Les procédés mécaniques sont eux constitués d'une part de systèmes cisaillant (haut-cisaillant, mélangeurs en ligne rotor-stator, moulins colloïdaux...) et d'autre part de systèmes mettant en jeu la cavitation (ultrasons, homogénéiseurs haute pression...). Il est également possible de générer des émulsions dans des mélangeurs statiques, notamment pour une pré-émulsification, mettant en jeu une dissipation d'énergie par perte de charge. Souvent, il est nécessaire de procéder à une émulsification en deux étapes : une préémulsion est tout d'abord formée, avec des gouttelettes relativement grosses (une centaine de micromètres). Cette étape peut se faire généralement avec des disperseurs mobiles de type turbine Rushton (fort cisaillement et débit de pompage élevé). Ensuite, la taille des gouttelettes est diminuée lors d'une étape dite d'homogénéisation à l'aide d'un des procédés décrits ci-avant (Poux et Canselier (2004)).

Pour casser les gouttelettes, les dispositifs rotor-stator tels que des Ultra-Turrax font intervenir des mécanismes visqueux et la turbulence. Les moulins colloïdaux lisses les créent par mécanismes visqueux. Les moulins dentés font également intervenir la turbulence. Dans ces systèmes, les fluides sont soumis à d'importantes vitesses de cisaillement locales. Ces forces de cisaillement provoquent la rupture des gouttelettes. Dans les homogénéiseurs haute pression, la préémulsion passe à travers une restriction avant de subir une détente. S'en suit alors de la cavitation lorsque la pression de vapeur saturante du fluide est atteinte. Des microbulles implosent alors, participant à l'éclatement des gouttelettes. Différents mécanismes de rupture des gouttelettes interviennent, et pas seulement la cavitation, qui reste minoritaire : forces inertielles, turbulence ou encore écoulement extensionnel dans la restriction (Schultz *et al.* (2004)). L'autre procédé faisant intervenir la cavitation est l'émulsification par ultrasons. Il est surtout utilisé à l'échelle du laboratoire. La rupture des gouttelettes se fait alors par cavitation acoustique. Des microbulles se forment et implosent, libérant des ondes de choc. Les perturbations et le mélange engendré participent à la rupture, de même que les instabilités interfaciales (Canselier *et al.* (2002)).

Différentes considérations sont à prendre en compte lors du choix de la technique. L'homogénéiseur haute-pression semble ainsi le plus efficace, dissipant une grande quantité d'énergie dans le temps le plus court possible. Cette technique ne s'accommode cependant pas bien des émulsions à forte fraction volumique ou des phases dispersées de forte viscosité. De même, les ultrasons semblent être particulièrement efficaces en termes de taille moyenne de gouttelettes, mais la dispersion de taille est relativement large et la technique en elle-même est coûteuse et plus adaptée pour de petits volumes (Walstra et Smulders (1998)).

La formation de gouttelettes peut également se faire à partir de micropores ; comme c'est le cas pour les procédés à membrane, mais alors avec ou sans étape de préémulsification (Joscelyne et Trägårdh (2000)). La principale différence réside dans les faibles conditions de cisaillement qui sont appliquées, contrairement aux procédés mécaniques présentés ci-avant. Le détachement résulte dans ce cas de l'équilibre entre les forces qui conduisent au détachement - la force de traînée exercée par la phase continue sur la future gouttelette, la poussée de la phase continue - et celles qui tendent à s'y opposer - la tension interfaciale. Les paramètres jouant un rôle dans la formation des gouttelettes diffèrent également des techniques précédentes, la configuration générale du système étant totalement différente. Ainsi, les pores (tailles, distribution) et les propriétés de la membrane (hydrophobicité), la vitesse de la phase continue et la pression transmembranaire entrent en compte. Toutefois, le tensioactif (quantité, nature...) joue également un rôle,

comme pour les autres techniques. Cette technique est celle qui se rapproche le plus de la microfluidique. Van Der Graaf *et al.* (2005) ont étudié la formation de gouttelettes à une jonction T pour mieux appréhender la formation des gouttelettes en émulsification membranaire. Ils ont alors considéré une jonction T dans des canaux rectangulaires comme un système modèle quasi-bidimensionnel pour l'émulsification membranaire à courant croisée. Sugiura *et al.* (2001) présentent quant à eux l'émulsification en « terrasse », où les gouttelettes se forment à la sortie de rangées de canaux apportant la phase dispersée dans la phase continue. Le mécanisme principal de formation de gouttelettes dans cette configuration est le détachement dû à la tension interfaciale.

Les caractéristiques principales des différents procédés (mécanisme de rupture des gouttelettes, puissance dissipée...) permettent d'aboutir à des émulsions de tailles différentes (figure 1.9), mais aussi de dispersions de tailles différentes.

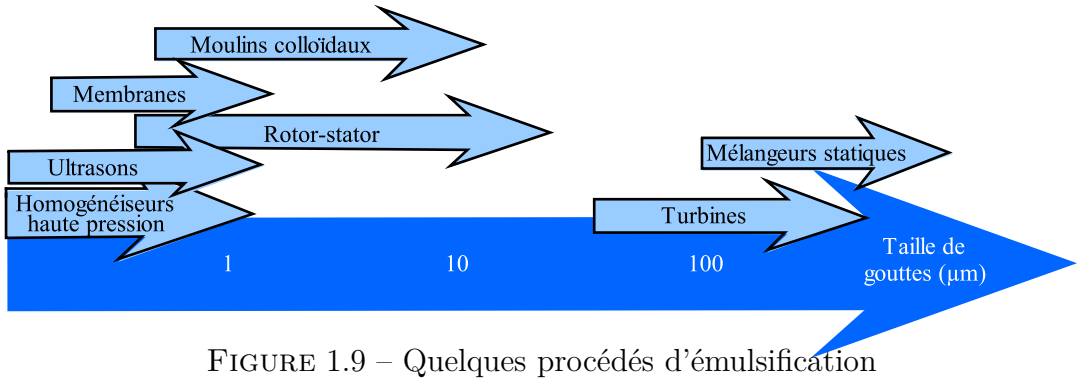


FIGURE 1.9 – Quelques procédés d'émulsification

1.3.2.2 Energie dissipée

Comme nous venons de la voir, les procédés d'émulsification sont principalement caractérisés par l'énergie dissipée dans le système (tableau 1.2). En particulier, Karbstein et Schubert (1995) ont proposé l'expression suivante donnant l'évolution de la taille moyenne des gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée pour les procédés d'émulsification continue (temps de séjour des gouttelettes dans la zone de dispersion de l'ordre de la dizaine à la centaine de ms) :

$$d_{32} \propto (E_v)^{-b} \tag{1.9}$$

Avec d_{32} le diamètre de Sauter de la distribution granulométrique des gouttelettes,
E_v l'énergie dissipée,
b une constante.

En particulier, en général $0,35 < b < 1$, sauf pour l'émulsification membranaire pour laquelle b dépasse 1. Si la turbulence joue un rôle primordial dans la formation des gouttelettes b est proche de 0,35. Par contre, il va tendre vers 1 pour des mécanismes de cisaillement laminaire et des écoulements élongationnels (Schubert *et al.* (2003)).

Toutefois, il est nécessaire de synchroniser la dynamique du procédé et celle de la migration du tensioactif. Si il y a décalage, les gouttelettes générées ne sont pas stabilisées.

Système	$d_{gouttelettes}$ (µm)	E_v (J.m^{-3})
Rotor-stator	≈ 10	$10^5 - 10^8$
Moulin colloïdal	< 10	$10^3 - 10^5$
Haute pression	< 1	$10^6 - 10^8$
Membrane	< 10	$< 10^3 - 10^6$

TABLE 1.2 – Énergie dissipée dans les systèmes d'émulsification (Schubert *et al.* (2003))

1.3.2.3 Emulsification en micromélangeurs

Comme nous l'avons vu à la partie 1.2.4.1, il est possible de former des gouttelettes dans des systèmes simples de microcanaux. L'application à l'émulsification y apparaît comme directe. De plus, l'utilisation de microsystèmes plus complexes, et de micromélangeurs en particulier, permet également de former des émulsions. Les possibilités offertes tant au niveau de l'émulsification simple que multiple mettent l'accent sur les enjeux que de tels micromélangeurs représentent. Il existe des micromélangeurs passifs, pour lesquels seule l'énergie nécessaire à l'écoulement des fluides est apportée, et les micromélangeurs actifs, qui font eux intervenir un apport d'énergie supplémentaire, tel que l'énergie électrique, magnétique ou acoustique (Nguyen et Wu (2005)). Nous ne nous intéresserons ici qu'à des systèmes passifs.

Outre les systèmes simples à lamination parallèle présentés dans la partie 1.2, les micromélangeurs interdigitaux représentent un bon exemple de microréacteurs plus complexes adaptés à la dispersion liquide-liquide. Pennemann *et al.* (2005) présentent ainsi des micromélangeurs qui génèrent des écoulements parallèles d'un fluide dans une phase continue par l'intermédiaire d'un arrangement de canaux de 25×30 µm. Des gouttelettes pouvant atteindre une dizaine de micromètres se forment alors par instabilités de Rayleigh Plateau.

Löb *et al.* (2006) ont ainsi présenté les paramètres opératoires de micromélangeurs industriels - paramètres géométriques des mélangeurs, conditions de fonctionnement tels que débit total des fluides, fonctionnement à co- ou contre-courant, etc. . .- permettant de contrôler la taille et la distribution de taille des gouttelettes (figure 1.10).

Même si la formation d'émulsions peut paraître limitée du fait qu'une gamme de taille de gouttelettes relativement restreinte puisse être formée pour un orifice, une flexibilité peut être apportée pour ajuster cette taille. Il est effectivement possible de casser des gouttelettes formées en microcanaux pour ajuster précisément leur taille à une contrainte du cahier des charges. Link *et al.* (2004) ont étudié la rupture de gouttelettes à une jonction T. Une succession de ruptures en cascade dans une jonction T permet d'obtenir des gouttelettes ayant un rayon de l'ordre de la largeur du canal sans augmenter la polydispersité. Si le nombre de jonctions nécessaires pour atteindre la taille souhaitée est trop important (microcircuit trop long d'où une augmentation trop importante des pertes de charge), il est aussi possible de casser des gouttelettes en plaçant un obstacle dans le microcanal. Che *et al.* (2011) ont observé la rupture d'une gouttelette mère en plusieurs gouttelettes filles dans une jonction flow-focusing. Il est ainsi possible de contrôler la taille des gouttelettes obtenues en jouant sur le débit de la phase continue et sur la taille des gouttelettes de départ.

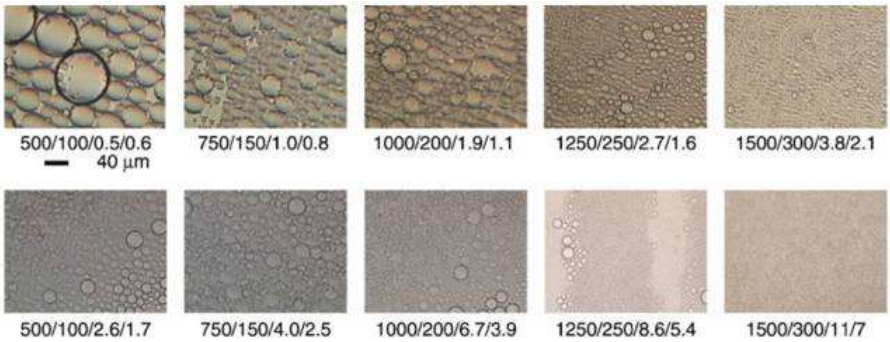


FIGURE 1.10 – Emulsions formées dans les micromélangeurs Standard Slit Interdigital Micromixer de 60 µm (images supérieures : multi-canal ; images inférieures : 3 canaux) pour différents débits (en ml/h) eau/n-heptane et pertes de charge (bar) eau/n-heptane (Löb *et al.* (2006))

À une échelle assez différente de la fabrication industrielle, Tromeur *et al.* (2003) ont développé un système de micromélangeur intégré au bouchon d'un flacon pour créer une émulsion juste avant son utilisation. Un réseau de microcanaux en Y permet le mélange des 2 phases et la production de l'émulsion. Le problème de la stabilisation des émulsions est alors totalement différent, celle-ci ne devant être stable que quelques minutes au maximum.

La microémulsification offre également de grandes possibilités pour la fabrication d'émulsions multiples, et en particulier d'émulsions doubles : une succession de jonctions permet l'encapsulation successive contrôlée de gouttelettes (figure 1.11).

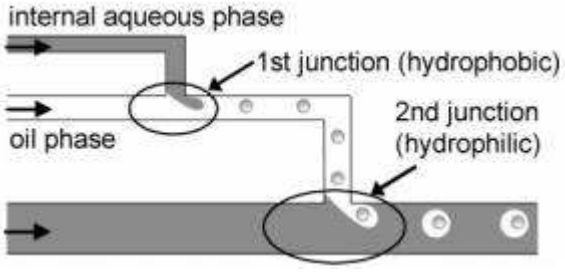


FIGURE 1.11 – Principe de la double émulsification dans deux jonctions T successives (Okushima *et al.* (2004))

Le contrôle des émulsions doubles reste avec les procédés classiques assez complexe à obtenir et difficilement maîtrisable. L'excellent contrôle en termes de taille de gouttelettes et de polydispersité donné par l'émulsification en microsystèmes ouvre en effet des perspectives très intéressantes : contrôle de microencapsulation, maîtrise de la taille des gouttelettes internes et externes... Par exemple, il est ainsi possible de contrôler parfai-

tement le nombre de gouttelettes encapsulées en émulsion double (Lao *et al.* (2009)) ou même multiple (figure 1.12). Abate *et al.* (2011) ont même créé des émulsions mettant en jeu des fluides viscoélastiques, difficiles à contrôler en temps normal dans ces systèmes, en maîtrisant les instabilités lors de la formation d'émulsions multiples dans des jonctions flow-focusing successives.

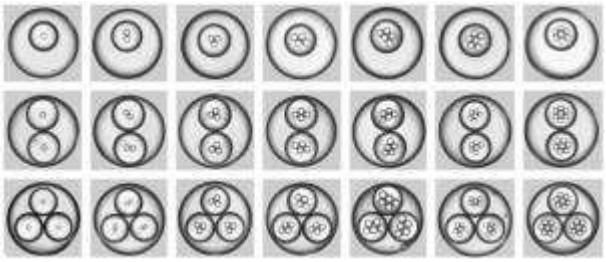


FIGURE 1.12 – Émulsions triples réalisées dans des systèmes co-écoulements successifs (Chu *et al.* (2007))

La flexibilité possible des systèmes microfluidiques peut permettre de créer des systèmes complexes et maîtrisés. Les mécanismes de formation des gouttelettes sont toutefois différents de ceux observés dans les procédés habituels d'émulsification et nécessitent des connaissances approfondies.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente tout d'abord les différents fluides qui ont été utilisés pour former des émulsions, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que les techniques de mesure associées. Dans un second temps, les microsystèmes étudiés et leur fabrication sont présentés et enfin, les techniques de visualisation des écoulements en microsystèmes et de caractérisation des écoulements et des émulsions formées.

2.1 Fluides utilisés et leur caractérisation

Différents fluides ont été utilisés pour constituer les phases organiques et les phases aqueuses des émulsions qui ont été formées. De plus, des fluides possédant des comportements rhéologiques différents ont été étudiés (newtoniens et non-newtonien viscoélastiques en particulier). Leurs propriétés (densité, tension de surface, viscosité et comportement rhéologique) sont présentées dans cette première partie.

2.1.1 Tension de surface, tension interfaciale et angles de contact

2.1.1.1 Stabilité des interfaces

La présence d'une interface entre deux phases représente une zone de déséquilibre à l'intérieur de ces phases. En effet, au voisinage d'une interface, les forces d'interaction moléculaires s'exerçant sur les molécules ne donnent pas une résultante nulle assurant un équilibre d'interactions comme au sein du liquide. L'énergie appelée énergie superficielle permet au système de retrouver son équilibre. La tension superficielle ou tension interfaciale σ représente encore le travail à fournir à un système pour former une interface d'une aire dA. D'un point de vue thermodynamique et avec pour système une interface entre deux phases :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{P,T,n_j} \tag{2.1}$$

Avec G l'enthalpie libre du système.

Dans le cas d'une interface air/liquide, on parle de tension superficielle, sinon de tension interfaciale. La tension de surface tend à amener le système vers un minimum d'énergie de surface en minimisant l'aire de l'interface.

2.1.1.2 Mesure de la tension interfaciale

Les principales méthodes de mesure de la tension interfaciale sont basées sur la loi de Laplace qui décrit le gradient de pression de part et d'autre d'une interface en fonction des rayons de courbure de cette interface :

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{2.2}$$

Avec R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux au point considéré (figure 2.1),
Δp la différence de pression nécessaire au maintien de la courbure de l'interface.

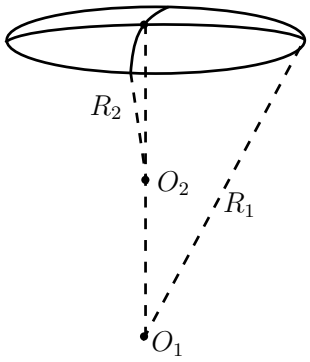


FIGURE 2.1 – Rayons de courbures sur une interface

Couplée à l'équation fondamentale de l'hydrostatique $\vec{\nabla} p - \rho \vec{g} = 0$, elle permet de décrire le profil d'un ménisque.

La technique de mesure de tension interfaciale utilisée ici est une méthode optique observant des ménisques symétriques. Le tensiomètre est un modèle ITC TECLIS muni du logiciel Windrop. Une gouttelette de liquide L_1 (ou une bulle dans le cas de la mesure de la tension superficielle) est formée à l'extrémité de l'aiguille d'une seringue dans un liquide L_2. La gouttelette peut être pendante (aiguille droite) ou montante (aiguille recourbée à 180 °) en fonction de la densité et de l'opacité des fluides. Une source lumineuse éclaire la gouttelette dont le profil est détecté à l'aide d'une caméra CCD qui enregistre 25 images par seconde (640×512 pixels). La tension interfaciale est alors déterminée par essai/erreur en comparant ce profil avec un profil calculé à partir de l'équation de Young-Laplace et du bilan de forces s'exerçant sur la gouttelette. Cette méthode est particulièrement précise mais nécessite un dispositif optique performant pour limiter les sources d'erreurs.

Différentes aiguilles d'injection du fluide sont à disposition : aiguille inox de 0,6 mm de diamètre, aiguille recouverte de téflon de 0,6 mm de diamètre et aiguille inox de 1 mm de diamètre. Une étude préliminaire sur la mesure de la tension superficielle de solutions de dodécyl sulfate de sodium dans l'eau distillée a été réalisée afin de choisir l'aiguille la plus appropriée pour les mesures à effectuer afin de caractériser les interfaces. Cette étude nous a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- avec des aiguilles inox, il est nécessaire d'utiliser les volumes de bulles les plus importants possibles afin de limiter l'étalement des mesures de tension de surface, alors que pour des aiguilles téflonées, la mesure est stable quel que soit le volume de la bulle formée à l'extrémité de l'aiguille,
- un diamètre d'aiguille plus petit permet d'obtenir des variations de tension de surface moins importantes au cours d'une mesure.

Les mesures de tension de surface réalisées pour caractériser les fluides utilisés au cours de ce travail ont ainsi été faites avec l'aiguille téflonée de 0,6 mm de diamètre afin de limiter au maximum les variations au cours d'une mesure et entre différentes mesures.

2.1.1.3 Tensioactifs

Comme nous l'avons vu, les tensioactifs sont des composés ayant tendance à se placer préférentiellement aux interfaces entre des phases immiscibles entre elles (huileuse et aqueuse par exemple) en raison de leur nature amphiphile. Ils sont ainsi à l'origine d'un abaissement de la tension interfaciale. L'évolution caractéristique de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif est représentée sur la figure 2.2.

La concentration micellaire critique (CMC) est une valeur remarquable : elle correspond à la concentration en tensioactifs au-delà de laquelle la tension superficielle ne varie que faiblement avec une augmentation de cette concentration, les tensioactifs ayant saturé l'interface. En dessous de la CMC, les tensioactifs se placent tout d'abord aux interfaces. Au delà de la CMC la solubilité du tensioactif en solution est dépassée. En solution aqueuse, les molécules de tensioactif vont s'arranger pour former une micelle : les queues hydrophobes regroupées au centre et les têtes hydrophiles tournées vers la solution extérieure. Dans une huile, l'arrangement des molécules sera inversé pour former une micelle à cœur hydrophile. Ces micelles jouent un rôle important pour l'émulsification : elles constituent des réservoirs de tensioactif. Celui-ci pourra ainsi se placer aux interfaces lors de la formation de gouttelettes. Plus la chaîne hydrophobe est grande, plus le nombre de molécules de tensioactif par micelle augmente. Généralement, il y a une centaine de molécules de tensioactif par micelle.

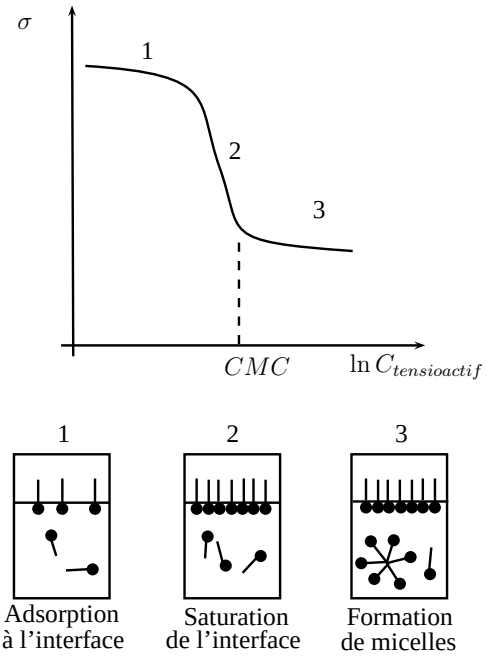


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface avec la concentration en tensioactif

2.1.2 Rhéologie

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière. En particulier, la rhéologie étudie les propriétés telles que la viscosité ou l'élasticité de fluides complexes sous l'effet de contraintes et de déformations. Un écoulement peut être vu, à l'échelle d'un volume élémentaire, comme un glissement entre des couches de fluides superposées les unes sur les autres. Une force tangentielle F est ainsi appliquée sur le volume (figure 2.3).

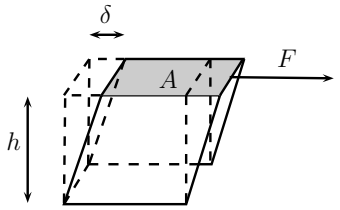


FIGURE 2.3 – Rhéologie : volume élémentaire

La contrainte de cisaillement est définie selon :

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{2.3}$$

et la déformation est définie dans le cas d'un cisaillement simple selon :

$$\gamma = \frac{\delta}{h} \tag{2.4}$$

La viscosité est définie comme le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de déformation :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{2.5}$$

Dans le cas le plus simple d'un fluide newtonien également appelé « parfaitement visqueux », la viscosité ne varie pas avec la vitesse de cisaillement et le temps. De nombreux fluides ont des comportements rhéologiques plus complexes, comme les fluides rhéofluidifiant, rhéoépaississant ou encore les fluides à seuil - dits de Bingham (figure 2.4).

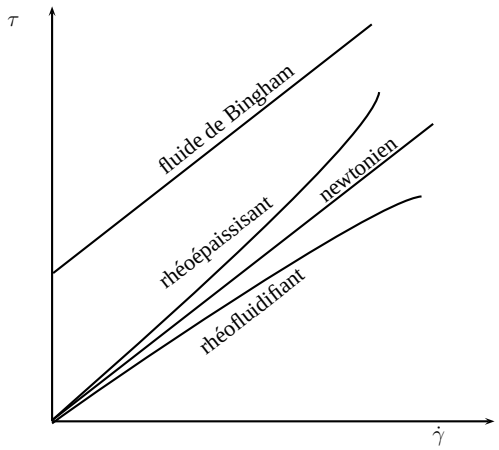


FIGURE 2.4 – Comportements rhéologiques

Les fluides non-newtoniens utilisés dans cette étude sont des fluides viscoélastiques à caractère rhéofluidifiant. La rhéofluidification se traduit par une diminution de la viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Il existe différentes lois permettant de décrire ce comportement suivant l'étendue de la gamme de gradient de cisaillement considéré (figure 2.5).

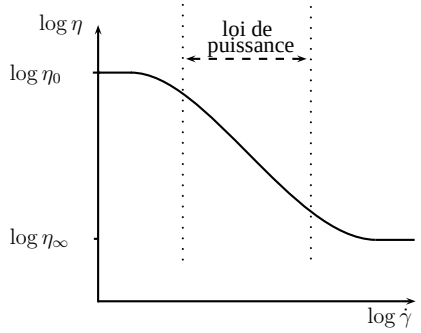


FIGURE 2.5 – Courbe d'écoulement d'un fluide rhéofluidifiant

La loi de puissance est la modélisation la plus simple, décrivant la diminution de la viscosité avec le gradient de cisaillement :

$$\mu = K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{2.6}$$

Le modèle de Carreau permet de décrire toute la gamme de vitesse de cisaillements, en faisant intervenir la viscosité à faible vitesse de cisaillement et la viscosité à forte vitesse de cisaillement :

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \left(1 + (\lambda\dot{\gamma})^2\right)^{\frac{n-1}{2}} \tag{2.7}$$

En plus de la contrainte dans le sens de l'écoulement, il est possible d'observer une contrainte perpendiculaire à l'écoulement. Ces contraintes normales, observables chez certains fluides non-newtoniens, se manifestent en particulier par des phénomènes tels que l'effet Weissenberg (remontée du fluide le long d'un axe d'agitation) ou encore l'effet Barus (gonflement du fluide en sortie de buse). La première différence des contraintes normales peut en particulier être modélisée suivant :

$$N_1 = m' \left|\tau\right|^{n'} \tag{2.8}$$

Les fluides viscoélastiques peuvent également être caractérisés en régime oscillatoire. Les pertes visqueuses provoquent un déphasage de la réponse du fluide à une déformation sinusoïdale imposée, traduisant la part visqueuse et la part élastique du fluide. Le module de cisaillement complexe G^* s'écrit suivant les 2 parts :

$$G^* = \underbrace{G'}_{\text{élastique}} + i \underbrace{G''}_{\text{visqueux}} \tag{2.9}$$

Lorsque $G'' > G'$, le comportement visqueux du fluide domine. En augmentant la fréquence des oscillations, G' augmente plus rapidement que G'' et le comportement élastique domine pour s'approcher d'un solide.

2.1.2.1 Viscosimétrie capillaire

Les fluides newtoniens sont caractérisés par une viscosité constante quelle que soit la vitesse de cisaillement imposée. La viscosimétrie capillaire est une technique permettant de mesurer cette viscosité avec une grande précision. Celle-ci dépend en effet du temps d'écoulement du fluide dans un capillaire ; en régime laminaire, la loi de Hagen-Poiseuille donne :

$$t_{écoulement} = \frac{8\mu l V}{\pi r^4 \Delta P} \tag{2.10}$$

Avec l la longueur du capillaire,
r le rayon du capillaire,
V le volume de solution écoulé,
ΔP la perte de charge à travers le tube.
Ou encore,

$$\mu = K \rho t_{écoulement} \tag{2.11}$$

Avec K une constante propre au capillaire exprimée en $\mathrm{mm^2.s^{-1}}$.

Les mesures des temps d'écoulements ont été faites avec un viscosimètre automatique AVS310 Schott Geräte muni d'un viscosimètre de type Ubbelohde. Trois mesures successives sont effectuées pour obtenir une viscosité moyenne. Le choix du capillaire a été fait en fonction de la gamme de viscosité visée.

Les densités nécessaires à la détermination de la viscosité ont été mesurées avec des densimètres (LABOSI, Fischer Scientific).

Le comportement des fluides non-newtonien, plus complexe, a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre.

2.1.2.2 Rhéomètre

Le rhéomètre utilisé pour effectuer les mesures de rhéologie est un ARG2 TA Instruments. En fonction des mesures à effectuer et des paramètres à déterminer, différentes géométries ont été utilisées :

- double couette : mesures de viscosité, il est adapté pour les solutions assez peu visqueuses ;
- cône-plan : mesures de viscosité et des forces normales, mais peu adapté aux systèmes peu visqueux ;
- ruban hélicoïdal : mesures de viscosité des émulsions, il limite les risques de casser l'émulsion au cours de la mesure et une séparation entre les phases.

Cependant, même si la géométrie double-couette est utilisée pour les solutions peu visqueuses, une limite supérieure de cisaillement est imposée par la géométrie même, lorsque la viscosité est inférieure à 10 mPa.s. Un artefact de mesure peut en effet être observé pour des vitesses de cisaillement supérieure à 100 $\mathrm{s^{-1}}$: la viscosité semble alors augmenter, selon la mesure. Or, ce n'est absolument pas le cas. Des instabilités de type Taylor-Couette sont à l'origine de cette erreur et les mesures à de tels cisaillements ne sont pas considérées. La limite de la vitesse de cisaillement peut être déterminée à partir du nombre de Taylor critique (Guyon *et al.* (2001)) :

$$Ta_c = \frac{\Omega^2 a^3 r}{\nu^2} = 1712 \tag{2.12}$$

Avec Ω la vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur,
r le rayon du cylindre interne,
a l'intervalle entre les cylindres co-axiaux,
ν la viscosité cinématique du fluide.

La température de mesure est régulée à 20°C sauf indication contraire par utilisation d'une cellule à effet Peltier.

Toutes les mesures ont été effectuées en balayant des faibles cisaillements vers les forts cisaillements puis inversement afin de s'assurer de la non-dégradation des échantillons lors de la mesure et de l'absence de comportement thixotrope.

2.1.3 Propriétés des fluides

2.1.3.1 Fluides newtoniens

Les fluides newtoniens ont été caractérisés en termes de masse volumique, viscosité et tension de surface.

Les principales phases aqueuses sont constituées d'eau distillée. La viscosité newtonienne a été augmentée en ajoutant du glycérol (Rectapur Prolabo, France) ou de l'Emkarox HV45, un copolymère de polyalkylène glycol. Les propriétés de ces solutions sont présentées dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Fluide	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (20°C) (mPa.s)	Tension de surface ($mN.m^{-1}$)
Eau distillée	998	1	72
Glycérol 15%	1030	1,2	-
Glycérol 25%	1063	2,7	51,1
Glycérol 50%	1125	5,5	-
Glycérol 75%	1188	31,4	-
Glycérol 95%	1248	359	-

TABLE 2.1 – Propriétés des solutions aqueuses de glycérol

Les huiles utilisées pour les études en jonction flow-focusing et jonction T sont des huiles de silicone (DowCorning) notées HS5 et HS10, et une huile minérale HM (Catno, Sigma-Aldrich). Elles possèdent des propriétés newtoniennes. Le tableau 2.3 présente les propriétés de ces huiles.

2.1.3.2 Fluides non-newtoniens

Les fluides non-newtoniens sont des solutions aqueuses de polyacrylamide PAAm (AN913SH, SNF Floerger, France) et de carboxyméthylcellulose moyenne et haute viscosité, notées respectivement CMCmv et CMChv (Fluka, Biochemika).

La figure 2.6 présente les courbes d'écoulement des solutions de polyacrylamide. Plus la concentration en PAAm est élevée, plus la viscosité de la solution est importante. Les coefficients des lois de puissance (équation 2.6) correspondantes sont rappelés dans le tableau 2.4. Le SDS est un tensioactif qui sera présenté dans la partie 2.1.3.3. En particulier,

Fluide	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (20°C) (mPa.s)
Emkarox d1007	1007	15
Emkarox d1019	1019	29
Emkarox d1020	1020	38
Emkarox d1046	1046	210
Emkarox d1060	1060	1200
Emkarox d1067	1067	1160
Emkarox d1082	1082	3300

TABLE 2.2 – Propriétés des solutions aqueuses d'Emkarox

Fluide	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (20°C) (mPa.s)	Tension de surface ($mN.m^{-1}$)
HS5	913	5	18,4
HS10	936	9,5	19,2
HM	838	28	27,5

TABLE 2.3 – Propriétés des huiles de silicone (HS) et minérale (HM)

la présence de tensioactif SDS dans les solutions provoque une chute importante des viscosités et des comportements rhéofluidifiants de ces solutions. Plus de détails concernant cet effet sont présentés dans l'annexe A.2. Les coefficients de la première différence des contraintes normales (équation 2.8) sont donnés dans le tableau 2.5. Les courbes correspondantes sont présentées dans l'annexe A.1.1. Le module viscoélastique des solutions est présenté dans l'annexe A.1.2.

Les courbes d'écoulement des solutions de CMCmv et de CMChv sont présentées sur la figure 2.7. A faible concentration, la carboxyméthylcellulose se comporte plus comme un viscosifiant (dans des gammes de cisaillement raisonnables) et introduit un comportement rhéofluidifiant à plus forte concentration. La viscosité des solutions suit alors une loi de Cross, dont les paramètres sont donnés dans le tableau 2.6 :

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{1/2}}\right)^c} \tag{2.13}$$

2.1.3.3 Tensioactifs

Formules chimiques Différents tensioactifs ont été utilisés, suivant leurs propriétés (hydro- ou liposoluble). De manière générale, ils sont constitués d'une chaîne carbonée plus ou moins longue hydrophobe et d'une tête polaire hydrophile. Les formules chimiques de ces tensioactifs sont présentées dans le tableau 2.7.

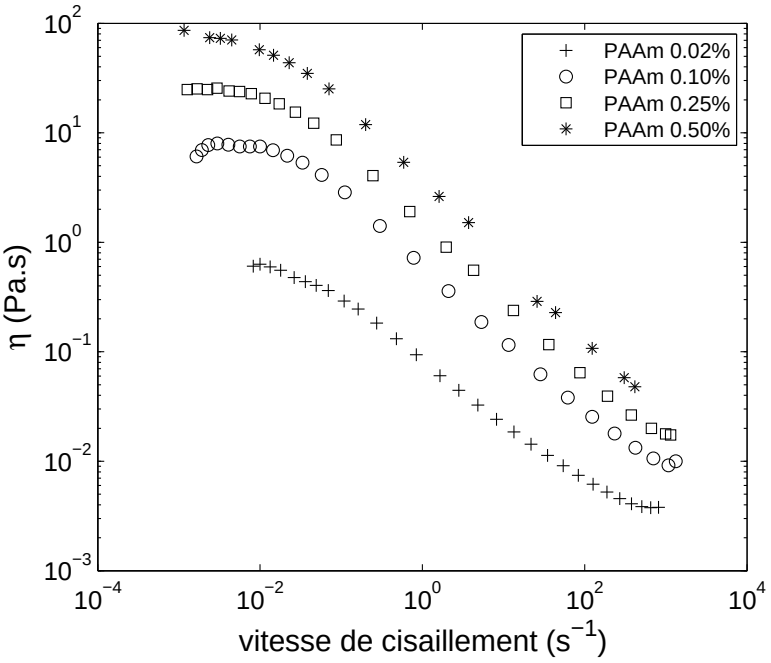


FIGURE 2.6 – Courbes d'écoulement des solutions de polyacrylamide

Fluide	Masse volumique (kg.m^{-3})	Tension de surface (mN.m^{-1})	Coefficient de consistance (Pa.s^n)	Indice d'écoulement
PAAm 0,02%	998	68,6	0,083	0,46
PAAm 0,1%	998	65,2	0,61	0,35
PAAm 0,25%	998	61,0	1,49	0,31
PAAm 0,5%	1001	61,6	3,58	0,28
PAAm 0,005% + SDS 2%	998	-	0,002	0,99
PAAm 0,01% + SDS 2%	998	-	0,002	0,98
PAAm 0,02% + SDS 2%	998	-	0,004	0,92
PAAm 0,05% + SDS 2%	998	-	0,007	0,88
PAAm 0,1% + SDS 2%	998	-	0,033	0,73

TABLE 2.4 – Propriétés des solutions de polyacrylamide

Fluide	m' ($\mathrm{Pa}^{n'-1}$)	n' (-)
PAAm 0,1%	5,33	1,62
PAAm 0,25%	1,79	1,94
PAAm 0,5%	0,223	2,47

TABLE 2.5 – Coefficients des forces normales N_1 pour les solutions de PAAm

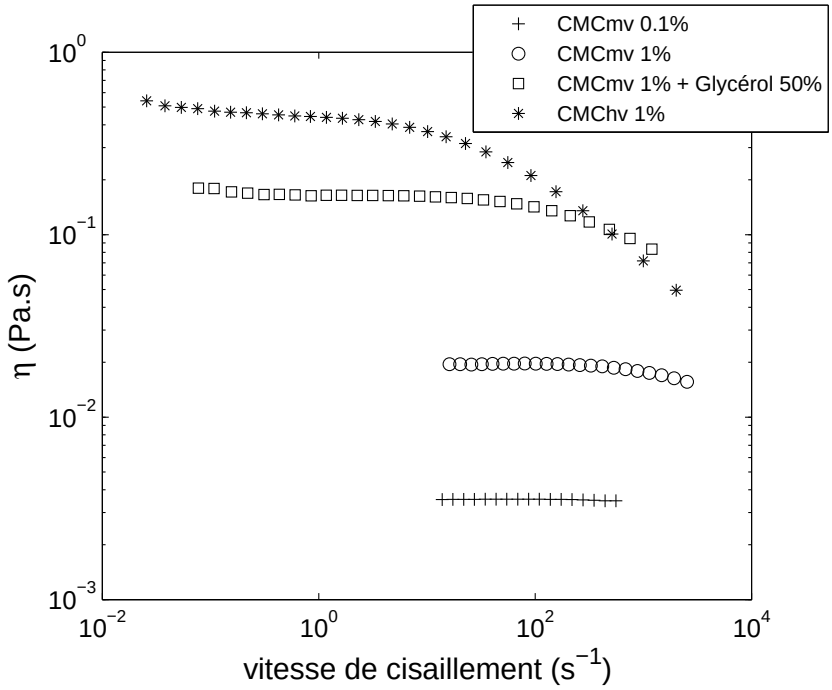


FIGURE 2.7 – Courbes d'écoulement de solutions de CMCmv et CMChv

Fluide	η_0 (Pa.s)	$\dot{\gamma}_{1/2}$ (s^{-1})	c
CMCmv 1% + Glycérol 50%	0,19	943	0,57
CMChv 1%	0,49	55	0,60

TABLE 2.6 – Coefficients du modèle de Cross décrivant la viscosité des solutions de carboxyméthylcellulose

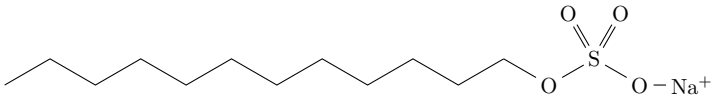
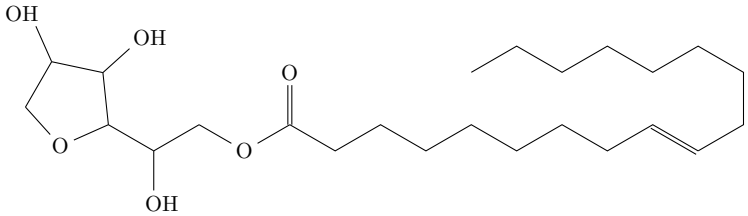
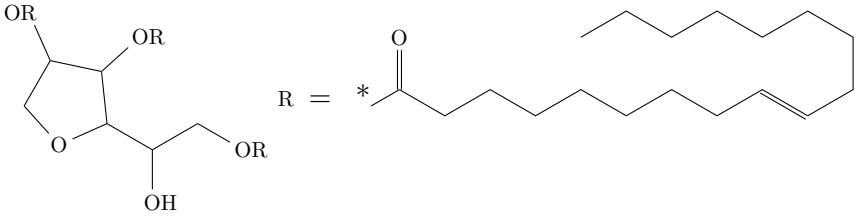
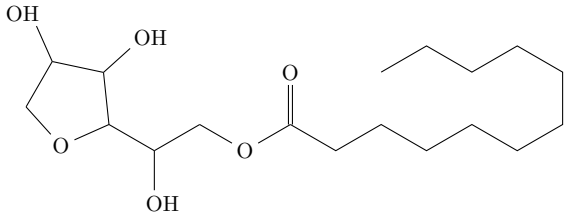
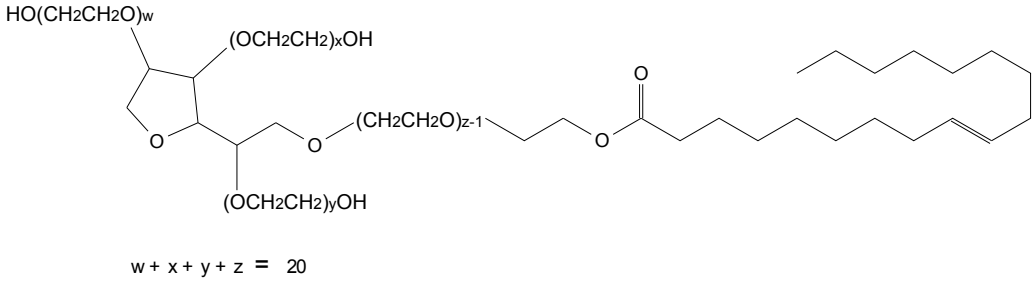
Nom courant	Formule	Masse molaire
SDS		288 g.mol^{-1}
Span 80		428 g.mol^{-1}
Span 85		957 g.mol^{-1}
Span 20		346 g.mol^{-1}
Tween 80		1320 g.mol^{-1}

TABLE 2.7 – Tensioactifs

Tension interfaciale Le tableau 2.8 présente les valeurs de tension interfaciale mesurée pour différentes configurations phase aqueuse / phase huileuse. D'une manière générale, la tension interfaciale est de l'ordre de la dizaine de $mN.m^{-1}$ sans tensioactif, du $mN.m^{-1}$ avec un tensioactif et inférieure à 1 $mN.m^{-1}$ en présence de deux tensioactifs (un dans chaque phase). Les valeurs de la tension interfaciale ont pu légèrement varier suivant la solution, la valeur donnée ci-dessous est indicative, la valeur prise pour les calculs étant la valeur exacte mesurée pour la solution.

Phase aqueuse	Phase huileuse	σ ($mN.m^{-1}$)
Eau	HS5	34
Eau + SDS 2%	HS5	10,0
Eau + SDS 2% + glycérol 25%	HS5	7,2
Eau + SDS 2% + emkarox 7,5%	HS5	8,4
Eau	HM + Span80 0,1%	4,3
Eau + SDS 2%	HM + Span80 0,1%	0,7
Eau	HS5 + Span85 1%	3,6
PAAm 0,005% + SDS 2%	HS5	9,7
PAAm 0,01% + SDS 2%	HS5	8,9
PAAm 0,02% + SDS 2%	HS5	8,6
PAAm 0,05% + SDS 2%	HS5	6,6
PAAm 0,1% + SDS 2%	HS5	5,7
PAAm 0,02%	HM + Span80 0,1%	4,2
PAAm 0,1%	HM + Span80 0,1%	3,9

TABLE 2.8 – Tension interfaciale

2.1.3.4 Formulations cosmétiques

Formule basique Une première formulation simple utilisant des huiles cosmétiques est constituée en poids de :

- 49% d'eau distillée
- 1% de Tween80 (mis en solution dans la phase aqueuse)
- 49% d'huile cosmétique (MC30 ou phytosqualane)
- 1% de Span20 (mis en solution dans la phase huileuse)

Les propriétés des 2 huiles sont présentées dans le tableau 2.9. La viscosité des huiles MC30 (Sophim) et phytosqualane (Sophim) a été déterminée (en mPa.s) dans une gamme de températures T variant entre 20 et 30°C :

MC30 : $\eta = -1,1T + 52,1$ (T en °C)

phytosqualane : $\eta = -1,8T + 81,5$ (T en °C)

Le MC30 est un polyisobutène hydrogéné. Ce composé est constitué d'une chaîne carbonée sur laquelle sont greffées des chaînes aliphatiques. Le phytosqualane est un perhydrosqualane d'origine végétale, obtenu à partir d'huile d'olive. Ces huiles sont utilisées couramment en cosmétique pour leurs propriétés de forte affinité avec la peau.

Fluide	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (20°C) (mPa.s)	Tension de surface ($mN.m^{-1}$)
MC30	821	31	26,4
Phytosqualane	819	47	27,8

TABLE 2.9 – Propriétés des huiles cosmétiques

Des essais ont été réalisés en modifiant la quantité de tensioactif dans les 2 phases. La tension interfaciale est présentée dans le tableau 2.10.

Concentration en tensioactif		Phase dispersée MC30 + Span20			
		0%wt	0,01%wt	0,1%wt	1%wt
Phase continue eau + Tween80	0%wt	30,0	18,9	7,8	1,8
	0,01%wt	10,1	7,7	3,1	1,2
	0,1%wt	8,4	6,1	3,4	1,5
	0,3%wt	6,9	4,7	2,2	1,6
	1%wt	4,7	4,5	2,3	0,6

TABLE 2.10 – Tension interfaciale pour la formule basique (en $mN.m^{-1}$)

Simplexes Un simplexe d'émulsion eau dans huile dont la formulation est présentée dans le tableau 2.11 a été testé sur les micromélangeurs. La tension interfaciale entre les deux phases est de 3,6 $mN.m^{-1}$.

Phase	Produit	% massique
organique	Huile de Parléam Xiameter PMX-0246 Abil EM 90 Isolan GI 34	43
aqueuse	Phenonip Sulfate de magnésium, 7 H_2O Eau déminéralisée	57

TABLE 2.11 – Formulation du simplexe d'émulsion eau dans huile

2.1.4 Granulométrie

Les émulsions formées en micromélangeurs industriels sont caractérisées par leur viscosité, la taille moyenne des gouttelettes et la polydispersité de la distribution granulométrique. Cette distribution a été déterminée à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser, dont le principe de fonctionnement est basé sur la théorie de la diffraction (voir annexe A.3). Le granulomètre par diffraction laser utilisé pour déterminer la taille de gouttelettes et la polydispersité de la distribution est un appareil Mastersizer 2000 de la société Malvern équipé d'un préparateur manuel d'échantillons par voie liquide de petits volumes Hydro 2000SM. Cet appareil permet la mesure de taille de particules de diamètre compris entre 0,02 µm et 2000 µm en voie humide. Cette technique est basée sur la diffraction de la lumière émise par un laser Hélium Néon.

Le logiciel de traitement des données du Mastersizer donne accès à différents paramètres caractéristiques de la distribution granulométrique, dont différents diamètres présentés dans le tableau 2.12. En effet, un seul diamètre moyen ne représente qu'une faible partie de l'information ; la distribution peut être caractérisée par l'étalement des tailles des gouttelettes autour de la valeur moyenne. Dans le cas de gouttelettes, la question de la sphéricité des particules ne se pose pas, la déformation possible lors de la mesure des gouttelettes n'étant que mineure.

Diamètre	Valeur
d_{10}	en dessous de laquelle se trouve 10% de la distribution
d_{50}	en dessous de laquelle se trouve 50% de la distribution
d_{90}	en dessous de laquelle se trouve 90% de la distribution
d_{32}	moyenne en volume et en surface (de Sauter)
d_{43}	moyenne en volume ou en masse

TABLE 2.12 – Diamètres

Le *span*, qui décrit l'étalement de la distribution est calculé comme suit :

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \tag{2.14}$$

Le dernier paramètre fourni est le coefficient d'asymétrie de la distribution. Plus ce coefficient est proche de 0, plus la distribution est symétrique autour de la moyenne (gaussienne).

Lors de la mesure, un blanc est tout d'abord effectué avec la phase continue, puis un échantillon de l'émulsion est alors ajouté. La mesure est ensuite lancée et répétée successivement trois fois.

2.2 Microsystèmes

Deux principaux types de microsystèmes ont été utilisés : des microsystèmes transparents et des systèmes opaques. Les systèmes transparents ont été utilisés pour observer des phénomènes élémentaires et comprendre les bases des écoulements et de la formation

des gouttelettes dans les systèmes microfluidiques. Les systèmes opaques de types industriels se comportent en effet comme des boîtes noires, sans une compréhension totale des phénomènes qui peuvent s'y dérouler malgré des simulations numériques éventuelles.

2.2.1 Microsystèmes transparents

Les microsystèmes transparents utilisés au cours de cette thèse sont de deux types de matériaux, chacun correspondant à une technique de fabrication particulière :

– microsystèmes en polyméthacrylate de méthyle (PMMA),
– microsystèmes en verre.

Des géométries de type flow-focusing, jonction T ainsi qu'un canal muni d'une cavité dans sa paroi ont été utilisés. L'alimentation en fluide de ces systèmes transparents se fait avec des pompes seringues (Harvard Apparatus, PHD 2000 Infusion, USA). La connectique est assurée par des tuyaux flexibles. Les mesures ont été faites à température ambiante et une attente minimale de 3 min a été accordée pour atteindre l'équilibre après un changement de conditions opératoires telles que le débit.

2.2.1.1 Microsystèmes en PMMA

Les microsystèmes en PMMA ont été fabriqués par fraisage de précision par l'atelier du LRGP dans une plaque de polyméthacrylate de méthyle, assemblée avec une seconde plaque de PMMA plane. Des systèmes très transparents sont ainsi obtenus, avec cependant des sections de canaux de forme rectangulaire uniquement. La fabrication de ces microsystèmes est cependant limitée à des tailles de canaux dont la largeur est supérieure ou égale à 300 µm. Les différents microsystèmes en PMMA qui ont été utilisés sont de section carrée et leurs caractéristiques géométriques sont présentées dans le tableau 2.13.

Géométrie	Nom	Largeur×Hauteur (µm)	Utilisation
Flow-focusing	FF800	800 × 800	Chapitre 4
	FF400	400 × 400	Chapitre 4
	FF300	300 × 300	Chapitre 4
Jonction T	T300	300 × 300	Section 5.1
Cavité	C800	800 × 800	Chapitre 3
	C400	400 × 400	Chapitre 3
	C300	300 × 300	Chapitre 3

TABLE 2.13 – Microsystèmes en PMMA

2.2.1.2 Microsystèmes en verre

Deux microsystèmes en verre ont été utilisés au cours de cette étude. Leurs tailles caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.14. D'une part, la jonction flow-focusing en verre/silicium (figure 2.8) a été fabriquée par gravure ionique réactive profonde (DRIE,

deep reactive ion etching) et fournie par Thomas Mason (California Nanosystems Institute, UCLA).

La jonction T, fournie par Tianjin University (China), a été fabriquée à partir d'une plaque de verre recouverte de chrome et d'un revêtement photosensible. Après transfert du masque des canaux par photolithographie, ceux-ci ont été gravés dans la plaque par gravure réactive humide avant collage sur une seconde plaque en verre.

Géométrie	Nom	Largeur×Hauteur (µm)	Utilisation
Flow-focusing	FF250	250 × 250	Chapitre 4
Jonction T	T120	120 × 40	Chapitre 5

TABLE 2.14 – Microsystèmes en verre

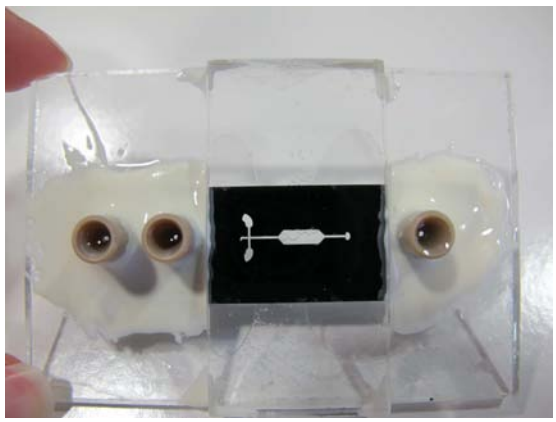


FIGURE 2.8 – Jonction flow-focusing 250 µm

2.2.2 Systèmes opaques

2.2.2.1 Caterpillar

Le micromélangeur Caterpillar (CPMM) de IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz GmBH, Allemagne) est un mélangeur statique de type split-recombine (figure 2.9). Ce type de micromélangeur suppose en théorie que le flux qui s'écoule est divisé en deux flux à chaque élément de mélange, qui seront réunis avant l'élément suivant. L'écoulement est ainsi multi-laminé. Il est particulièrement adapté pour des mélanges rapides de fluides à débits élevés.

Le Caterpillar utilisé est de type CPMM-V1.2-R1200/8. En acier inoxydable, il possède 8 éléments de mélange en série de 2400 µm chacun, soit une longueur de mélange totale de 19200 µm (figure 2.10). La dimension caractéristique de la section est de 1200 µm. En théorie, cette configuration aboutit à une division du fluide en 512 lamelles d'environ 2,4 µm. Il est utilisable jusqu'à 30 bars et 200°C.

FIGURE 2.9 – Micromélangeur Caterpillar (Source : IMM)

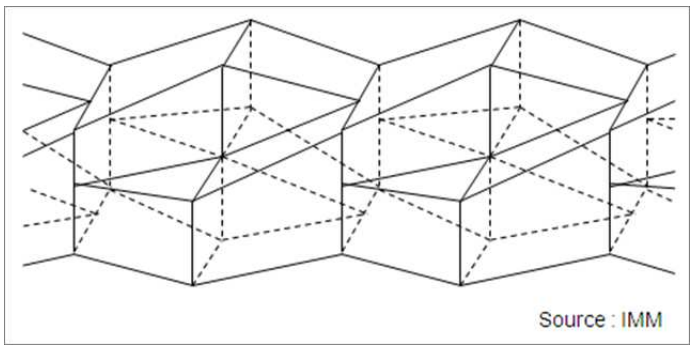


FIGURE 2.10 – Représentation tridimensionnelle d'un élément de mélange du micromélangeur Caterpillar (Source : IMM)

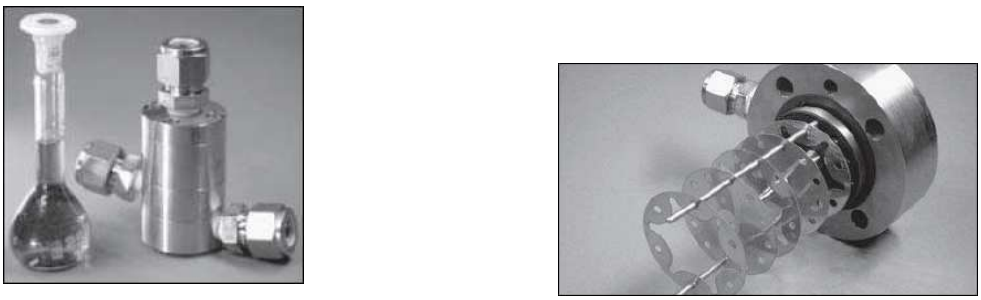
2.2.2.2 StarLaminator

Le StarLaminator est un micromélangeur composé d'un empilement de feuilles de métal circulaires perforées en leurs centres par une forme de disque ou d'étoile et sur les côtés par des trous circulaires : les deux fluides d'alimentation circulent dans la partie externe et l'émulsion (les liquides mélangés) dans un conduit central (figure 2.11). Les feuilles, pouvant posséder des géométries différentes, lorsqu'elles sont empilées, sont tournées de 30 ° afin de séparer les flux d'alimentation. En acier inoxydable comme le Caterpillar, le StarLaminator fonctionne à un débit minimal de 10 L/h. Il peut supporter des pressions allant jusqu'à 100 bars. Le StarLaminator à notre disposition est constitué d'un empilement de 127 feuilles de métal de 50 µm d'épaisseur chacune.

2.2.2.3 Alimentation des micromélangeurs opaques

Le montage d'émulsification est présenté sur la figure 2.12. Les micromélangeurs sont alimentés en fluide par deux distributeurs Ismatec MCP-Z munis de têtes de pompe à engrenage (GB-P23, Micropump Inc. Canada) : une pompe P1 d'alimentation en phase continue et une pompe P2 d'alimentation en phase dispersée. Les réservoirs d'alimentation sont thermostatés à 20°C et le micromélangeur est placé dans un bain thermostaté à la même température.

Les pompes ont été étalonnées avec les fluides utilisés en fonction de la vitesse de



(a) StarLaminator (b) StarLaminator ouvert

FIGURE 2.11 – StarLaminator (Source : IMM)

rotation de la pompe et de la pression en aval. Des courbes d'étalonnages ont ainsi pu être déterminées pour chaque pompe suivant la viscosité du fluide jusqu'à une pression de 10 bars en aval.

Afin de déterminer les débits et les pertes de charge dans le micromélangeur, il est nécessaire de connaître la pression aux entrées et à la sortie des micromélangeurs. Elle est enregistrée avec un système d'acquisition LabJack recueillant les données de capteurs de pressions Keller (PR23, Druckmesstechnik). Les capteurs de pressions sont choisis en fonction des débits utilisés (gammes 0-0,5 bars, 0-3 bars, 0-10 bars).

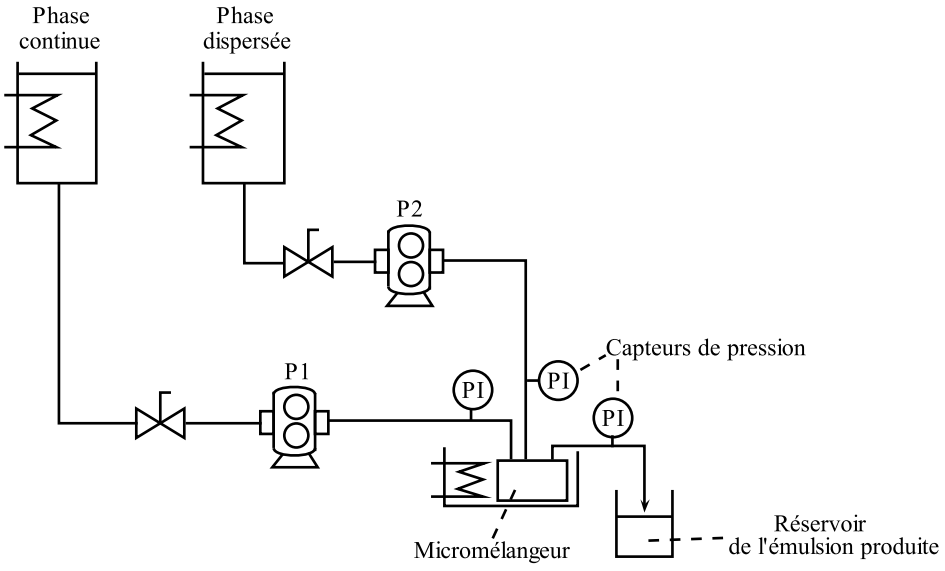


FIGURE 2.12 – Montage expérimental d'émulsification en micromélangeurs industriels

2.3 Techniques de visualisation des écoulements

2.3.1 Microvélocimétrie par images de particules

2.3.1.1 Présentation de la technique.

La PIV (vélocimétrie par images de particules ou particle image velocimetry) est une technique de mesure optique permettant de mesurer dans un plan les champs de vitesse instantanés au sein d'un fluide ensemencé de particules traçantes. Pour cela, une nappe laser éclaire le fluide en écoulement ensemencé de particules. Deux images sont prises lors de 2 flashs laser successifs. L'intervalle de temps entre ces 2 flashs est choisi par l'opérateur pour optimiser le traitement ultérieur. Le déplacement des particules entre 2 flashs laser est déterminé par traitement de ces 2 images. Il donne accès au champ de vitesse instantané de l'écoulement.

Depuis une dizaine d'année, la μPIV est utilisée pour mesurer les champs de vitesse dans les systèmes microfluidiques. Le principe est le même que celui de la PIV. Cependant, le fluide est cette fois éclairé dans le volume. Du fait du grossissement important du microscope, la profondeur de champ est faible de sorte que les particules traçantes ne sont « vues » que sur une faible épaisseur à l'aide du plan focal. Ceci revient donc à mesurer les champs de vitesse dans un plan. Généralement, une source de lumière pulsée est synchronisée avec une caméra digitale (Lindken *et al.* (2009)). Différentes techniques d'illuminations peuvent être utilisées, en particulier une illumination laser ou une illumination par microstrobe. La technique utilisée ici est une technique ombroscopique, le microsystème étant placé entre la source lumineuse et la caméra. Les particules ensemençant l'écoulement éclairé par le dessus créent une ombre observée par un microscope et enregistrée par la caméra. Le déplacement des particules donne ainsi accès aux champs instantanés de vitesse par comparaison de deux images successives.

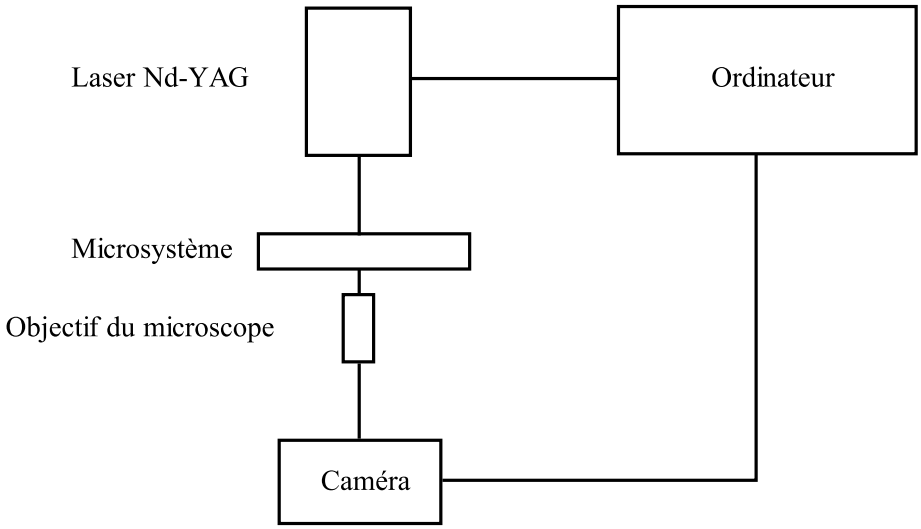


FIGURE 2.13 – Représentation schématique du système de μPIV

Le système utilisé est une μPIV Dantec Dynamics (Danemark) (figures 2.13 et 2.14). Il est composé d'un microscope inversé (Leica DM ILM, Allemagne) muni de 4 objectifs (×2,5, ×5, ×10, ×20). Les écoulements sont éclairés par un laser pulsé Nd :YAG (DualPower 30-15, Dantec Dynamics) de longueur d'onde $\lambda_0 = 532$ nm. Le système caméra/laser

peut prendre des images doubles à une fréquence de 15 Hz. Les images enregistrées par une caméra digitale double images Flowsense (2048 × 2048 pixels) sont ensuite traitées par corrélation croisée avec le logiciel FlowManager version 4.71. Les images sont divisées en zones d'interrogation (aire d'intégration) de 16 × 16, 32 × 32, 64 × 64 ou 128 × 128 pixels. Les aires d'intégration qui se correspondent dans la première et la seconde image du doublet sont comparées. Le pic de cette corrélation croisée correspond au maximum de similarité dans l'aire d'interrogation des 2 images : il détermine le déplacement moyen des particules sur cette aire. Connaissant le temps séparant 2 flashs laser, le rapport du déplacement par ce temps donne le vecteur vitesse moyen des particules sur cette aire.

FIGURE 2.14 – µPIV

2.3.1.2 Les particules traçantes.

Un des points primordiaux et complexes dans l'utilisation de cette technique est le choix des particules traçantes. En effet, ce choix dépend de nombreux paramètres comme la méthode d'illumination, les fluides circulant et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que la vitesse de l'écoulement étudié. Idéalement, les particules traçantes devraient suivre exactement l'écoulement sans le perturber. Dans ce but, la densité des particules doit être proche de celle du fluide et/ou les particules doivent être les plus petites possibles. La taille des particules est cependant soumise à plusieurs contraintes. En effet, cette taille doit d'une part être suffisamment petite pour ne pas perturber l'écoulement, boucher les canaux du système microfluidique ou encore occuper une part significative de l'aire d'interrogation, mais d'autre part être suffisamment élevée pour pouvoir négliger les effets

du mouvement brownien et être visible sur l'image, c'est-à-dire occuper plusieurs pixels. L'erreur due au mouvement brownien a été exprimé par Santiago *et al.* (1998) selon l'expression suivante :

$$\epsilon_B = \frac{1}{u}\sqrt{\frac{2D}{\Delta t}} \tag{2.15}$$

Avec u la vitesse de l'écoulement,
$D = \frac{k_B T}{3\pi\mu_c d_p}$ le coefficient de diffusion de particule,
Δt l'intervalle de temps.

Cette expression permet en particulier de vérifier que le déplacement dû au mouvement brownien est bien négligeable pour les particules utilisées et dans les conditions de vitesse de l'écoulement et d'intervalle de temps de mesure utilisés.

La taille maximale des particules est déterminée par leur vitesse de sédimentation (équation 1.8) qui doit être également négligeable. L'idéal consiste à limiter l'influence du mouvement brownien et de la sédimentation à moins de 1% du déplacement des particules. La concentration en particules traçantes est déterminée d'une part par la nécessité de ne pas perturber l'écoulement (d'où une quantité relativement faible de traceurs) et d'autre part par la présence d'une quantité raisonnable de particules par aire d'intégration. Une dizaine de particules par aire d'intégration est idéale pour un fonctionnement optimal de la corrélation croisée. Pour un fonctionnement optimal de la corrélation croisée, cette concentration doit être la plus uniforme possible.

Les particules traçantes utilisées ici sont des particules de polystyrène en suspension dans l'eau Estapor (Merck, France) calibrées K080 de 0,88 µm de diamètre et de masse volumique $d_p = 1056$ kg.m^{-3}. Pour de telles particules dans l'eau ($\mu_c = 10^{-3}$ Pa.s) et une température de 20°C, le coefficient de diffusion est $D = 4,88.10^{-13}$ m^2.s^{-1}. L'erreur due au mouvement brownien est alors de l'ordre de 1%, les vitesses étant de l'ordre du cm/s et les intervalles de temps entre les images successives typiquement d'une centaine de µs.

2.3.1.3 Profondeur de champ

La profondeur de champ peut être définie comme le déplacement maximal sur l'axe focal de part et d'autre du point focal objet pour lequel la précision de l'image finale n'est pas diminuée. Dans cette profondeur, les particules seront nettes au microscope et prises en compte dans les champs de vitesse. Pour un microscope standard, elle est donnée par Inoué et Spring (1997) selon :

$$\delta_Z = \frac{n\lambda_0}{NA^2} + \frac{ne}{NA \cdot M} \tag{2.16}$$

Avec NA l'ouverture numérique de la lentille,
n l'indice de réfraction du fluide entre le microsystème et la lentille (pour l'air, $n = 1,0$),
λ_0 la longueur d'onde de la lumière,
M le grossissement du système,
e la plus petite distance pouvant être résolue par un détecteur situé dans le plan du microscope.

Elle correspond à la somme de la profondeur de champ due à la diffraction et à celle due aux effets géométriques.

Une profondeur de mesure plus pertinente, liée à la profondeur de champ du microscope et adaptée à la μPIV a été définie selon Meinhart *et al.* (2000) :

$$\delta_{Z_m} = \frac{3n\lambda_0}{NA^2} + \frac{2,16d_p}{\tan\theta} + d_p \tag{2.17}$$

Avec θ la moitié de l'angle de l'objectif ($NA = n\sin\theta$),
d_p le diamètre des particules.

Elle correspond à la profondeur suivant laquelle la focalisation du microscope est suffisante pour ne pas influencer le champ de vitesse obtenu. Elle peut encore être vue comme deux fois la distance entre le plan focal et le lieu où la particule est vue avec une certaine intensité, fraction de son intensité maximale (ici, un dixième de l'intensité maximale). Au-delà de cette distance, l'intensité due à la particule est considérée comme négligeable sur les mesures de vitesse.

Pour un diamètre de particules de l'ordre de 1 μm la profondeur de mesure de la μPIV est donnée dans le tableau 2.15.

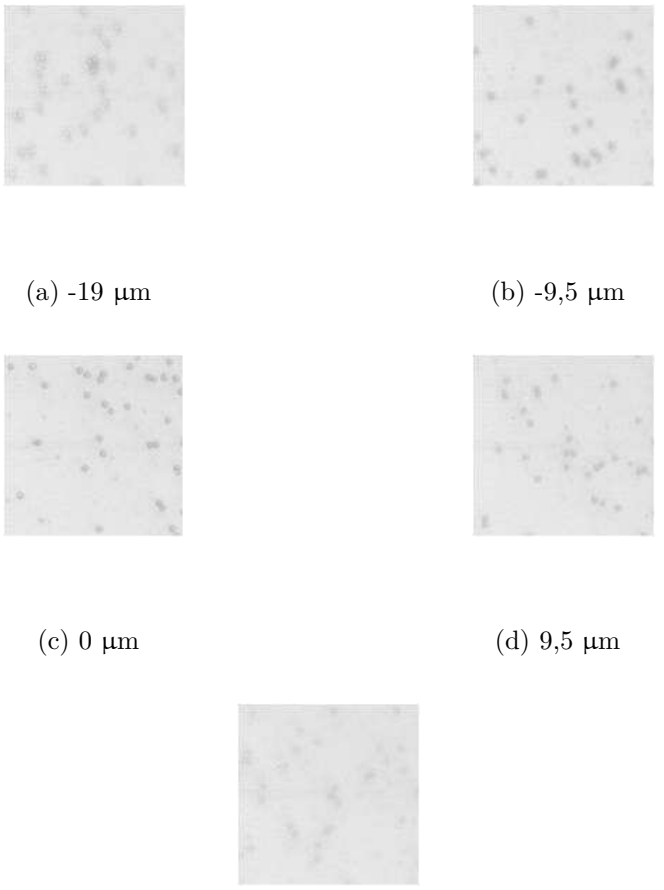
Ouverture numérique NA	Grossissement M	Profondeur de champ δ_{z_m} (μm)
0,07	2,5	357
0,12	5,0	130
0,25	10	35
0,40	20	16

TABLE 2.15 – Profondeur de champ des mesures de μPIV

Les mesures de μPIV ayant été faites avec l'objectif ×10 ou ×20, la profondeur de champ de la mesure est acceptable étant donné les dimensions du système (plusieurs centaines de micromètres).

La figure 2.15 présente des photographies de particules $d_p = 3$ μm observées sur le microscope avec l'objectif ×20. La profondeur de champ calculée est de l'ordre de la trentaine de μm. Dans le plan focal (figure 2.15c), les particules sont bien définies. Plus on s'éloigne du plan focal, moins elles le sont (figures 2.15b et 2.15d). En particulier, pour une distance de l'ordre de la vingtaine de micromètres (figures 2.15a et 2.15e), la mise au point n'est plus suffisante pour distinguer clairement la forme sphérique des particules, et leur intensité est bien moindre comparé aux particules présentes dans le plan focal. La profondeur de champ ainsi observée est légèrement supérieure à celle calculée, mais bien du même ordre de grandeur.

Tous les champs de vitesse ont été mesurés à mi-hauteur des canaux. Cette hauteur est déterminée en mesurant les champs de vitesses dans la section droite du canal : le plan pour lequel le maximum de vitesse est mesuré correspond au milieu du canal, en accord avec le profil de vitesse d'un fluide en écoulement dans un canal de section carrée. La vérification de la technique de mesure et de ces hypothèses sera présentée dans le chapitre 3.



(a) -19 µm (b) -9,5 µm

(c) 0 µm (d) 9,5 µm

(e) 19 µm

FIGURE 2.15 – Photographies en lumière blanche de particules calibrées $d_p = 3,53$ µm, pour un grossissement $M = 20$ et une ouverture numérique $NA = 0,40$ à différentes distances du plan focal (0 µm)

2.3.2 Caméra rapide et analyse d'images

2.3.2.1 Caméras

Deux caméras rapides ont été utilisées, en fonction de la rapidité des phénomènes à observer.

La caméra rapide CamRecord 600 (Optronis Allemagne) a été principalement utilisée pour l'observation des phénomènes de formation des gouttelettes dans les géométries transparentes. La résolution maximale de la caméra est de 1280×1048 pixels. La vitesse d'obturation au cours de ce travail a varié entre 1/6000 et 1/25000 s suivant les conditions d'éclairage (objectif du microscope utilisé) et la vitesse des phénomènes observés. La vitesse de prise d'image est comprise entre 50 fps et 2000 fps. Placé sur le microscope inversé, le microsystème est éclairé par une lampe froide à fibre optique (Schott, KL1500).

Le phénomène de rupture du cou des gouttelettes (chapitre 4) étant plus rapide, une caméra permettant d'augmenter la vitesse de prise d'images a été utilisée. La vitesse

d'obturation de cette caméra Phantom Speed Sense V711 est au minimum de 1 µs. Sa résolution maximale est de 1280 × 800 pixels et elle peut aller jusqu'à 7500 fps en pleine résolution. Avec nos conditions d'illumination, il est possible d'atteindre une vitesse d'obturation de 1/250000 s. La vitesse de prise d'image est montée au maximum jusqu'à 64000 fps dans nos expériences.

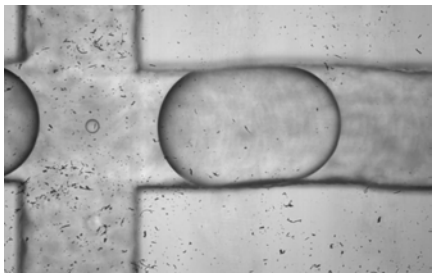
2.3.2.2 Analyse des images avec Matlab

Les images obtenues avec ces caméras ont été analysées avec différents programmes Matlab (R2006b, version 7.3.0.267).

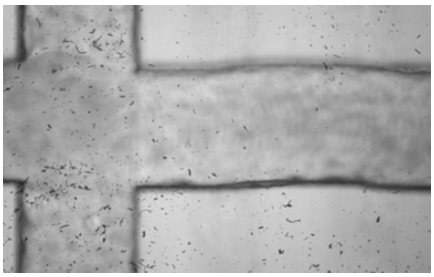
En particulier, un programme que nous avons réalisé a été utilisé pour déterminer la taille des gouttelettes en fonction du nombre de pixels occupés par celles-ci et en faisant l'hypothèse de la symétrie cylindrique pour les gouttelettes principales :

1. une image moyenne est tout d'abord créée à partir d'une centaine d'images (figure 2.16b). Elle va permettre de supprimer ce qui n'est pas en mouvement sur les images à analyser (imperfections à la surface externe du canal par exemple) ;
2. l'image à analyser (figure 2.16a) est « divisée » pixel par pixel par l'image moyenne (figure 2.16c) ;
3. l'image divisée, en niveau de gris, est transformée en une image noir et blanc par application d'un seuil défini par l'utilisateur. Éventuellement, il est possible d'ajouter des éléments permettant l'analyse, comme des limites sur les parois du canal dans le cas où le bord de la gouttelette n'est pas bien délimité, comme c'est le cas sur la figure 2.16d où 2 traits noirs ont été ajoutés. Cet ajout se fait à l'aide d'un sous-programme suivant l'algorithme de Bresenham pour tracer un segment entre deux pixels définis par l'utilisateur ;
4. l'image finale est obtenue en « remplissant » les gouttelettes par la même couleur que les bords ;
5. le volume de la gouttelette est déterminé en comptant le nombre de pixels correspondant et en découpant la gouttelette en tranches de 1 pixel d'épaisseur puis en considérant que chaque tranche est un disque de même épaisseur. Enfin, le volume obtenu est transformé en unité SI en utilisant le rapport pixel/µm déterminé au préalable par étalonnage.

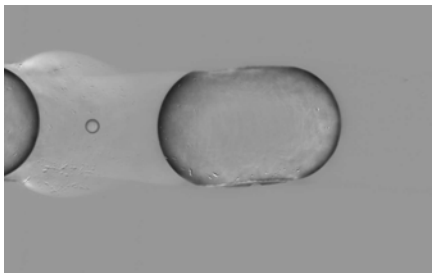
Les mesures de la taille du cou des gouttelettes en fonction du temps ont été faites sur la même base d'analyse d'image. Les images sont transformées en images en noir et blanc suivant le même mode que celui décrit précédemment (figure 2.16d). Les bords de la gouttelette en formation ont ensuite été détectés (passage d'un pixel blanc à un pixel noir) pour la longueur de la gouttelette, et la valeur minimale séparant les 2 bords conservée comme étant la largeur du cou à l'instant de l'image.



(a) Image de départ

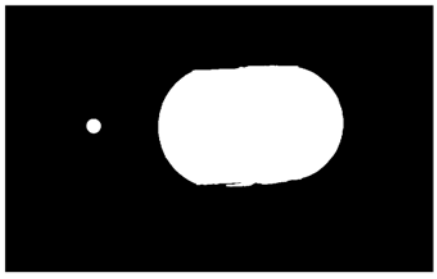


(b) Image moyenne



(c) Image divisée

(d) Image intermédiaire



(e) Image finale

FIGURE 2.16 – Analyse des images

Chapitre 3

Écoulements microfluidiques dans des cavités

Une première étude a été réalisée sur des écoulements monophasiques en microcanaux et dans des microcavités. Nous allons nous attacher ici à aborder l'importance des propriétés rhéologiques des fluides dans les écoulements microfluidiques avant de passer dans les chapitres suivants à l'étude d'écoulements polyphasiques. Mis à part le caractère fondamental de ces mesures sur la viscoélasticité, l'aspect pratique permet de valider les mesures expérimentales de la μPIV.

3.1 Écoulements monophasiques dans les cavités

Comme décrit dans le chapitre 1, le passage à une échelle micrométrique modifie les écoulements qui sont observés habituellement à une échelle macrométrique. La modification des conditions d'écoulement des fluides dans les canaux d'une taille millimétrique ou inférieure risque d'avoir une influence non négligeable sur la performance hydrodynamique dans les procédés miniaturisés ou microstructurés. En particulier, l'émulsification, la synthèse de certains polymères fonctionnels ou encore la micro-encapsulation conduisent très souvent à l'apparition de propriétés viscoélastiques des fluides impliqués. La prise en compte de ces propriétés dans l'optimisation d'un procédé nécessite ainsi la connaissance de leur comportement au cours de l'écoulement dans le procédé, et dans les singularités géométriques en particulier. Par sa dissymétrie, la cavité, tout en restant géométriquement très simple, illustre bien l'effet que peut avoir une singularité sur l'écoulement.

Le passage à l'échelle micrométrique accentue intrinsèquement les caractères non-newtoniens. Aussi bien pour les applications biologiques que pour les applications cosmétiques, la circulation de fluides non-newtoniens dans des microsystèmes est incontournable. Gulati *et al.* (2008) ont constaté la modification des écoulements lors de la circulation de solutions non-newtoniennes d'ADN dans des micro-contractions et la présence de vortex d'angles. Nghe *et al.* (2010) ont quant à eux utilisé la microfluidique pour dégrader des solutions de polymère en écoulement. En écoulement diphasique, la déformation de gouttelettes non-newtoniennes lors d'un passage dans une contraction a été étudiée. Harvie *et al.* (2008) ont observé que la déformation de gouttelettes de fluide viscoélastique - d'un comportement différent de celui de gouttelettes de fluide newtonien - pouvait provoquer l'entraînement et même l'encapsulation de phase continue dans la gouttelette. Les

conséquences possibles d'un tel comportement ne pourraient pas être négligées pour des applications pharmaceutiques par exemple. Dans le cadre de la fabrication d'un médicament à libération contrôlée, les performances du produit seraient fortement dégradées par modification des propriétés de diffusion des substances actives et/ou de dégradation de la matrice du produit.

La cavité offre une opportunité pour étudier l'élasticité d'un fluide en raison de forces normales qui, très souvent, induisent des erreurs dans la mesure de pression par des capteurs. D'un point de vue rhéologique, si le caractère rhéofluidifiant peut être caractérisé par un profil de vitesse dans un microcanal grâce à la micro vélocimétrie par image de particules (μPIV) - comme nous le vérifierons par la suite - la mesure de l'élasticité ne peut se faire dans une conduite symétrique. Les champs de vitesses dans une microcavité permettent ainsi une appréciation visuelle de cette élasticité et une caractérisation quantitative. De par son côté modèle, nous allons ainsi comparer quelles peuvent être les conséquences de la viscoélasticité sur la circulation d'un fluide dans un microsystème.

Les écoulements dans les cavités ont été étudiés à une échelle macroscopique, notamment pour des écoulements ouverts de gaz (Pastur *et al.* (2008)). Des vortex, dont le nombre dépend principalement du nombre de Reynolds et du rapport largeur sur profondeur de la cavité, se développent dans la cavité. Pour une cavité rectangulaire de rapport d'aspect 1 (même longueur que profondeur), mais de largeur plus importante, Faure *et al.* (2007) ont pu observer un vortex principal entraîné par la circulation dans le canal. Des petits vortex d'angles sont également observés, mais ils sont assez peu développés par rapport au vortex principal. La visualisation des lignes de courants dans des cavités macroscopiques de différentes géométries ont été réalisées par Taneda (1979) ainsi que par Shen et Floryan (1985) à faible nombre de Reynolds.

La position du centre du vortex se formant dans une cavité fermée possédant une paroi mobile a été étudiée par Burggraf (1966) et Bozeman et Dalton (1973). Le centre de ce vortex se rapproche du centre géométrique de la cavité lorsque la vitesse augmente. Pan et Acrivos (1967) ont visualisé les lignes de courant dans ces cavités et positionné le centre du vortex à 24% du bord supérieur de la cavité en écoulement rampant.

Le comportement particulier de fluides non-newtoniens et les différences entre des écoulements de ces fluides et de fluides newtoniens dans des cavités fermées et entraînées par la paroi supérieure ont quant à eux été mis en évidence (Pakdel et McKinley (1997, 1998)). A l'échelle du centimètre, Yamamoto *et al.* (2003) et Yamamoto (2006) ont simulé numériquement et déterminé expérimentalement les lignes de courant dans un canal et dans une cavité lors de l'écoulement de fluides non-newtoniens. Les cavités étant plus larges que longues, des écoulements de type spiral ont pu être observés dans les cavités.

Des cavités (ou trous) de taille plus faible (de l'ordre du millimètre) ont été étudiées dans le cadre du problème de l'erreur du trou de pression obtenue lors de la circulation de fluides non-newtoniens. Cependant, les études le concernant ne présentent que très peu d'images de ces écoulements (Hou *et al.* (1977)) et surtout concernent des cavités qui sont supposées ne pas perturber l'écoulement principal (Symeonidis et Caswell (2007)) donc d'une taille bien plus faible que celle du canal principal.

Dans ce cadre, l'écoulement de fluides newtoniens et de fluides non-newtoniens viscoélastiques dans une cavité présente dans un microcanal de section carrée est étudié. La figure 3.1 présente la géométrie des cavités utilisées. La cavité a été forée à côté d'un canal droit de section carrée : la paroi externe de la cavité correspond à un demi-cylindre (forme du foret), ce qui la différencie des cavités des études citées ci-avant. De plus, la taille de la

cavité est du même ordre de grandeur que la dimension caractéristique du canal principal. La cavité est placée après une section droite de canal de 6 cm de manière à s'assurer que le profil de vitesse soit totalement développé et qu'il n'y ait pas de perturbation de l'entrée - ou de la sortie, placée 4 cm après la cavité.

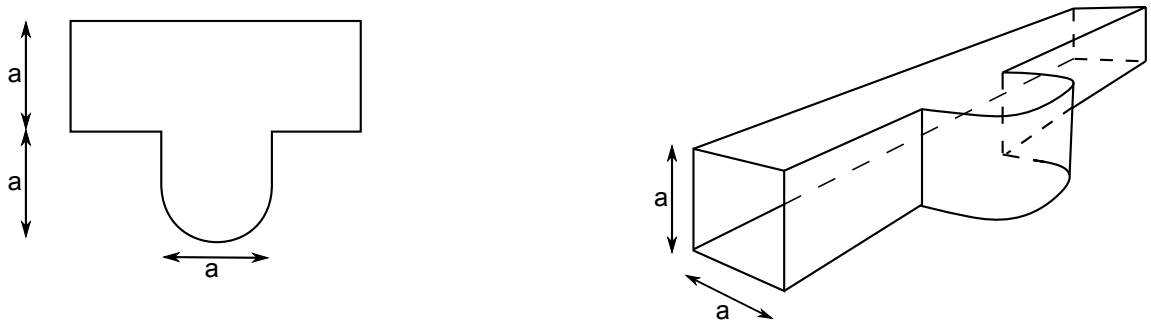


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du microsystème cavité

3.2 Validation de la technique de μPIV

Cette première section va tout d'abord nous permettre de vérifier la cohérence des mesures de μPIV en fluide monophasique et d'observer les premières différences entre les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens. Des mesures de champs de vitesse ont été effectuées dans les canaux de section droite (sans cavité), pour lesquelles les profils sont connus et donc de valider la technique de mesure.

3.2.1 Champs de vitesse en section droite du canal : écoulements de fluides newtoniens

Une hypothèse supposant que la vitesse est maximale dans le plan de symétrie à mi-hauteur du canal est tout d'abord effectuée. Sa validité sera vérifiée par la suite. Les mesures de champs de vitesse sont toutes effectuées à cette hauteur.

Le profil de vitesse de l'écoulement d'un fluide newtonien dans un canal de section circulaire peut être déterminé exactement. Pour un canal de section rectangulaire, avec les coordonnées présentées sur la figure 3.2, le profil de vitesse est décrit par l'équation 3.1 (Patzek et Silin (2001)) :

$$u(x,y) = \frac{16a^2}{\mu\pi^3}\left(-\frac{dp}{dz}\right)\sum_{i=1}^{\infty}\left[\frac{(-1)^{i-1}}{(2i-1)^3}\right]\times\left\{1-\frac{\cosh\left[\frac{(2i-1)\pi y}{2a}\right]}{\cosh\left[\frac{(2i-1)\pi b}{2a}\right]}\right\}\cos\frac{(2i-1)\,\pi x}{2a} \qquad (3.1)$$

Pour le plan médian d'une section carrée, l'équation 3.1 devient :

$$u(x,0) = \frac{16a^2}{\mu\pi^3}\left(-\frac{dp}{dz}\right)\sum_{i=1}^{\infty}\left[\frac{(-1)^{i-1}}{(2i-1)^3}\right]\times\left\{1-\frac{1}{\cosh\left[(2i-1)\,\frac{\pi}{2}\right]}\right\}\cos\frac{(2i-1)\,\pi x}{2a} \qquad (3.2)$$

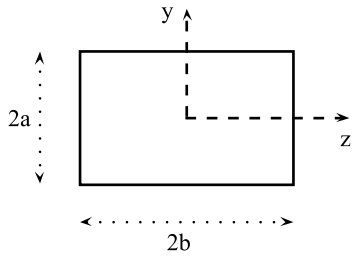


FIGURE 3.2 – Section de la géométrie rectangulaire

Cette équation ne peut pas se résoudre analytiquement mais uniquement numériquement. Une solution analytique approchée donne (Hartnett et Kostic (1989)) :

$$\frac{u}{u_{max}} = \left[1 - \left(\frac{x}{a}\right)^{2,2}\right] \tag{3.3}$$

Des mesures de champs de vitesse à mi-hauteur du canal ont été réalisées dans des canaux de 300 et 800 µm. Toutes les mesures réalisées sont faites en régime laminaire. Les résultats étant semblables pour les deux tailles de canal, seules les images concernant le canal de 800 µm seront présentées ici. Les fluides newtoniens circulant sont de l'eau distillée et de l'huile minérale (HM).

Pour les fluides newtoniens, le nombre de Reynolds est définit par :

$$Re = \frac{\rho u D_H}{\mu} \tag{3.4}$$

Des profils paraboliques sont obtenus pour l'eau quelle que soit la vitesse du fluide circulant dans le canal. Ceci n'est pas très étonnant car toutes les mesures ont été faites en régime laminaire à faible nombre de Reynolds. La figure 3.3 présente la superposition des résultats expérimentaux lors de la circulation d'eau ($Re = 2$) et des valeurs calculées à partir de la solution approchée de l'équation 3.3. Les résultats se superposent de manière correcte. La légère dissymétrie des mesures expérimentales observées pour $x^+ > 0$ provient probablement d'un défaut d'éclairage, qui ne devait pas être exactement perpendiculaire au microsystème et à l'écoulement.

La vitesse mesurée est effectivement plus faible pour une circulation plus lente (figure 3.4). Le rapport des vitesses mesurées correspond à ce qui était attendu pour les différents Re, le débit étant le seul paramètre modifié lors de ces mesures. Les mesures de champs de vitesse sont comparables à ce qui a été obtenu par Wang et Wang (2009) lors de telles mesures pour de l'eau.

Pour l'huile minérale (30 fois plus visqueuse que l'eau), le profil de vitesse obtenu pour $Re = 1$ est très proche de celui obtenu pour l'eau à même nombre de Reynolds (figure 3.5). La différence observée pour les mesures proches des parois (vitesses moins élevées) provient des conditions d'ensemencement des particules de latex dans l'huile, plus complexes à maîtriser. En effet, les particules sont en suspension dans l'eau et s'y dispersent très facilement. Pour les mettre en suspension dans l'huile, il a été nécessaire de placer des particules qui étaient en suspension dans l'eau dans l'huile et d'agiter sous une température de 60°C pendant une journée. La dispersion des particules traçantes dans l'huile n'était toutefois pas aussi homogène que celle de l'eau.

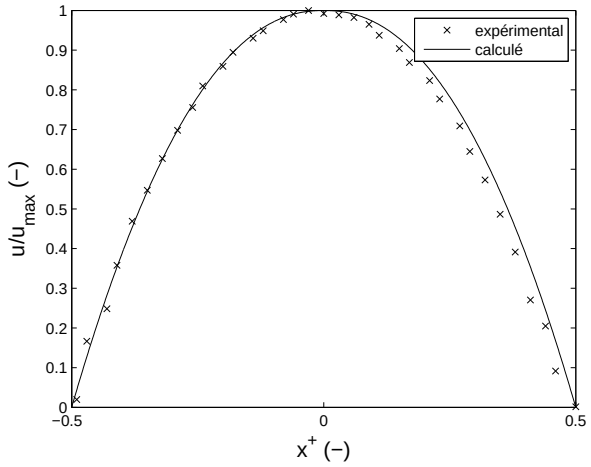


FIGURE 3.3 – Profil de vitesse dans le canal de section droite lors de la circulation d'eau : comparaison des mesures expérimentales ($Re = 2$) et des valeurs calculées (Hartnett et Kostic (1989))

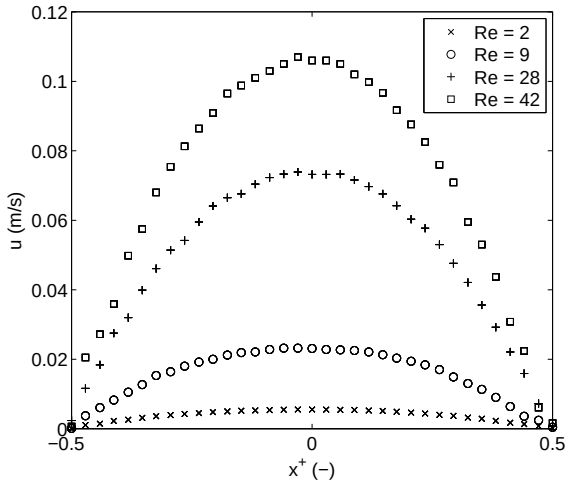


FIGURE 3.4 – Profils de vitesse sur une section droite du canal : circulation d'eau distillée à différents débits

3.2.2 Mesure dans la profondeur du canal

Afin de vérifier que la vitesse du fluide est bien maximale à mi-hauteur du canal (hypothèse faite au paragraphe 3.2.1), les champs de vitesse ont été mesurés dans un canal de section carrée de 400 μm à différentes profondeurs lors de la circulation d'eau distillée. La figure 3.6 présente ces champs de vitesse reconstitués en une image donnant le champ global pour une position d'avancée z dans le canal quelconque.

La vitesse est bel et bien maximale au centre du canal, que ce soit par rapport à la profondeur ou à la largeur du canal (y^+ et x^+, ici normées par la dimension caractéristique du canal). Le profil de vitesse est parabolique quelle que soit la profondeur.

La technique qui a été utilisée pour déterminer le plan de symétrie horizontal du canal est donc bien validée. Tous les champs de vitesse présentés par la suite correspondent à des mesures réalisées dans ce plan de symétrie, zone de vitesse maximale.

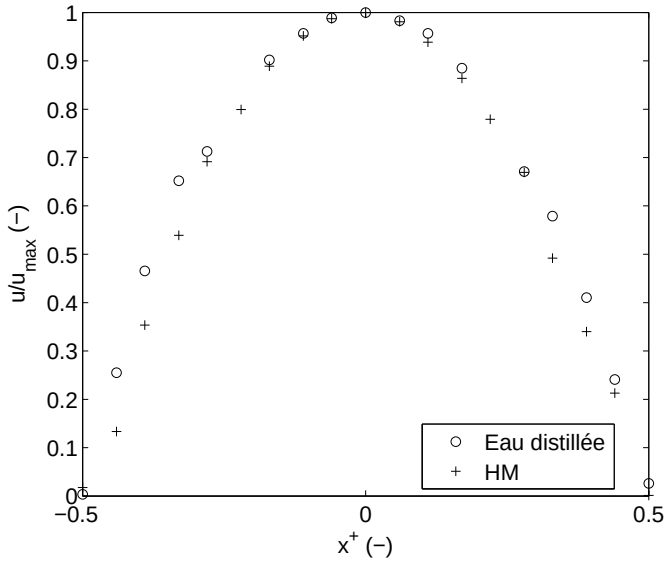


FIGURE 3.5 – Profils de vitesse adimensionnels dans le canal de section droite : circulation d'eau distillée et d'huile minérale à même nombre de Reynolds ($Re = 1$)

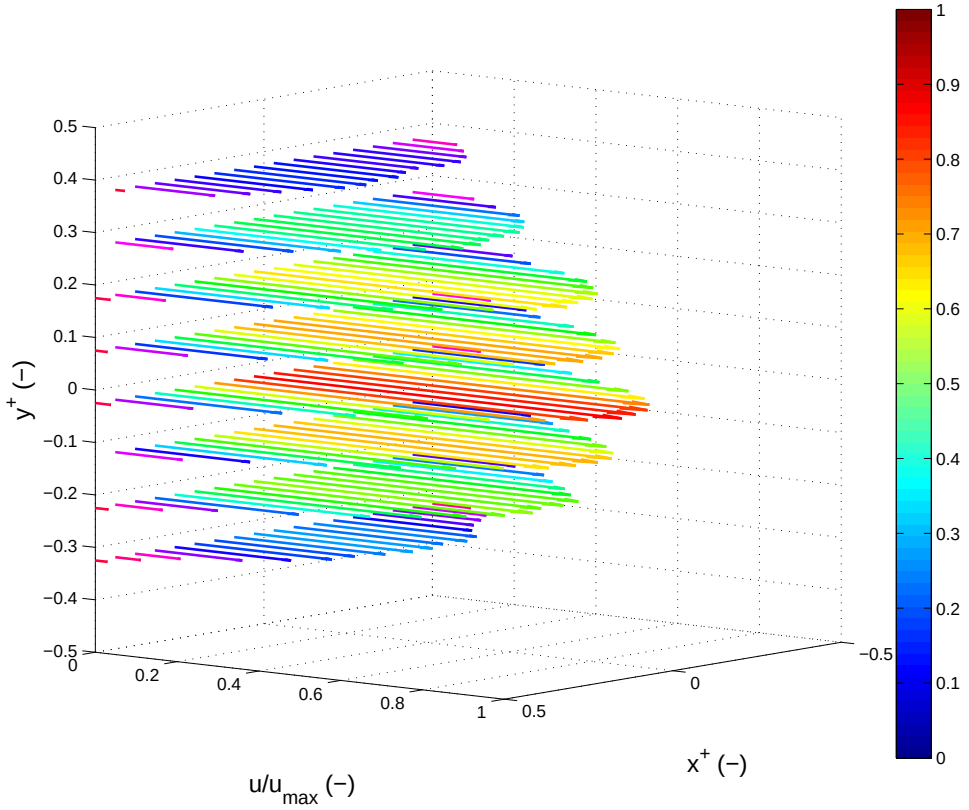


FIGURE 3.6 – Champs de vitesse dans la profondeur du canal sur une section droite, écoulement d'eau

3.2.3 Champs de vitesse en section droite du canal : écoulements de fluides non-newtoniens

L'écoulement de quatre solutions non-newtoniennes viscoélastiques de polyacrylamide (PAAm, concentrations 0,02%, 0,1%, 0,25% et 0,5%) a été mesuré. Les propriétés rhéologiques de ces solutions sont présentées au paragraphe 2.1.3.2.

Pour les fluides non-newtoniens rhéofluidifiants de type loi de puissance, un nombre de Reynolds généralisé a été défini (Metzner et Reed (1955)), n et K correspondant respectivement à l'indice d'écoulement et au coefficient de consistance du fluide rhéofluidifiant (équation 2.6) :

$$Re_g = \frac{\rho \bar{u}^{2-n} D_H^n}{8^{n-1} K \left(\frac{3n+1}{4n}\right)^n} \tag{3.5}$$

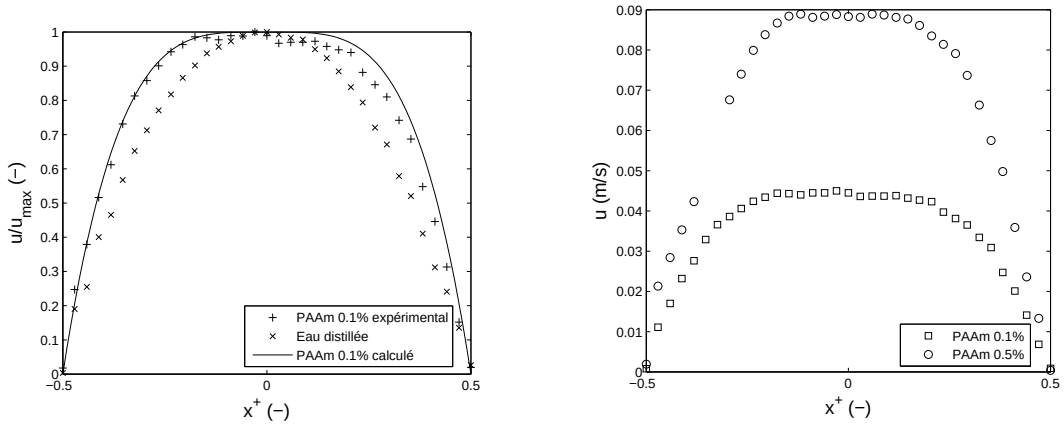
La section du canal étant carrée, le diamètre hydraulique est égal à la largeur du canal. La gamme de Reynolds généralisés étudiée s'étend de 0,01 à 10.

Pour ces solutions, la vitesse atteint également son maximum au milieu de la section du canal, mais le profil est plus applati au centre de la section. Le profil n'est plus parabolique (figure 3.7a), contrairement à ce qui était observé pour les fluides newtoniens et ce quelle que soit la concentration en PAAm (figure 3.7b).

Pour les fluides dont la viscosité peut être exprimée par une loi de puissance - ce qui est le cas pour les solutions de PAAm - et dans une conduite circulaire, une expression analytique approchée de la vitesse du fluide donne (Lewis et Heppell (2000)) :

$$\frac{u}{u_{max}} = \left[1 - \left(\frac{x}{a}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right] \tag{3.6}$$

Comme pour les fluides newtoniens, la correspondance reste tout à fait correcte avec les mesures expérimentales (figure 3.7a), même si la section de notre canal est carrée et non pas circulaire, la mesure s'effectuant au centre du canal limitant les disparités.



(a) (b)

FIGURE 3.7 – Profils de vitesse dans le canal de section droite : écoulements de solutions de PAAm non-newtoniennes

La zone centrale de vitesse maximale est d'autant plus large que la vitesse du fluide est faible (figure 3.8), conforme à ce qui est couramment observé dans les conduites carrées.

Plus le caractère non-newtonien du fluide est prononcé - i.e. indice d'écoulement faible - plus le profil va s'aplatir et se rapprocher d'un écoulement de type bouchon, tout au moins au centre du canal.

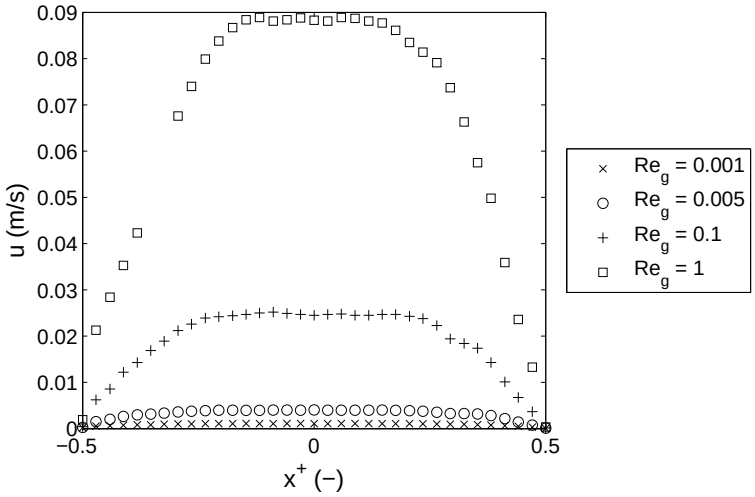


FIGURE 3.8 – Profils de vitesse dans le canal de section droite : écoulement de PAAm 0,5%

Nos mesures de μPIV donnent donc des résultats cohérents et similaires à ceux déjà observés expérimentalement ainsi qu'aux solutions analytiques, que ce soit pour les fluides newtoniens ou pour les fluides non-newtoniens.

3.3 Écoulements dans les cavités

Les écoulements de fluides newtoniens et non-newtoniens dans des microcavités seront présentés dans la suite de ce chapitre. La cavité a une profondeur égale à sa largeur et sa longueur. Sur les images présentées par la suite dans ces cavités, le sens de l'écoulement dans le canal est toujours de la gauche vers la droite.

Le paramètre principal modifié - en dehors des fluides circulant - est le débit volumique imposé et donc la vitesse des fluides et le nombre de Reynolds en découlant.

3.3.1 Champs de vitesses pour les fluides newtoniens

Deux phénomènes principaux sont observés à partir des lignes de courant. D'une part, il y a une déviation du fluide circulant dans le canal au niveau de la cavité. Cette déviation correspond à une pénétration du courant principal dans la cavité, de manière plus ou moins prononcée. D'autre part, une boucle de recirculation à faible vitesse est observée dans la cavité (figure 3.9).

Les vitesses effectives du fluide dans la cavité et dans le canal à côté de celle-ci sont très différentes. En effet, la vitesse dans le canal principal peut être de plusieurs dizaines de fois à plusieurs milliers de fois supérieure à celle dans la cavité. La technique de μPIV n'étant pas adaptée à des mesures de vitesses trop différentes, les mesures ont été réalisées en deux temps : une première fois pour la vitesse dans le canal et une seconde pour la vitesse dans la cavité.

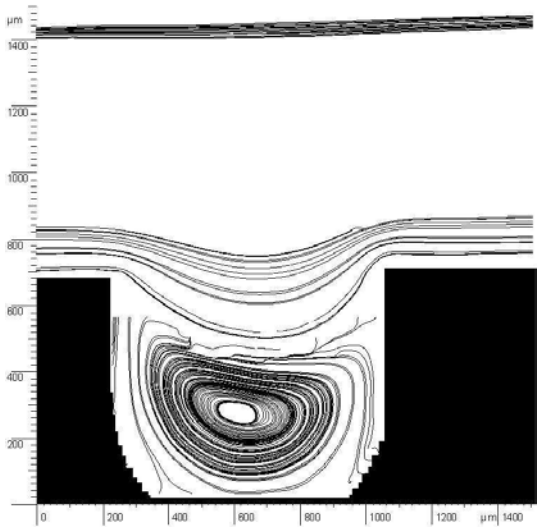


FIGURE 3.9 – Lignes de courant au niveau de la cavité de 800 µm, pour une circulation d'eau à 200 µL.min^{-1}

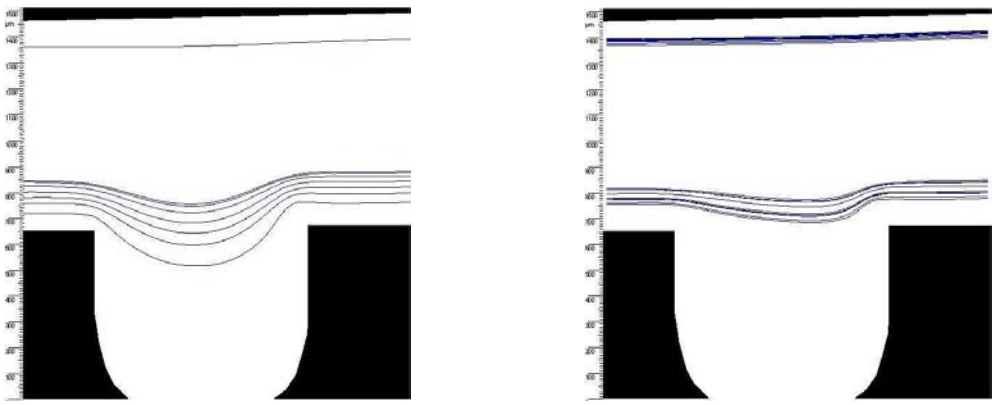
3.3.1.1 Pénétration du fluide dans la cavité

Pour les fluides newtoniens, la déviation des lignes de courant du canal principal dans la cavité est d'autant plus marquée que le débit du fluide est faible (figure 3.10)

De plus, cette déviation n'est pas tout à fait symétrique par rapport à la cavité. Le maximum de la déviation est situé dans la seconde moitié de la cavité (dans le sens de l'écoulement principal dans le canal), et ce d'autant plus loin du milieu que le débit est important et ce même à des nombres de Reynolds relativement faibles. L'asymétrie observée est du même type que celle constatée par Hou *et al.* (1977) avec des polymères en solution et également des polymères fondus, fluides fortement non-newtoniens. Cela pourrait remettre en cause certaines hypothèses faites lors des premières simulations numériques du problème du trou de pression, supposant que les lignes de courant étaient symétriques de part et d'autre d'un axe séparant la cavité en deux (Webster (1984)), mais la déviation reste cependant assez faible.

La cavité constitue sur une longueur faible une contraction de l'écoulement qui suit un élargissement. Alors que l'inertie du fluide l'empêche de suivre l'élargissement brusque du canal et de se coller à la paroi, cela limite l'énergie à fournir au fluide pour entrer dans la contraction après la cavité. Le nombre de Reynolds restant toutefois assez faible et la contraction suivant étant proche, il n'y a pas de formation de jet à l'arrivée dans la cavité : les lignes de courant entrent et ressortent immédiatement après. L'augmentation de la vitesse aurait tendance à limiter ce phénomène, d'où une pénétration moindre dans la cavité.

La figure 3.11 présente les champs de vitesse mesurés dans le canal lors d'un écoulement d'eau. Une des conséquences premières de la déviation y est visible : il y a une diminution de la vitesse du fluide dans le canal à côté de la cavité. Ce résultat est logique au vu d'un élargissement de la section de passage du fluide, d'où une diminution locale de la vitesse, le débit volumique étant constant. La remontée du fluide à la sortie de la cavité laisse quant à elle supposer une contraction veineuse très légère.



(a) $Re = 2$ (b) $Re = 28$

FIGURE 3.10 – Lignes de courant dans le canal de 800 µm à côté de la cavité lors d'un écoulement d'eau

Ce phénomène est également visible pour un fluide newtonien plus visqueux, l'huile minérale, avec également une déviation des lignes de courants dans la cavité (figure 3.12). Le nombre de vecteurs vitesse mesurés est inférieur à celui mesuré avec l'eau en raison de la difficulté d'ensemencement des particules traçantes précédemment expliquée au paragraphe 3.2.1.

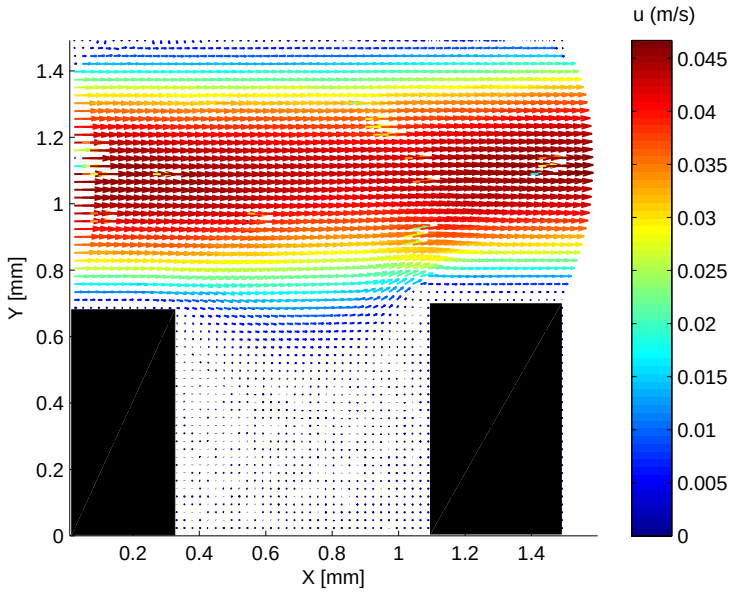


FIGURE 3.11 – Champs de vitesse dans le canal à côté de la cavité de 800 µm lors d'un écoulement d'eau pour $Re = 18$

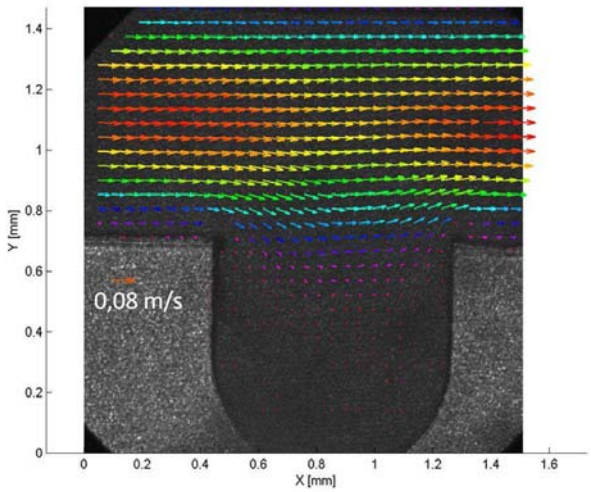


FIGURE 3.12 – Champs de vitesse dans le canal à côté de la cavité de 800 µm lors de l'écoulement d'huile minérale pour $Re = 1$

3.3.1.2 Recirculation dans la cavité

Que ce soit pour l'eau ou l'huile minérale, une boucle de recirculation se forme dans la cavité (figure 3.13). Les coordonnées de position du vortex dans la cavité sont définies par rapport au repère présenté dans la figure 3.14. La position adimensionnelle est définie comme la position dans la cavité normée par la largeur de la cavité. Le centre de ce vortex reste autour de l'axe central de la cavité (il s'en écarte de moins de 10%) à une position adimensionnelle $x^+ \approx 0,5$ quelle que soit la vitesse du fluide ou la taille de la cavité.

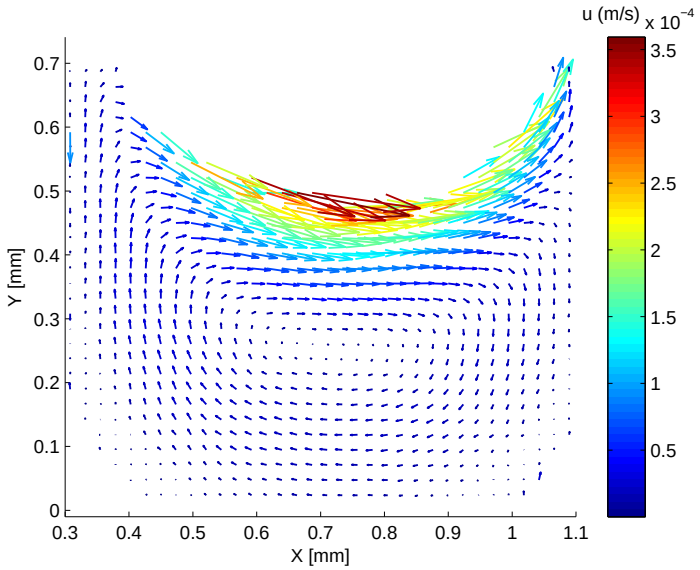


FIGURE 3.13 – Champs de vitesse dans la cavité de 800 µm pour une circulation d'eau à Re =2

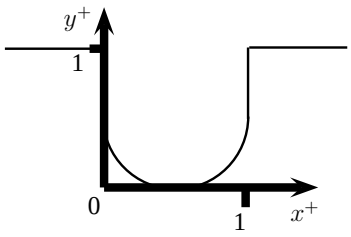


FIGURE 3.14 – Repère des coordonnées du vortex dans la cavité

De plus, la position du vortex remonte vers le canal lorsque le nombre de Reynolds augmente (figure 3.15). Entre $Re = 1$ et $Re = 50$, le centre du vortex passe d'une profondeur adimensionnelle $y^+ \approx 0,6$ à $y^+ \approx 0,3$. Cela est en accord avec l'observation des lignes de courant, montrant que le fluide pénètre d'autant moins dans la cavité que le débit, et donc le nombre de Reynolds, est important. Le vortex de la boucle de recirculation est ainsi d'autant moins repoussé au fond de la cavité. La remontée du vortex n'est cependant pas linéaire avec le nombre de Reynolds mais suit plutôt une loi de puissance. Cela n'est bien sûr valable que sur une gamme restreinte de nombres de Reynolds en régime laminaire. Lorsque le nombre de Reynolds augmente, il n'est évidemment pas possible que le vortex « sorte » de la cavité comme le voudrait un modèle en loi de puissance, mais il y a un changement de régime intermédiaire à turbulent. Le comportement du fluide ne pourrait alors plus être comparé à celui observé ici. Ces résultats sont en accord avec les simulations de Chang *et al.* (1987) qui ont étudié ce phénomène pour une cavité carrée de taille de l'ordre du centimètre dans le cadre de l'évacuation d'un contaminant présent dans une cavité ouverte : le centre du vortex se rapproche du canal principal quand le nombre de Reynolds augmente.

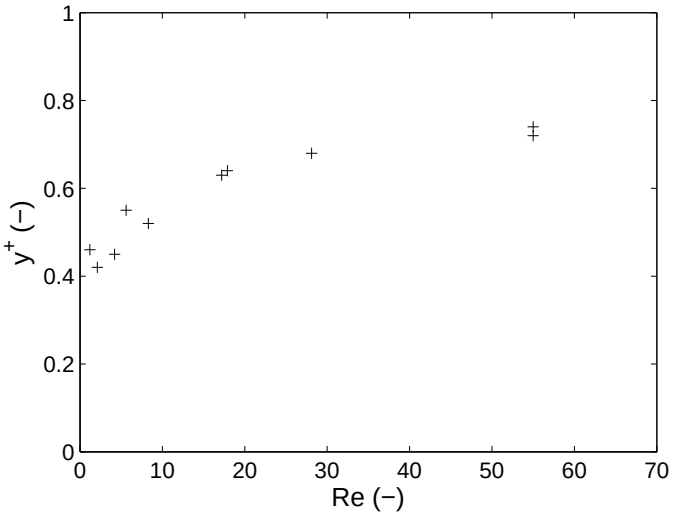


FIGURE 3.15 – Évolution de la position du ventre du vortex dans la cavité en fonction du nombre de Reynolds dans le canal principal pour une circulation d'eau

Des simulations numériques de type lattice Boltzmann ont été faites par notre équipe sur une géométrie identique à celle étudiée ici. Par cette approche de physique statistique,

les comportements observés par µPIV sont retrouvés : une boucle de recirculation à faible vitesse est formée dans la cavité à côté de la circulation principale du fluide newtonien. De plus, la position centrale du vortex et la pénétration des lignes de courant du canal principal dans la cavité ont été retrouvées (figure 3.16) sans toutefois leur dissymétrie.

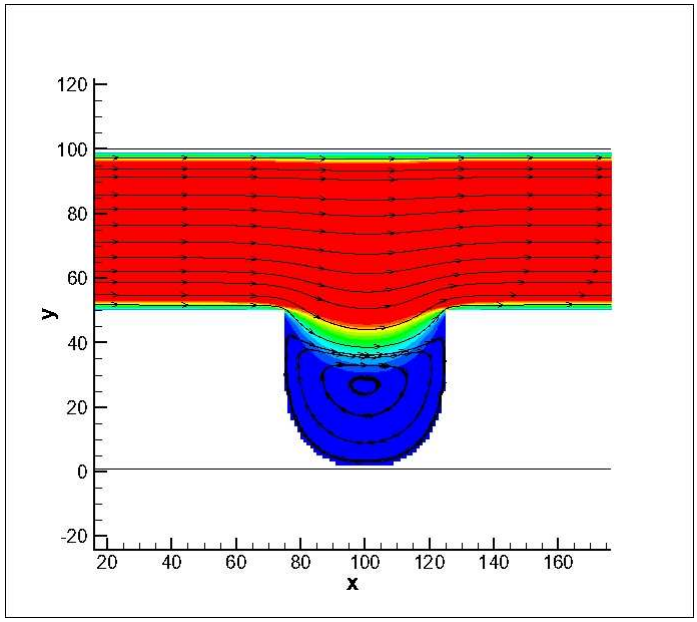


FIGURE 3.16 – Simulation numérique de lattice Boltzmann d'un écoulement newtonien à côté d'une cavité dans un canal

3.3.2 Champs de vitesses pour un fluide non-newtonien visco-élastique

L'écoulement dans la cavité a été observé avec les quatres solutions de PAAm (0,02%, 0,1%, 0,25% et 0,5%). La différence de vitesse entre le canal et la cavité observée avec les fluides newtoniens l'est également pour ces solutions non-newtoniennes. D'une manière générale, cette vitesse est d'autant plus importante que la vitesse dans le canal est élevée.

L'évolution de la déviation des lignes de courant dans le canal principal avec le débit est également observée avec ces fluides non-newtoniens. Cependant, la pénétration dans la cavité y est bien moins importante que pour le fluide newtonien. Une des principales conséquences de cette différence se situe au niveau de la position du vortex dans la cavité : celui-ci est moins repoussé au fond de la cavité pour un fluide non-newtonien, d'où sa position plus proche du canal (figure 3.17).

La seconde différence entre les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens réside dans la position du maximum de déviation. Contrairement à ce qui est décrit précédemment pour les fluides newtoniens, le maximum de déviation se situe dans la première moitié de la cavité. De plus, il est très en avant par rapport à celui des fluides newtoniens qui restait tout de même proche du centre.

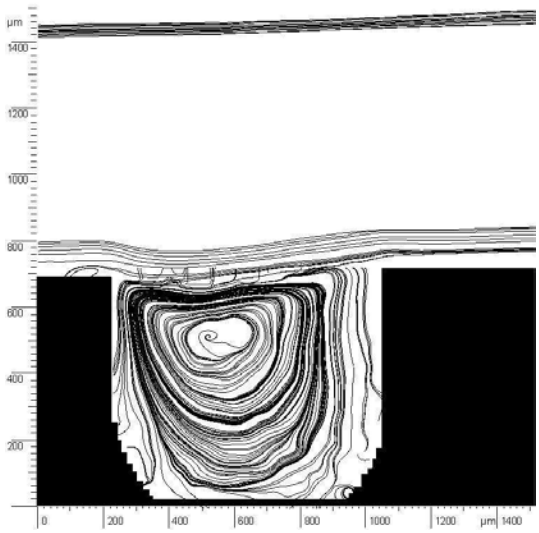


FIGURE 3.17 – Lignes de courant au niveau de la cavité de 800 µm, pour une circulation de PAAm 0,25% à 60 µL.min^{-1}

La pénétration des fluides non-newtoniens dans la cavité étant déjà limitée pour de faibles concentrations de PAAm, il est difficile de réaliser une réelle comparaison des solutions de PAAm entre elles.

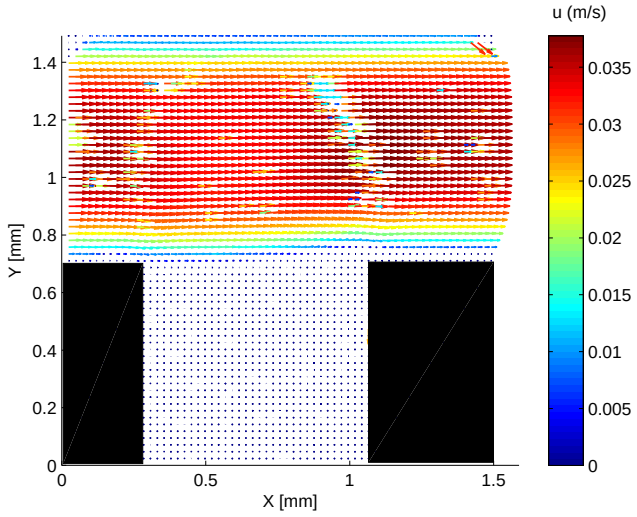
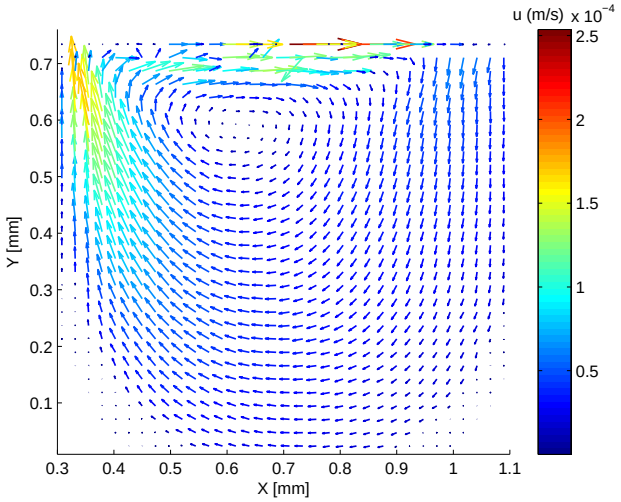
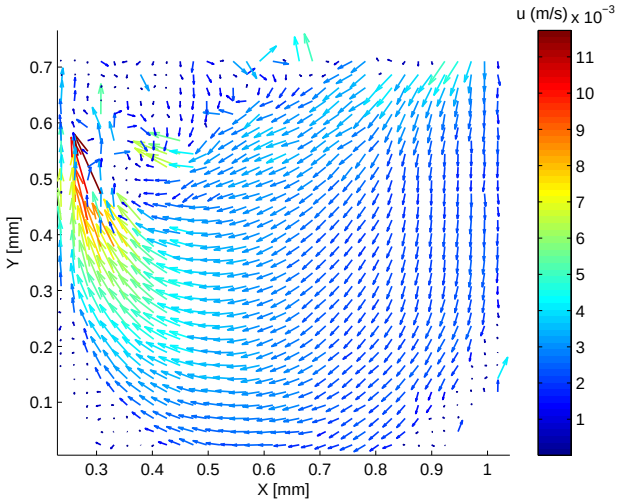


FIGURE 3.18 – Champs de vitesse dans le canal à côté de la cavité de 800 µm lors d'un écoulement de PAAm 0,1% pour $Re_g = 1$

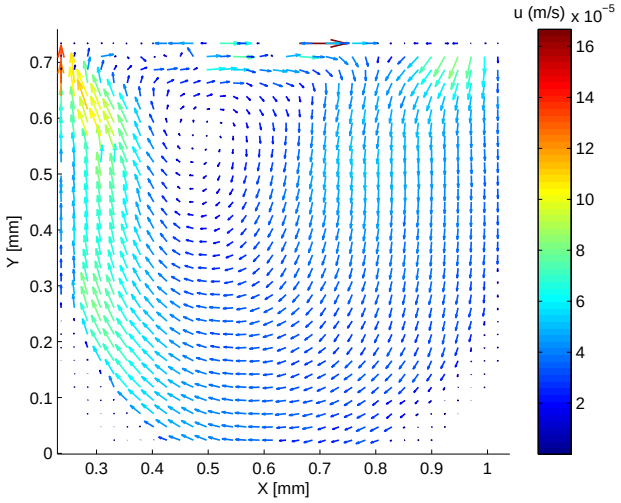
Contrairement à ce qui peut être observé pour les fluides newtoniens, dans le cas des fluides non-newtoniens, le vortex de l'écoulement secondaire occupe l'ensemble de la cavité. La position centrale du vortex dans la cavité n'est pas observée pour les solutions de PAAm (figure 3.19).



(a) PAAm 0,1%



(b) PAAm 0,25%



(c) PAAm 0,5%

FIGURE 3.19 – Champs de vitesse dans la cavité de 800 µm pour les solutions de polyacrylamide à $Re_g = 1$

En effet, avec les solutions de PAAm, la position du centre du vortex se concentre dans une zone limitée de la cavité, et ce pour les deux tailles de canal. Dans la majorité des cas, le centre du vortex est décalé en amont du milieu de la cavité et reste dans le tiers supérieur de celle-ci. En particulier, plus de 85% des points se situent dans la zone délimitée par :

$$\begin{cases} 0,15 < x^+ < 0,60 \\ 0,70 < y^+ < 1,00 \end{cases} \tag{3.7}$$

Il n'est cependant pas possible de déterminer précisément une évolution de cette position en fonction du nombre de Reynolds, comme pour le fluide newtonien. Ce comportement est semblable à ce qui a été observé dans des cavités fermées à vitesse imposée par une paroi mobile. En effet, dans ce cas, le centre du vortex est également repoussé en amont (Pakdel et McKinley (1997)) même si trois facteurs diffèrent :

1. l'écoulement dissymétrique de notre géométrie conduit à une contrainte normale hétérogène dans la cavité due à l'élasticité du fluide ;
2. la différence de géométrie du fond de la cavité qui est ici arrondie et non pas à angles droits ;
3. la condition de limite de mise en mouvement du fluide dans la cavité. L'entraînement du fluide ne se fait pas ici avec une surface plane solide à vitesse constante, mais avec une surface libre où des échanges de fluide peuvent intervenir sous forme convective.

Le facteur géométrique de la cavité arrondie est probablement la principale raison pour laquelle il n'y a qu'un seul vortex développé dans la cavité pour toutes les conditions expérimentales étudiées ici. En effet, les vortex secondaires observés dans la littérature pour des cavités d'une taille supérieure à la nôtre est le résultat de recirculations d'angles. Avec une cavité à bords droits, il est tout à fait envisageable que nous puissions également en observer étant donné les similitudes de comportements constatés par ailleurs.

La différence de pénétration du fluide entre fluide newtonien et fluide non-newtonien dans la cavité est à comparer à ce qui a été observé dans le cas de la géométrie du trou de pression (figure 3.20).

En effet, l'interprétation de Tanner et Pipkin (1969) semble cohérente avec nos résultats, malgré la différence de confinement de notre géométrie. Pour les fluides non-newtoniens, les forces normales génèrent une tension le long des lignes de courant qui va tendre à faire sortir le fluide de la cavité. La pénétration sera ainsi moins prononcée que pour les fluides newtoniens où les forces normales n'agissent pas, mais seulement l'inertie. Ce phénomène est responsable de la différence de pression entre le fond d'une cavité et l'écoulement sur la paroi opposée à celle-ci qui peut générer des erreurs de mesure de pression avec des fluides non-newtoniens et qui rend possible la détermination des contraintes normales de fluides viscoélastiques avec des appareils tels que celui décrit par Lodge (1996). La difficulté de déterminer précisément les champs de vitesse dans leur globalité (dans la cavité et dans le canal en même temps) en raison de leur forte différence en amplitude nous limite cependant pour déterminer ces forces normales.

Toutefois, il est possible de constater que la pénétration des fluides non-newtoniens dans la cavité, limitée même à de faibles vitesses, témoigne de l'importance des forces normales et du comportement viscoélastique de ces fluides sur leur circulation dans les procédés microstructurés.

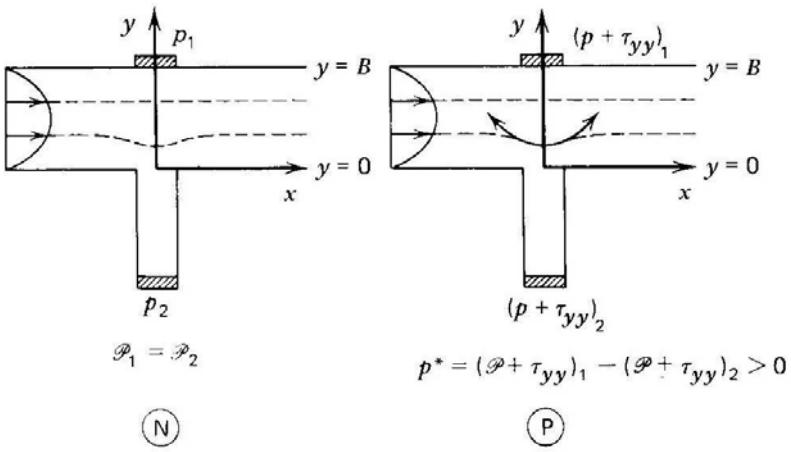


FIGURE 3.20 – Principe de l'erreur du trou de pression (N : fluide newtonien ; P : polymère) : la circulation de polymère entraîne l'apparition d'une erreur de pression en raison de la présence de contraintes normales (Bird *et al.* (1987))

3.3.3 Vitesse de cisaillement

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est déterminée à partir de (Bird *et al.* (1987)) :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}\overline{\overline{\dot{\gamma}}} : \overline{\overline{\dot{\gamma}}}} \tag{3.8}$$

En considérant uniquement deux composantes cartésiennes suivant les coordonnées x (axe longitudinal au canal principal) et y (axe perpendiculaire au canal principal) du plan médian horizontal dans la cavité, le tenseur $\overline{\overline{\dot{\gamma}}}$ représentant la vitesse de cisaillement s'écrit :

$$\overline{\overline{\dot{\gamma}}} = \begin{bmatrix} 2\frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} & 0 \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} & 2\frac{\partial u_y}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{3.9}$$

L'intensité de la vitesse de cisaillement est donc calculée à partir des composantes du champ de vitesse par :

$$\dot{\gamma} = \sqrt{2\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial u_y}{\partial y}\right)^2} \tag{3.10}$$

Avec u_x et u_y les composantes de la vitesse en coordonnées cartésiennes.

Pour les fluides newtoniens, le champ de cisaillement est plutôt symétrique dans la cavité, comme le vortex l'est. La vitesse de cisaillement est plus élevée lorsque le fluide est situé à côté du canal principal, de l'ordre de quelques s^{-1} pour des Reynolds compris entre 1 et 10.

Au contraire, pour les fluides non-newtoniens, une très forte dissymétrie peut être observée. La figure 3.21 présente le champ de cisaillement dans la cavité de 800 µm lors de l'écoulement de PAAm 0,5% pour $Re_g = 0,1$. La vitesse de cisaillement est de l'ordre de 1 s^{-1} pour ce Reynolds, ce qui est comparable à l'ordre de grandeur pour les fluides newtoniens, mais toutefois légèrement inférieur. Pour de telles vitesses de cisaillement, la courbe d'écoulement de la solution de PAAm 0,5% (figure 2.6) situe sa viscosité en pleine zone de rhéofluidification. La viscosité de la solution joue donc un rôle important, au même titre que les forces normales. La différence de viscosité au sein même de la cavité peut justifier la dissymétrie observée avec les solutions de PAAm. La vitesse de cisaillement est la plus importante à l'entrée de la cavité, lorsque le fluide connaît un élargissement brusque et plus faible dans le reste de la boucle de recirculation.

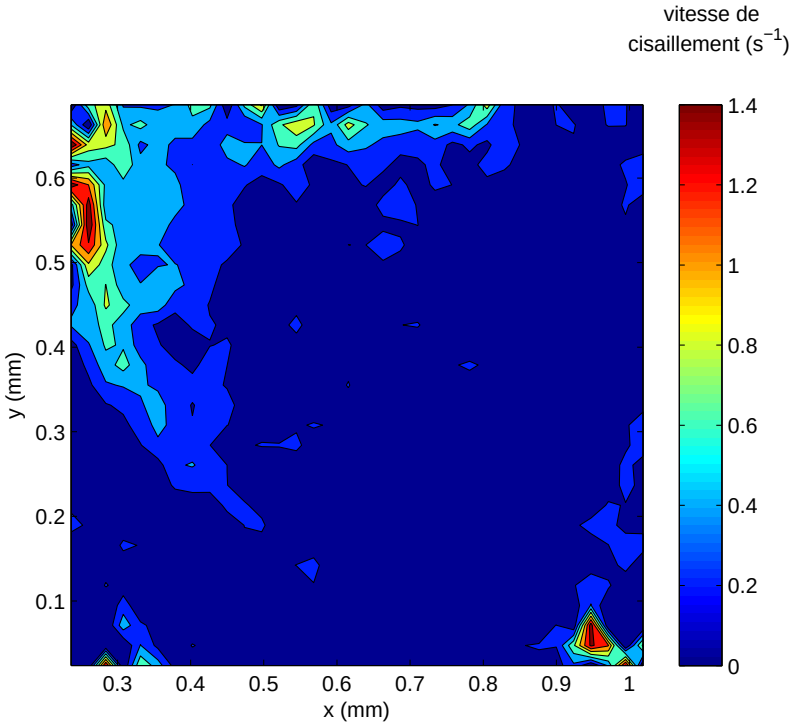


FIGURE 3.21 – Vitesse de cisaillement dans la cavité 800 µm lors de l'écoulement de PAAm 0,5% ($Re_g = 0,1$)

3.4 Bilan

La technique de µPIV a ainsi été validée pour les mesures de champs de vitesse dans des canaux droits de section carrée pour les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens en monophasique.

La différence de comportement entre des fluides newtoniens et des solutions de PAAm non-newtoniennes dans une cavité de taille inférieure au millimètre a été mise en évidence. La pénétration du fluide dans la cavité est plus importante pour l'eau que pour les fluides non-newtoniens. Le vortex est ainsi plus en profondeur pour l'eau alors qu'il reste plus proche du canal pour les solutions de polyacrylamide : l'intervention des forces normales n'est pas négligeable.

De plus, la position du vortex dans la cavité est différente : alors qu'il est plutôt central pour le fluide newtonien, le centre du vortex est décalé en amont pour les fluides non-newtoniens. Décrire précisément une différence de comportement des différents fluides non-newtoniens entre eux reste cependant difficile compte tenu de la faible vitesse dans la cavité.

Ces différences sont la conséquence du caractère non-newtonien des solutions de polyacrylamide : les forces normales et la rhéofluidication modifient le comportement du fluide dans cet écoulement à l'échelle microscopique comme à l'échelle macroscopique.

La présence de fluides viscoélastiques en microfluidique de gouttelettes va donc bel et bien perturber fortement les écoulements, en particulier de par des différences de vitesses, de présence de zones mortes dans les structures complexes et par une modification des champs de contraintes et de cisaillements. Ce chapitre en est un exemple. Il peut également servir de base à une étude de caractérisation des échanges entre un canal et une cavité ou encore permettre d'approfondir le principe d'erreur du trou de pression observé avec les fluides non-newtoniens ou également l'existence de zones stationnaires, sources potentielles de contamination.

Chapitre 4

Formation de gouttelettes en géométrie flow-focusing

Ce chapitre s'articule autour de la formation de gouttelettes dans des géométries de type flow-focusing. Après un rapide état de l'art, les régimes d'écoulements dans les géométries flow-focusing seront présentés. Ensuite, les champs de vitesses autour et dans les gouttelettes en formation seront présentés. D'un point de vue plus quantitatif, la taille des gouttelettes formées et le phénomène de rupture seront enfin étudiés.

4.1 Géométrie flow-focusing : état de l'art

À l'échelle macroscopique, il existe différentes corrélations permettant de déterminer le volume de gouttes se détachant d'un orifice en fonction du régime :

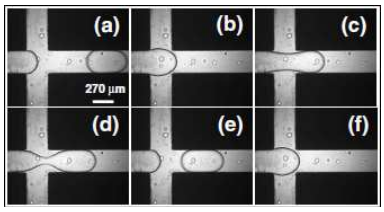
- quasi-statique : le détachement de la goutte résulte de la rupture d'un équilibre entre forces superficielles et d'entraînement (entraînement visqueux, pression) ou de poids/poussée d'Archimède,
- inertiel : le débit de la phase dispersée entre en compte dans le volume final de la goutte,
- de jets : la formation des gouttes résulte d'instabilités de Rayleigh-Plateau.

À notre échelle cependant, il est nécessaire de considérer que le confinement et les forces volumiques n'interviennent plus lors de la formation des gouttelettes.

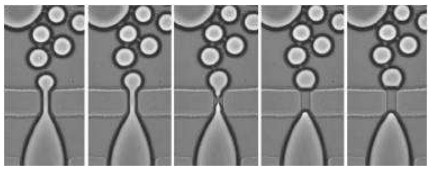
Formation de bulles

Il existe deux principales géométries de systèmes microfluidiques en flow-focusing (systèmes à convergence de l'écoulement - figure 4.1). D'une manière générale, deux courants d'un même liquide encadrent le courant d'un autre liquide immiscible au premier et forcent la formation de gouttelettes par des contraintes géométriques : passage par un orifice plus petit, restriction...

Garstecki *et al.* (2004, 2005) ont décrit la formation de bulles dans des géométries flow-focusing comme n'étant pas une simple compétition entre les forces de cisaillement et les tensions de surface. En effet, une tension de surface mesurée de manière statique à l'échelle macroscopique peut ne pas représenter le phénomène rapide de la formation d'une microbulle : même si un tensioactif diminue la tension de surface, son effet peut



(a) Funfschilling *et al.* (2009)



(b) Anna *et al.* (2003)

FIGURE 4.1 – Formation de gouttelettes en géométrie flow-focusing

ne pas être mesurable lors de la formation de bulles en microcanaux (Fu *et al.* (2009)) compte tenu de la lenteur de sa migration. A faible nombre de capillarité, le courant gazeux avance dans l'orifice, d'où une limitation du débit de liquide dans la sortie. La pression hydrostatique augmente alors en amont et au niveau de l'orifice : le courant gazeux est « pincé » par le liquide. Il y a effondrement du cou de la bulle qui devient instable et casse rapidement. Pour le système eau/air, la tension interfaciale est bien plus importante que pour les systèmes liquide/liquide et la viscosité de l'air est faible, d'où un phénomène de rupture très rapide. Les bulles ont été obtenues avec une polydispersité inférieure à 2%. Le mécanisme suggère un volume de bulle fonction de la pression appliquée au courant gazeux, du débit de liquide et de sa viscosité :

$$V \propto \frac{p}{Q_c \mu} \tag{4.1}$$

Dollet *et al.* (2008) ont complété ce mécanisme par l'étude de l'étape ultime du détachement de la bulle : cette étape est contrôlée uniquement par l'inertie du gaz et du liquide, et non par capillarité.

La seconde géométrie (jonction en croix) a également été étudiée. Cubaud *et al.* (2005) ont étudié la formation de bulles dans une telle jonction sous forme expérimentale et numérique, en insistant sur l'influence des débits de gaz et de liquide sur la taille et la distribution de taille des gouttelettes, L représentant la longueur de la gouttelette (paramètre qui dépend de la taille du canal) :

$$\frac{L}{a} = \left(\frac{Q_c}{Q_c + Q_d} \right)^{-1} \tag{4.2}$$

Formation de gouttelettes

Lors de la formation de gouttelettes, la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue est bien plus faible que dans le cadre de la formation de bulles.

Tan *et al.* (2008) ont étudié la formation d'émulsions directes et inverses dans cette géométrie en croix et les effets des débits des 2 phases ainsi que de leurs propriétés (viscosités) sur les tailles des gouttelettes. En comparant les influences de ces paramètres par rapport à celles qui avaient été observées dans une jonction T, les auteurs ont constaté plusieurs différences. Ils attribuent ces différences au fait que la jonction T est asymétrique alors que la jonction en croix est symétrique : une paroi a été remplacée par une interface

eau/huile. L'effet des parois est donc limité dans le flow-focusing et les effets de la force de cisaillement de la phase continue sont augmentés. Un nombre capillaire critique a également été mis en évidence par la comparaison entre les résultats obtenus lors de la formation de bulles et ceux obtenus lors de la formation de gouttelettes. Ce nombre capillaire critique, de l'ordre de 10^{-2} correspond à la limite au-dessus de laquelle les contraintes de cisaillement commencent à jouer un rôle non négligeable dans le phénomène de rupture des gouttelettes, d'où les différences de comportement entre ce qui avait été observé avec les bulles. Les auteurs ont exprimé la taille des gouttelettes obtenues dans un flow-focusing en croix par la relation suivante, où k, α et β sont des constantes empiriques :

$$\frac{L}{a} = k \left(\frac{Q_c}{Q_d}\right)^{\alpha} Ca^{\beta} \tag{4.3}$$

Régimes d'écoulement

L'une des particularités des géométries flow-focusing réside en la quantité importante de régimes qui peuvent être observés lors de la formation de gouttelettes, avec comme conséquence une grande variété de taille de gouttelettes, ainsi que l'existence de régimes établis sans formation de gouttelette. Anna *et al.* (2003) ont ainsi étudié l'influence des débits des deux phases et du ratio de ces débits (le débit de phase continue huileuse étant toujours supérieur à celui de phase dispersée aqueuse) pouvant aboutir à la formation de gouttelettes dont la taille pouvait être bien plus petite que celle de l'orifice. Les distributions de taille des gouttelettes obtenues sont également variées : aussi bien monodisperses que polydisperses.

Les régimes d'écoulement sont variés et la taille des gouttelettes formées ne suit pas une loi globale. Cubaud et Mason (2008) ont obtenu en fonction du régime, pour des fluides newtoniens et $\mu_d > \mu_c$:

– en régime bouchon :

$$\frac{L}{a} \approx \begin{cases} 2,2.10^{-3} \left(\frac{Q_c}{Q_d+Q_c} Ca_c\right)^{-1} & \text{pour } L > 2,5a \\ 0,5 \left(\frac{Q_c}{Q_d+Q_c} Ca_c\right)^{-0,17} & \text{pour } L < 2,5a \end{cases} \tag{4.4}$$

– en régime de jet :

$$\frac{d}{a} \approx 3,1 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.5}$$

Il est enfin intéressant de noter une étude faite par Ward *et al.* (2005), comparant deux méthodes d'introduction des fluides dans les systèmes microfluidiques : contrôle du débit en entrée ou contrôle de la pression à l'entrée. Théoriquement, pour des écoulements monophasiques à faible nombre de Reynolds, la perte de charge et le débit sont liés de manière linéaire en régime permanent. Toutefois, des différences significatives ont été notées entre les 2 modes d'introduction des fluides pour les écoulements polyphasiques. En effet, la présence d'interfaces complique cette relation linéaire. Les tailles de gouttelettes minimales sont ainsi de l'ordre de la largeur du canal d'entrée pour les deux modes, mais la transition de taille est très variable selon le mode choisi. Cette étude illustre bien les différences qui peuvent être observées selon les conditions expérimentales choisies.

L'importance de la concentration en tensioactif dans l'établissement de certains régimes d'écoulement a été quant à elle mise en évidence pour un système flow-focusing (Anna et Mayer (2006)).

Formation de très petites gouttelettes

Il est de plus possible de former de très petites gouttelettes, i.e. dont la taille est bien inférieure à celle des canaux, dans les jonctions flow-focusing.

Des gouttelettes satellites peuvent également se former dans les jonctions flow-focusing à la suite des gouttelettes principales (Tan et Lee (2005)). La formation de ces gouttelettes satellites peut être à la fois un avantage et un inconvénient. D'une part, ces gouttelettes augmentent la polydispersité de l'émulsion formée. Les risques de vieillissement prématuré et rapide des émulsions sont donc augmentés en favorisant le mûrissement d'Ostwald par exemple. Il est cependant possible de « trier » ces gouttelettes pour obtenir des émulsions de taille bien inférieure à la dimension du canal (Tan *et al.* (2004)). Les gouttelettes satellites formées ont un volume bien plus faible que celui des gouttelettes principales (jusqu'à 1% seulement).

C'est également une technique différente du tip-streaming permettant d'obtenir des gouttelettes dont la taille est bien inférieure à la dimension des canaux. Le tip-streaming est un régime pour lequel la forme du doigt de phase dispersée est pointue, et des gouttelettes de très petite taille se détachent de son extrémité.

L'intérêt de ces gouttelettes pourrait se révéler précieux pour la synthèse de nanoparticules.

Paramètres d'intérêt

De nombreux paramètres interviennent sur la formation des gouttelettes en jonction flow-focusing. Le premier est les débits de phases continue et dispersée, mais pas uniquement. Les propriétés des fluides ont aussi une grande importance.

Ainsi, Baret *et al.* (2009) ont montré que la stabilisation de l'interface des gouttelettes avec un tensioactif et les étapes de manipulations des ces gouttelettes possèdent des temps caractéristiques pouvant être du même ordre de grandeur (ms à s) suivant le tensioactif utilisé. L'influence de la tension interfaciale sur la taille de gouttelettes aqueuses en formation dans une phase huileuse a également été étudiée (Wu *et al.* (2008)) : plus les concentrations en Span80 et en Tween20 sont élevées, plus les gouttelettes formées sont petites. Peng *et al.* (2011) ont confirmé que la taille des gouttelettes diminue avec une augmentation de la quantité de tensioactif par des simulations numériques et des expériences dans une jonction flow-focusing. Ils ont utilisé des quantités variées de tensioactif, au-dessus et en-dessous de la concentration micellaire critique.

La cinétique d'adsorption du tensioactif à l'interface en formation est ici primordiale, et en particulier, la diffusion des tensioactifs présents dans les micelles. La physico-chimie interfaciale peut jouer un rôle important dans la stabilisation des gouttelettes lors de leur formation et influencer également leur dynamique (Ward *et al.* (2010)). Lors de la formation de gouttelettes en microsystèmes, le temps de formation des gouttelettes et la cinétique d'adsorption des tensioactifs aux interfaces peuvent en effet être du même ordre de grandeur. La tension interfaciale dynamique possède ainsi un rôle non négligeable, et plus uniquement la tension interfaciale à l'équilibre qui peut s'établir sur des temps importants selon le tensioactif utilisé. Il est ainsi possible pour une jonction T de déterminer cette tension interfaciale dynamique à partir de la mesure de la taille des gouttelettes formées (Steegmans *et al.* (2009)).

Les différentes études menées sur ces géométries ont de plus montré l'importance du rapport de viscosités des fluides. Une augmentation de la viscosité de la phase continue

entraîne une diminution de la taille des gouttelettes (Tan *et al.* (2008)). Nie *et al.* (2008) ont observé les effets de la viscosité des deux phases sur la formation de gouttelettes, leur volume et leur distribution de taille. Ils ont constaté que pour des fluides de viscosités différentes (émulsions directes), le volume des gouttelettes formées suivait une loi de puissance avec le débit de la phase continue :

$$V \propto Q_0^{\alpha} \tag{4.6}$$

avec $\alpha < 1$. Les auteurs en ont conclu que le cisaillement n'intervenait pas dans le mécanisme de formation des gouttelettes, en raison de cette faible valeur. En milieu non confiné, une influence du cisaillement se traduirait par un exposant de 3, d'où probablement une valeur inférieure, proche de 1, en milieu confiné. La rupture des fluides de faible viscosité serait contrôlée par le débit, avec un comportement à la rupture proche du mécanisme décrit par Garstecki *et al.* (2005) pour les bulles, avec pour facteur principal le rapport de débits des deux fluides, alors que pour des viscosités plus élevées, le comportement va s'éloigner de celui prédit et ce d'autant plus que les débits seront élevés.

Dietrich *et al.* (2008) ont également montré l'importance des propriétés du liquide (viscosité et tension de surface) lors de la formation de bulle en flow-focusing liée à celle de la géométrie. Les auteurs ont étudié l'influence des propriétés pour différentes géométries de flow-focusing : variation de l'angle d'entrée du fluide par rapport au canal de sortie. Selon la géométrie étudiée, la viscosité et la tension de surface n'ont pas les mêmes effets sur la taille des bulles.

La géométrie a également un impact non négligeable sur la formation des gouttelettes (Christopher et Anna (2007)). Nous garderons toutefois dans ce chapitre toujours la même configuration de géométrie flow-focusing, avec des jonctions en croix possédant des rapports d'aspects identiques (même largeur que hauteur et longueur de jonction).

Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées sur la formation de bulles et de gouttelettes en formation dans des géométries flow-focusing, mais exprimant le plus souvent les gouttelettes en fonction de leur longueur. La formation de gouttelettes satellites est quant à elle rarement abordée. Nous allons ici présenter le volume de gouttelettes en formation dans des jonctions flow-focusing. De plus, nous aborderons la rupture ainsi que la formation des gouttelettes satellites, pour des fluides de propriétés rhéologiques différentes.

4.2 Régimes d'écoulement

Les régimes d'écoulements qui peuvent être observés dans les jonctions flow-focusing sont nombreux et dépendent fortement des propriétés rhéologiques des fluides. Nous allons tout d'abord présenter quelques uns des régimes qui sont observés. Cette partie n'a pas pour but de présenter de manière exhaustive tous les régimes qui peuvent être observés dans les jonctions en fonction de toutes les propriétés différentes des fluides mais uniquement certains rencontrés dans cette étude. De cette manière, la variété des écoulements pourra être appréhendée. Nous distinguerons les émulsions directes et inverses et détaillerons certains régimes. Les régimes de formation des gouttelettes seront quant à eux étudiés ultérieurement de manière plus approfondie.

La description de ces régimes se fait à l'aide du nombre capillaire défini dans le tableau 1.1. Cette définition n'est cependant pas valable pour les fluides non-newtoniens. Un

nombre capillaire basé sur la loi de puissance de paramètres K et n (équation 2.6) décrivant la viscosité des fluides non-newtoniens peut être défini par :

$$Ca_N = \frac{Ku^n}{\sigma a^{n-1}} \tag{4.7}$$

Avec σ la tension interfaciale entre les deux fluides,
a la dimension caractéristique de la jonction.

Bien souvent, la description des phénomènes en écoulements diphasiques en microcanaux se fait avec les débits des phases Q_c et Q_d. Nous utiliserons ici également le nombre capillaire, car il permet de faire intervenir à la fois les débits mais aussi les propriétés des fluides (propriétés rhéologiques, tension interfaciale). De plus, certaines instabilités étudiées sont d'origine capillaire.

4.2.1 Émulsions inverses

Des émulsions E/H ont été fabriquées dans le canal de 250 µm en verre. La phase huileuse est composée d'huile de silicone HS5 dans laquelle du Span85 a été dispersé sous forte agitation. La phase aqueuse est de l'eau distillée, dans le cas du fluide newtonien, et de solutions de PAAm dans le cas du fluide non-newtonien.

4.2.1.1 Phase dispersée newtonienne

Diagramme des régimes Dans la gamme de débits étudiée, trois régimes principaux ont pu être observés avec une phase dispersée aqueuse. Deux régimes mixtes séparant les différentes zones ont également été observés. La figure 4.2 présente un diagramme de régimes en fonction des nombres capillaires dans la phase continue et dans la phase dispersée.

Régimes de formation de gouttelettes Le régime le plus couramment observé dans la gamme de débits balayée est le régime bouchon (P = Plug, régime de type « squeezing », figure 4.3), i.e. la formation de gouttelettes de diamètre plus grand que la largeur du canal. Le mécanisme concerné par ce régime a été décrit plusieurs fois (Garstecki *et al.* (2005); Lee *et al.* (2009b); Funfschilling *et al.* (2009)). Le doigt d'eau s'avance dans l'intersection vers le canal de sortie, diminuant la section de passage disponible pour la phase continue. Quand il touche les bords du canal de sortie, il le bouche et un cou se forme. Ce cou est allongé et s'amincit alors jusqu'à sa rupture, libérant ainsi la gouttelette. Il est possible dans certaines conditions d'observer la formation d'une gouttelette satellite à la suite de la gouttelette principale.

Quand le ratio Q_c/Q_d augmente (Ca_c plus grand et Ca_d plus petit), on entre dans le régime de type « droplet » i.e. de plus petites gouttelettes sont formées : leur diamètre diminue quand le ratio augmente, jusqu'à une valeur limite de l'ordre de la taille du canal (D = Droplet, régime de type « dripping »). La principale différence entre le régime de petites gouttelettes et le régime bouchon est que le doigt de phase dispersée ne bouche pas totalement le canal de sortie lors de son avancée (figure 4.4).

Entre ces deux régimes, une zone intermédiaire présente des gouttelettes de taille limite et assez irrégulière : certaines gouttelettes ont une taille inférieure à la largeur du canal alors que d'autres sont de diamètre égal à la largeur du canal. L'origine de cette zone

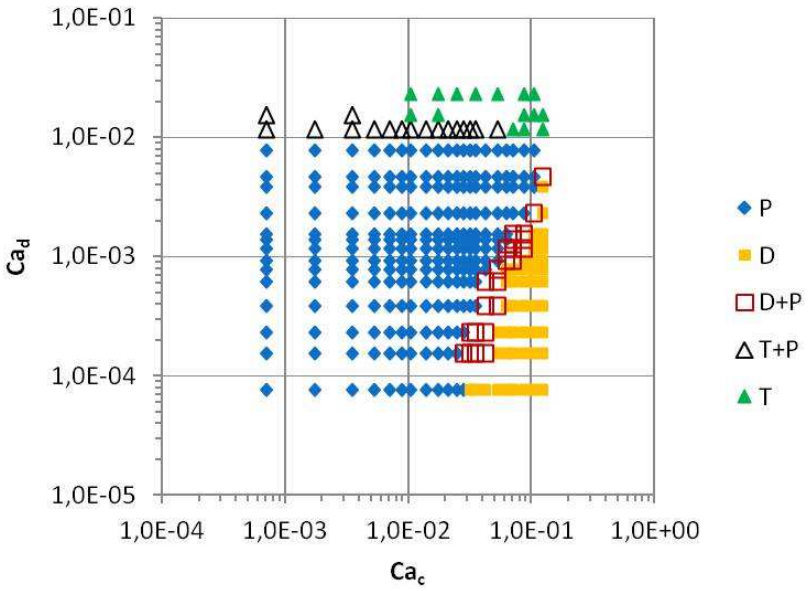


FIGURE 4.2 – Diagramme des régimes d'écoulement : eau distillée dans HS5 en présence de Span85 1% (P : bouchons ; D : petites gouttelettes ; T : filaments)

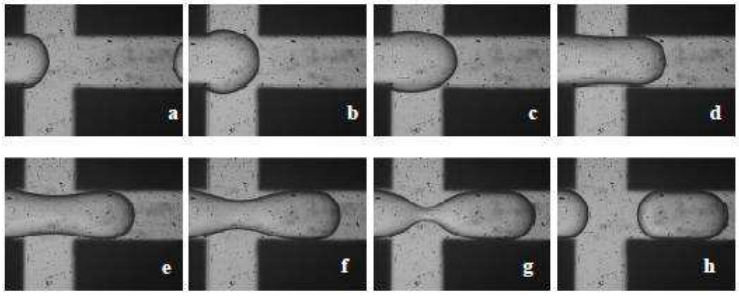


FIGURE 4.3 – Formation d'une gouttelette d'eau ($Q_d = 5$ µL.min^{-1}) dans HS5 ($Q_c = 50$ µL.min^{-1}) : (a) $t = 0$ s ; (b) $t = 0,124$ s ; (c) $t = 0,172$ s ; (d) $t = 0,194$ s ; (e) $t = 0,208$ s ; (f) $t = 0,22$ s ; (g) $t = 0,224$ s ; (h) $t = 0,226$ s

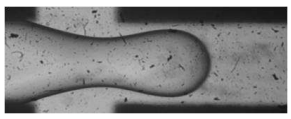


FIGURE 4.4 – Avancée de la phase dispersée aqueuse ($Q_d = 1$ µL.min^{-1}) dans HS5 ($Q_c = 100$ µL.min^{-1})

irrégulière n'est pas connue exactement : il est possible que cette transition se fasse sur une zone faisant intervenir des fluctuations bien plus grandes.

Autres régimes Lorsque $Ca_d > 10^{-2}$, le débit de phase dispersée est trop important pour former des gouttelettes régulières ou des bouchons. Le doigt de phase dispersée colle aux parois du microcanal qui mouillent pourtant préférentiellement l'huile. Pour des régimes intermédiaires, de très grands bouchons dont la longueur est supérieure à 4 mm peuvent être formés. Ces problèmes de mouillage se traduisent par des écoulements non symétriques et stratifiés. De meilleures conditions de mouillage devraient permettre d'atteindre des régimes plus réguliers. La faible viscosité de la phase dispersée n'aide en outre pas à la stabilisation de régimes stratifiés.

Modification des fluides Alors qu'il n'a pas été observé ici, le régime de tip-streaming peut également apparaître lorsque la quantité de tensioactif est augmentée (ici, ajout d'un second tensioactif dans la phase dispersée qui permet de diminuer la tension interfaciale) et quand le débit de phase continue augmente. De même, une augmentation de la viscosité de la phase continue permet aussi d'atteindre ce régime de tip-streaming (par exemple formation de gouttelettes d'eau dans HS10).

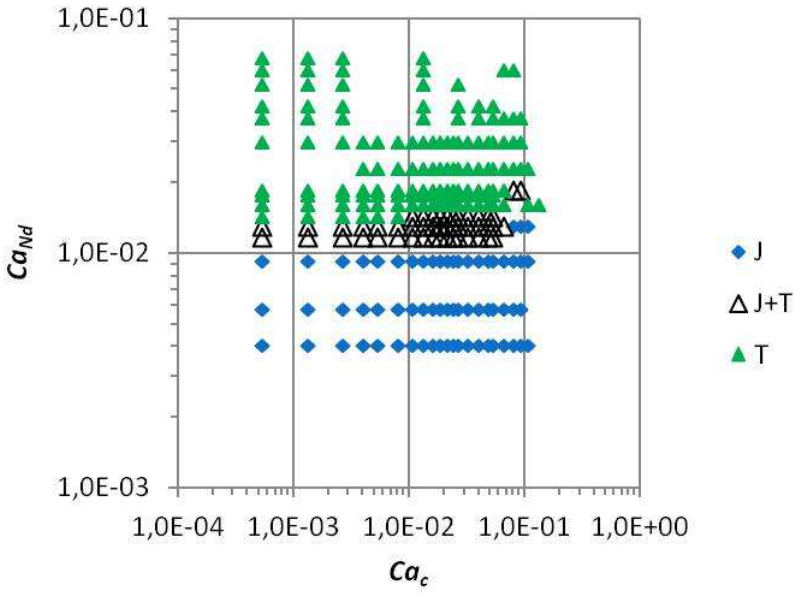
4.2.1.2 Phase dispersée non-newtonienne

Diagramme des régimes Pour des solutions de PAAm, deux régimes sont principalement obtenus : un régime de « jet », et un régime de type « filament » (figure 4.5a).

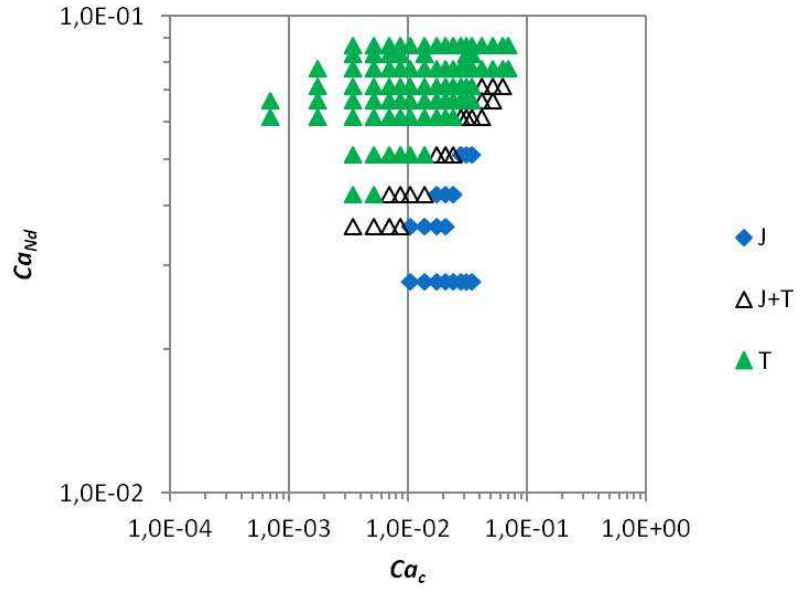
Gouttelettes de PAAm Pour de faibles nombres capillaires dans la phase dispersée de PAAm 0,02 % ($Ca_d < 10^{-2}$), des gouttelettes sont formées par jet. L'entrée de la phase dispersée dans l'intersection est similaire à celle de l'eau : avec une concentration différente et des viscosités différentes, le résultat présenté par Arratia *et al.* (2007) est retrouvé. Le doigt de phase dispersée progresse alors vers la sortie, avec formation d'un cou. Cependant, quand le doigt arrive dans le canal de sortie, le cou ne se rompt pas mais s'étire et s'amincit progressivement avant de seulement casser (figure 4.6). La gouttelette ainsi libérée l'est bien en aval de l'intersection.

La rupture du cou très long entraîne la formation d'une myriade de petites gouttelettes satellites qui augmente très fortement la polydispersité de l'émulsion (figure 4.7). Cela pourrait s'avérer réellement problématique pour l'émulsion et sa stabilité dans le temps. Il est difficile de déterminer précisément le nombre et le volume de ces gouttelettes satellites, étant donné la longueur de canal sur laquelle elles se forment - plus d'un centimètre - et la taille très petite de ces gouttelettes. Le compromis entre la largeur du champ de prise de vue du couple microscope/caméra, la résolution des images et la fréquence de prise d'images ne peut pas être établi de manière correcte avec nos outils. Cependant, la viscoélasticité du fluide intervient probablement dans l'élongation du filament.

Filaments de PAAm Pour des nombres capillaires de la phase dispersée plus importants ($Ca_d > 10^{-2}$), un long filament stable de phase dispersée est formé dans l'huile de silicone (figure 4.8). Plus le ratio Q_c/Q_d est élevé, plus le filament est fin. Dans ce régime, le filament de phase dispersée a également tendance à mouiller les parois du microcanal,



(a) PAAm 0,02%



(b) PAAm 0,1%

FIGURE 4.5 – Diagramme des régimes d'écoulement : solution de PAAm dans HS5 en présence de Span85 1% (J : jets ; T : filaments)

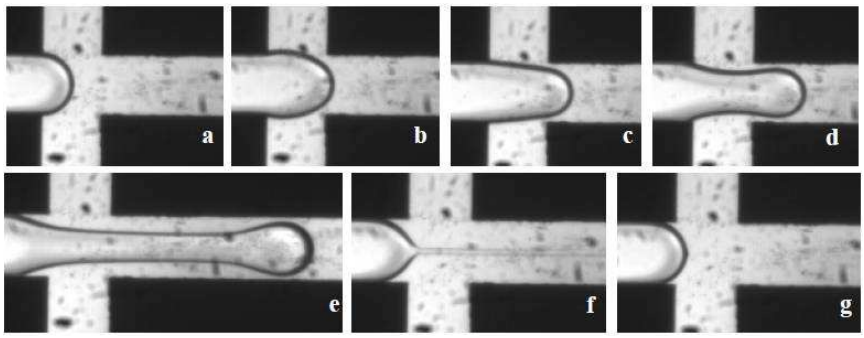
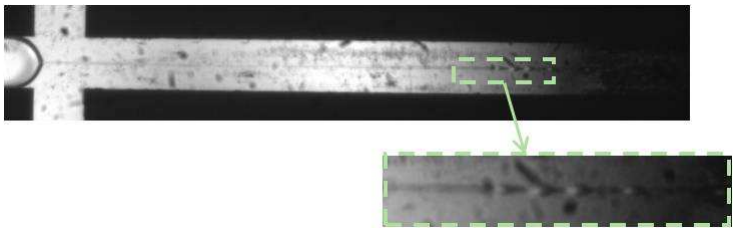
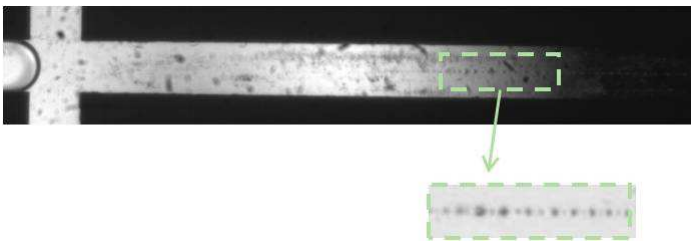


FIGURE 4.6 – Formation d'une gouttelette de PAAm 0,02% ($Q_d = 1$ µL.min^{-1}) dans HS5 ($Q_c = 100$ µL.min^{-1}) en régime de jet : (a) $t = 0$ s ; (b) $t = 0,132$ s ; (c) $t = 0,148$ s ; (d) $t = 0,158$ s ; (e) $t = 0,18$ s ; (f) $t = 0,5$ s ; (g) $t = 0,598$ s



(a) Avant rupture



(b) Après rupture

FIGURE 4.7 – Formation d'une myriade de gouttelettes satellites de PAAm 0,02% dans HS5

en particulier lorsque le filament est large. L'évolution de la taille du filament avec les débits sera détaillée dans le paragraphe 4.4.4.1.

Régime intermédiaire Le régime intermédiaire peut être vu comme un fil sur lequel se déplacent des « perles ». La phase dispersée s'accumule à la jonction. Par entraînement par la phase continue, elle se déplace ensuite le long du fil de phase dispersée non rompu (figure 4.9). Visiblement, l'instabilité interfaciale intervient dans ce régime en plus de la viscoélasticité.

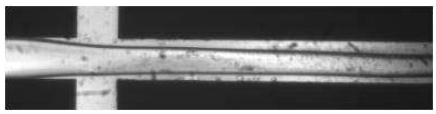


FIGURE 4.8 – Filament de PAAm

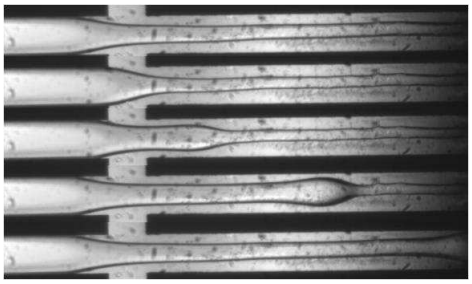


FIGURE 4.9 – Régime intermédiaire entre formation de gouttelettes de PAAm / filaments de PAAm, dit de « perles »

La figure 4.10 présente l'évolution de la fréquence f de formation de gouttelettes pour le régime de jet et la fréquence de détachement de « perles » - accumulation de phase dispersée - pour le régime intermédiaire. La pseudo-fréquence de formation des gouttelettes est trop élevée pour avoir une rupture totale du filament et la formation de gouttelettes, mais pas suffisante pour donner un régime de type filaire : il y a donc une fréquence limite de formation des gouttelettes qui s'élève à 5 s^{-1} dans le cas de la solution de PAAm 0,02% en écoulement dans un fluide de viscosité 5 mPa.s. Ceci donne une bonne idée des effets parfois inattendus que peuvent donner des fluides non-newtoniens dans les écoulements microfluidiques, confirmant leur caractère particulier à cette échelle déjà mis en évidence dans le chapitre 3.

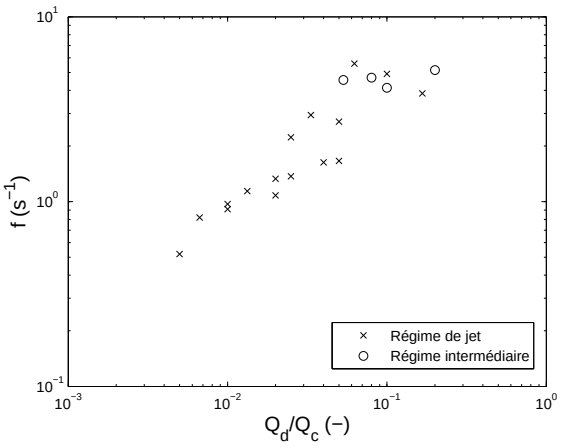


FIGURE 4.10 – Évolution de la fréquence de formation de gouttelettes de PAAm 0,02% dans HS5 en fonction du rapport des débits

En augmentant la quantité de PAAm dans la phase aqueuse (0,1%, figure 4.5b), la solution devient plus visqueuse mais a également un caractère viscoélastique plus marqué. Le régime stratifié devient quasiment majoritaire, et une augmentation du caractère viscoélastique de la solution non-newtonienne conduirait uniquement à de tels régimes.

Il est plus difficile de former des gouttelettes de PAAm avec une phase continue assez peu visqueuse (quelques mPa.s). Pour cela, il est nécessaire de travailler à de très faibles vitesses de phase dispersée ($u_d < 10^{-4}$ m.s^{-1}), avec des débits de phase continue importants. Une augmentation de la viscosité de la phase continue s'avère indispensable pour contrer le phénomène viscoélastique. La modification du rapport de viscosités Λ a ainsi un effet très marqué sur les régimes de formation des gouttelettes lorsque des fluides non-newtoniens sont utilisés. Il est cependant difficile de définir une unique viscosité pour les fluides non-newtoniens étant donné leur caractère rhéofluidifiant. Le rapport de viscosités est défini par :

$$\Lambda = \frac{\mu_d}{\mu_c} \tag{4.8}$$

La différence particulièrement marquée entre les régimes d'écoulement du fluide newtonien et du fluide non-newtonien vient de l'élasticité de la solution de PAAm. Cela conduit à un décalage de la rupture et donc de la formation de la gouttelette dans l'espace. De plus, concernant les filaments, ils sont beaucoup plus stables dans le cas du fluide non-newtonien que du fluide newtonien, conséquence de cette élasticité qui permet à l'écoulement de garder sa cohérence. Nous pensons que cette stabilité des filaments vient de l'importante élasticité des solutions de PAAm et aussi des importantes contraintes normales développées. Ces propriétés facilitent l'élongation des filaments.

Cette première observation des régimes d'écoulement en émulsions inverses met ainsi en évidence :

1. l'importance des problèmes de mouillage dans l'établissement des régimes d'écoulement et qui ne peuvent pas être omis dans une étude sur une large gamme de débits ;
2. l'influence des propriétés rhéologiques des fluides également en écoulements diphasiques, conduisant à des régimes d'écoulement bien spécifiques ;
3. l'influence du rapport de viscosités Λ sur l'établissement des régimes d'écoulements.

4.2.2 Émulsions directes

Le même type d'observation a été réalisé avec des émulsions directes : des gouttelettes d'huile de silicone HS5 sont formées dans des solutions aqueuses newtonienne (eau + SDS 2%) ou non-newtonienne (PAAm + SDS 2%).

Fluides newtoniens Dans le cas de la phase continue newtonienne, le même type de diagramme de régime est obtenu que pour l'émulsion inverse présentée dans le paragraphe 4.2.1.1. En particulier, des filaments de phase dispersée se forment pour un nombre capillaire $Ca_d > 10^{-2}$ et des gouttelettes sont formées sinon. Cette limite est remarquable car le rapport de viscosités est totalement différent (inversion de phase). Le régime de tip-streaming est quant à lui atteint pour de très grandes vitesses de phase continue ($u_c > 0,10$ m.s^{-1}) et la formation de filament pour $u_d > 0,05$ m.s^{-1}.

Fluides non-newtoniens Dans le cas de la phase continue non-newtonienne, le régime de tip-streaming est observé sur une plus grande gamme de débits (figure 4.11). Cependant, plus que le caractère non-newtonien de la phase dispersée, les débits et les viscosités sont à mettre en cause dans l'apparition de ce régime : il est également possible d'observer la formation de très petites gouttelettes en tip-streaming avec des fluides newtoniens.

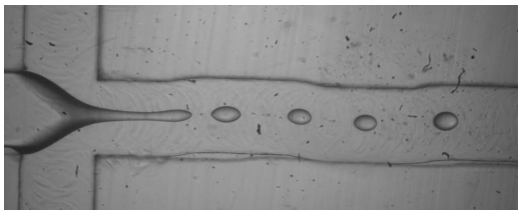
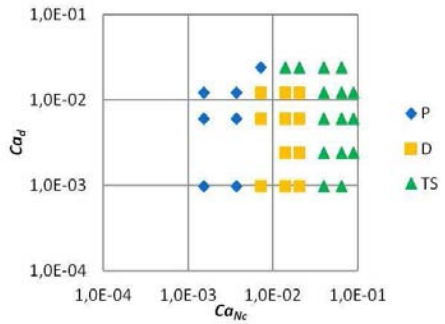


FIGURE 4.11 – Formation de gouttelettes de HS5 dans PAAm 0,01% en présence de SDS 2% en régime de tip-streaming

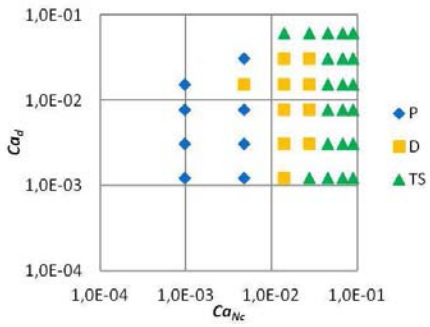
Même si les diagrammes pourraient sembler proches entre ces deux solutions, en dehors du fait que les transitions vers les régimes de tip-streaming et de formation de filaments se font à des nombres capillaires inférieurs avec la solution non-newtonienne, une distinction majeure intervient dans la formation de gouttelettes satellites. Celles-ci se forment à la suite des gouttelettes primaires. Le mécanisme de leur formation sera détaillé par la suite. Il est cependant possible de constater tout d'abord qu'il n'y a globalement qu'une seule gouttelette satellite avec la solution de SDS alors qu'il y en a plusieurs avec la solution de PAAm. Il peut y en avoir jusqu'à plus de 10, de tailles différentes.

La figure 4.12 présente trois diagrammes de régimes pour la formation de gouttelettes de HS5 dans des solutions de PAAm (50 ppm, 200 ppm et 1000 ppm) en présence de SDS 2%. Les solutions les moins concentrées (50 et 200 ppm) sont très peu rhéofluidifiantes en raison de la présence de SDS (voir annexe A.2.2) et de la faible quantité de PAAm présente. La viscosité est cependant doublée pour la solution de 200 ppm par rapport à la 50 ppm. Il est toutefois possible de constater que les diagrammes pour ces deux concentrations sont très proches, avec des transitions de régimes relativement semblables. Dans ces phases continues plus visqueuses que l'eau, le régime de tip-streaming apparaît plus facilement qu'avec une solution aqueuse de SDS. Le caractère légèrement élastique doit également intervenir. Pour la solution plus fortement non-newtonienne de 1000 ppm, le régime de tip-streaming apparaît bien plus tôt (à de plus faibles Ca_c). Le régime de tip-streaming est ainsi facilité par un débit important de phase continue ($Ca_c > 2.10^{-2}$) et de faibles débits de phase dispersée. La limite est mobile suivant le caractère plus ou moins viscoélastique de la phase continue.

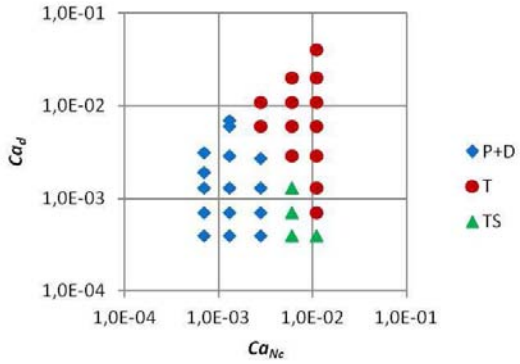
La solution de PAAm 1000 ppm présente surtout le régime de formation de filaments (T : threading) qui prend une proportion bien plus importante des régimes d'écoulements. A forts Ca_c ($> 10^{-2}$), des filaments de phase dispersée se forment même à faibles débits de phase dispersée ($Ca_d < 10^{-3}$). Comme pour les émulsions inverses, la cohérence de l'écoulement apportée par la viscosité élevée et l'élasticité du PAAm induit une stabilisation plus importante du régime de filaments.



(a) PAAm 50ppm



(b) PAAm 200ppm



(c) PAAm 1000ppm

FIGURE 4.12 – Diagramme des régimes d'écoulement : HS5 dans PAAm en présence de SDS 2% (P : plug droplet ; D : droplet ; TS : tip-streaming ; T : threading)

4.3 Formation de gouttelettes dans une géométrie flow-focusing : champs de vitesse

La mesure des champs de vitesse permet de mieux appréhender la circulation des fluides, et dans le cas de l'émuslification en microcanaux, le détachement des gouttelettes lors de leur formation. Des mesures de champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de bulles dans une jonction flow-focusing a été réalisée par Fu *et al.* (2009). Il est cependant possible que les différences importantes dans les viscosités et les tensions interfaciales mises en jeu dans le cas d'un écoulement diphasique faisant intervenir deux liquides aient une influence non négligeable sur ces champs de vitesse. Il serait ainsi intéressant de pouvoir les comparer.

De plus, les études déjà menées sur les champs de vitesse lors de la formation de gouttelettes dans un système flow-focusing s'intéressent majoritairement à des fluides newtoniens (Funfschilling *et al.* (2009)) et à la recirculation interne dans les gouttelettes à des instants ultérieurs à leur formation (Sarrazin *et al.* (2006)). Concernant les jonctions

T, des études ont également présenté les champs de vitesse correspondant à la circulation du fluide dans une gouttelette pendant sa formation (Nguyen *et al.* (2006)) mais pour des débits extrêmement faibles ou encore après leur formation (Kinoshita *et al.* (2007)).

Les champs de vitesse dans la phase continue et dans la phase dispersée ont été mesurés lors de la formation de gouttelettes dans les jonctions flow-focusing par μPIV. Les particules traçantes utilisées ici étant en solution dans l'eau, des émulsions directes ont été utilisée pour réaliser les mesures dans la phase continue et des émulsions indirectes pour les mesures dans la phase dispersée.

4.3.1 Champs de vitesse dans la phase continue

4.3.1.1 Phase continue newtonienne

La figure 4.13 présente les champs de vitesse qui sont typiquement mesurés dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone dans l'eau en jonction flow-focusing (FF400) dans un régime de type « bouchon ». Aucune échelle de temps n'est indiquée en raison de la rapidité du phénomène de formation des gouttelettes (quelques ms). Il n'est en effet pas possible d'observer les champs de vitesse pour toutes les étapes de formation de la gouttelette ; les images présentées correspondent donc à des gouttelettes différentes. Cependant, étant donné la régularité de la formation des gouttelettes et leur faible polydispersité, il est possible de concevoir que ces champs de vitesses sont représentatifs pour toutes les gouttelettes.

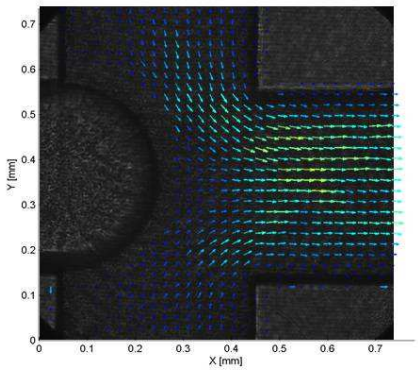
Ces champs de vitesse sont similaires à ceux qui avaient été observés par Fu *et al.* (2010) lors de la formation de bulles en solution aqueuse pour une configuration de canal identique. En raison de la présence de la phase dispersée, les champs de vitesse ne sont pas uniformes dans les canaux latéraux d'arrivée de la phase continue. De plus, la vitesse dans le canal de sortie est bel et bien plus importante que dans les canaux d'entrée (diminution de la section de passage du fluide pour un débit volumique constant), avec un rapport environ égal à 4 comme en écoulement gaz / liquide. La différence de viscosité n'a ainsi pas d'incidence sur le champ de vitesse dans la phase continue.

Les courants vont de la phase continue et entrent directement dans le canal de sortie (figure 4.13a) lorsque la phase dispersée commence à arriver dans l'intersection.

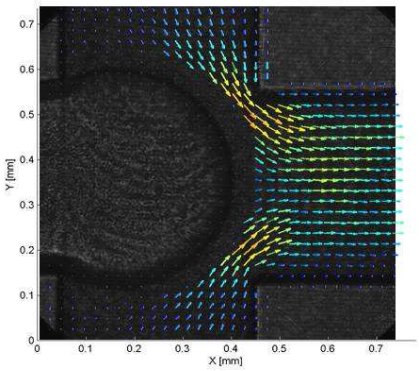
Au fur et à mesure de l'avancée de la phase dispersée dans l'intersection vers la sortie (figures 4.13b et 4.13c), la section de passage de la phase continue diminue, permettant l'observation d'une accélération du fluide dans cette section. La phase dispersée « bouche » ensuite la sortie (figure 4.13d) avant la rupture. Juste après la rupture, l'écoulement est fortement perturbé (figure 4.13e), ce qui témoigne de l'énergie surfacique libérée à cet instant. Il est possible d'observer un point d'arrêt autour de la gouttelette satellite qui ne suit pas immédiatement la gouttelette principale dans le canal de sortie - ce temps d'arrêt va dépendre des débits mis en jeu.

La vitesse de cisaillement moyenne est de l'ordre de la centaine de s^{-1} pour les différentes étapes de formation de la gouttelette. Ce champ est présenté sur la figure 4.14 pour l'étape d'amincissement du cou de la figure 4.13d.

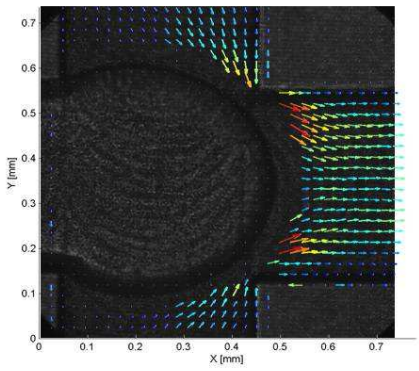
Le cisaillement est le plus intense à la base du cou, ce qui va tendre à faciliter la rupture. Cette zone, située juste avant le canal de sortie, est la zone de cisaillement la plus intense quelle que soit l'étape de formation : cela facilite à la fois la recirculation que nous aborderons au paragraphe 4.3.2 qui suit et aussi le détachement de la gouttelette.



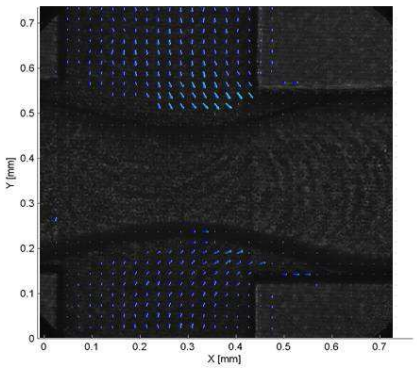
(a) Entrée de la phase dispersée



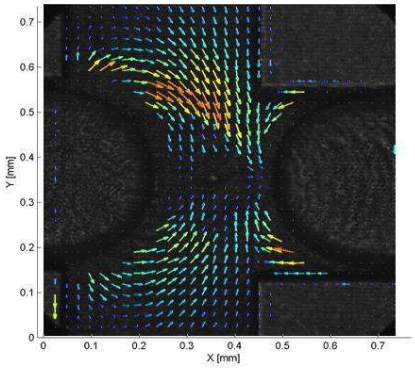
(b) Avancée de la phase dispersée



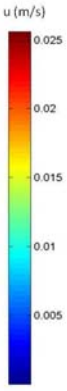
(c) Arrivée dans le canal de sortie



(d) Amincissement du cou



(e) Rupture



(f) Échelle

FIGURE 4.13 – Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans l'eau en présence de SDS 2% ($Q_c = 100$ µL.min^{-1} ; $Q_d = 20$ µL.min^{-1})

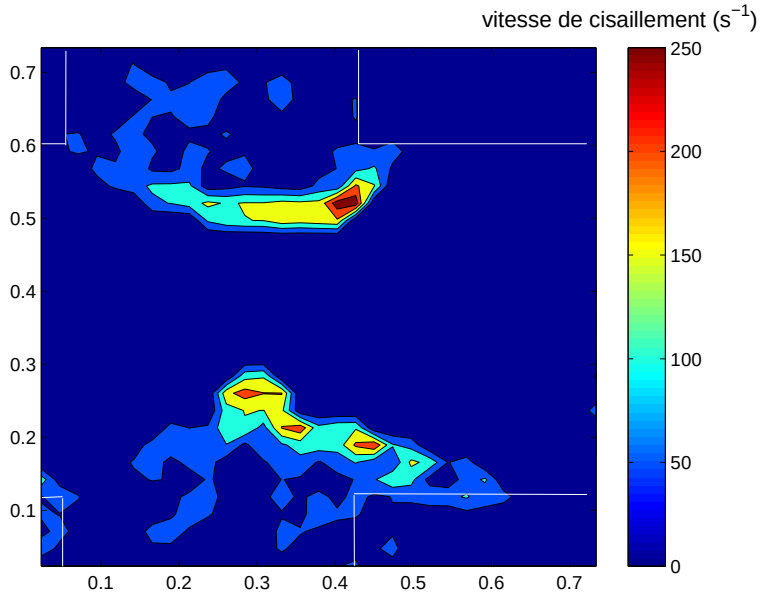


FIGURE 4.14 – Vitesse de cisaillement lors de l'amincissement du cou (étape de la figure 4.13d)

Il est également possible de constater que la vitesse de cisaillement n'est pas uniforme dans le canal de sortie : c'est dû à la perturbation provoquée par la présence de l'entrée de phase dispersée et l'orientation de l'écoulement vers le canal de sortie.

Les pressions qui agissent principalement lors du détachement des gouttelettes sont :

– énergie cinématique :

$$\Delta P_u = \frac{1}{2}\rho u^2 \tag{4.9}$$

– tension interfaciale :

$$\Delta P_\sigma = \frac{2\sigma}{R} \tag{4.10}$$

– cisaillement :

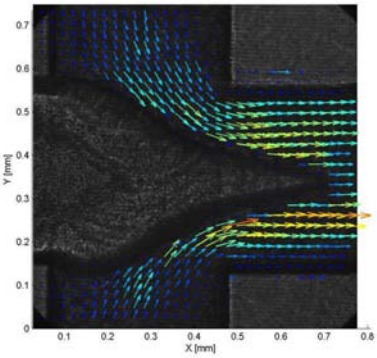
$$\tau = \mu\dot{\gamma} \tag{4.11}$$

Pour le cas présenté sur la figure 4.13, les forces capillaires dominent la rupture, la pression correspondant étant de 6,9 Pa alors que le cisaillement s'élève seulement à 0,1 Pa et l'énergie cinématique à 0,05 Pa. Les conditions locales rapprochent néanmoins ces valeurs les unes des autres et il est difficile de conclure fermement quant au jeu précis des forces en mode dynamique.

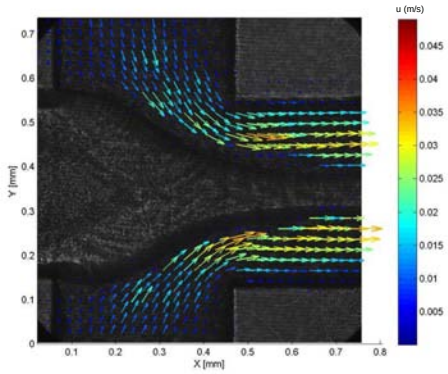
4.3.1.2 Phase continue non-newtonienne

Pour des régimes semblables de type dripping (formation de bouchons), il n'est pas possible de distinguer clairement des différences majeures dans les champs de vitesse entre des phases continues newtoniennes et non-newtoniennes (solutions de PAAm), malgré le fait que les vitesses de cisaillement placent la viscosité du fluide non-newtonien dans la zone de rhéofluification. Il est toutefois envisageable qu'il y ait bel et bien des différences mais qu'elles n'apparaissent pas clairement dans ces mesures de champ de vitesse.

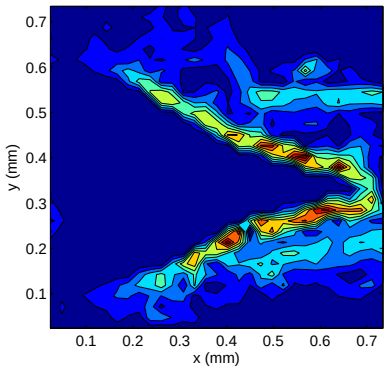
L'utilisation d'une solution non-newtonienne de PAAm 0,1% et de SDS 2% permet d'observer un régime de tip-streaming, avec la formation de gouttelettes en bout de phase dispersée. Les champs de vitesse et de cisaillement sont présentés sur la figure 4.15.



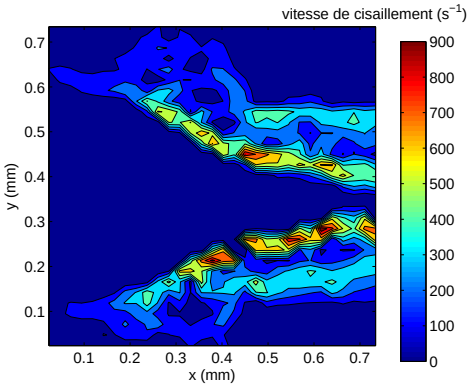
(a) Après détachement d'une gouttelette : champ de vitesse



(b) Avant détachement d'une gouttelette : champ de vitesse



(c) Après détachement d'une gouttelette : cisaillement



(d) Avant détachement d'une gouttelette : cisaillement

FIGURE 4.15 – Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans une solution de PAAm 0,1% en présence de SDS 2% ($Q_c = 300$ µL.min^{-1} ; $Q_d = 4$ µL.min^{-1})

Le champ de cisaillement est le plus intense à l'extrémité du doigt de la phase dispersée, lieu de détachement de la gouttelette. La vitesse de cisaillement en amont de cette extrémité varie très peu alors qu'elle est plus ou moins étalée lorsqu'une gouttelette se détache ou non. Les champs de vitesse présentent les efforts plus intenses mis en jeu sur l'extrémité et surtout l'inclinaison des vecteurs vitesses qui conduisent à la rupture à cette extrémité. Même si dans ce cas le cisaillement est multiplié par 10 par rapport au cas présenté dans le paragraphe 4.3.1.1, la pression capillaire l'est également. De la même manière, il est possible que localement ces pressions aient des valeurs du même ordre de grandeur.

4.3.2 Champs de vitesse dans la phase dispersée

Les mesures ont ici été réalisées dans la jonction FF250 en verre. Des gouttelettes d'eau ou de solution de PAAm 0,02% sont formées dans l'huile de silicone 5 mPa.s. Les débits de phases continue Q_c et dispersée Q_d ont été fixés respectivement à 100 μL.min^{-1} et 1 μL.min^{-1}, correspondant à un nombre de Reynolds de 1,3 pour l'huile de silicone. Le choix de cet important rapport de débits ($Q_c/Q_d = 100$) est dû à l'élasticité de la phase dispersée non-newtonienne de polyacrylamide. En effet, dans les conditions de cisaillement imposées par la phase continue, pour des rapports de débits plus faibles, la formation de gouttelettes non-newtoniennes ne se faisait que très en aval de la jonction en croix des canaux, contrairement à ce qui est observé avec la phase dispersée newtonienne.

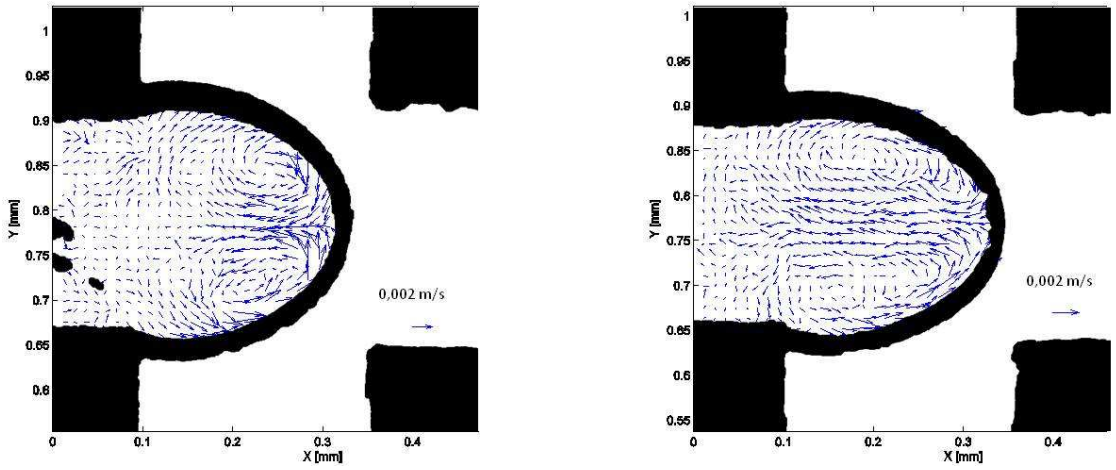
Avec un rapport de débits aussi important que celui étudié, la formation des gouttelettes commence en régime de jet. En effet, pour des rapports de débits plus faibles, la phase dispersée s'avançant dans le canal va toucher les parois du canal de sortie avant qu'il y ait formation du cou où va se situer la rupture de la gouttelette. Cependant, dans les conditions de débits utilisées ici, le cou se forme sans que la phase dispersée ne touche les parois. Les gouttelettes formées ne sont alors pas des bouchons (dont la longueur est supérieure à la largeur du canal), mais des gouttelettes rondes possédant un diamètre égal à celui de la largeur du canal. L'intérêt principal du choix de ce débit est le fait que les interfaces phase aqueuse / phase huileuse ont la même forme pour l'eau et la solution de polyacrylamide lors des premières étapes de formation des gouttelettes.

4.3.2.1 Arrivée à l'intersection

Lors de l'entrée du fluide dans le canal principal, la phase dispersée commence à entrer dans l'intersection en formant un dôme et avance vers le canal de sortie. La formation de deux boucles de recirculation du fluide dans cette phase peut être observée (figure 4.16a). Ces boucles vont se développer au fur et à mesure que le fluide va pénétrer dans l'intersection entre les différents canaux. L'interface n'apparaît pas comme rigide malgré la présence de tensioactif. En effet, le mouvement du fluide est transmis non seulement perpendiculairement à l'interface mais aussi tangentiellement à l'interface. La circulation établie suit l'entraînement de la phase continue (figure 4.13a) : près des parois extérieures de la gouttelette, le fluide avance dans le même sens que la phase continue, et retourne vers l'entrée de la phase dispersée au cœur de la gouttelette. Ces observations sont conformes à ce qui avait été constaté pour des jonctions T (Nguyen *et al.* (2006); Timgren *et al.* (2008)).

Les boucles de recirculation sont observées à la fois pour le fluide newtonien et pour le fluide non-newtonien. Cependant, leur forme et le nombre de boucles les différencient. Alors que pour le fluide newtonien les deux boucles sont bien formées, la présence de plusieurs centres de vortex dans une boucle est observée pour le fluide PAAm. De plus, le nombre de boucles peut varier d'une gouttelette à l'autre, et même à l'intérieur d'une même gouttelette : dans la figure 4.16b alors que dans une boucle se trouve un seul vortex, la seconde boucle en comporte deux. Les boucles sont également plus allongées pour le fluide non-newtonien, alors que le centre des boucles est situé plus en avant dans la gouttelette en formation. Ces observations sont liées à la viscoélasticité de la phase dispersée. Elles ne sont probablement pas sans analogie avec la turbulence viscoélastique à faible nombre de Reynolds observée par Groisman et Steinberg (2000). Dans les fluides non-newtoniens viscoélastiques, il est possible d'observer des écoulements secondaires, d'une

intensité certes bien inférieure à celle du champ de vitesse global et difficiles à détecter, même dans des écoulements rectilignes (Xue *et al.* (1995); Siginer et Letelier (2011)) : de tels effets sont certainement amplifiés dans des écoulements plus complexes comme ceux observés ici. En particulier, à cette échelle, les nombres de Deborah ou de Weissenberg peuvent être plus importants qu'à macroéchelle, amplifiant les caractéristiques viscoélastiques des fluides.



(a) Eau

(b) PAAm 0,02%

FIGURE 4.16 – Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes aqueuses dans l'huile : avancée dans l'intersection

4.3.2.2 Dans le canal de sortie

Pour le fluide newtonien, ces boucles de recirculation ne sont plus visibles lors de l'entrée de la phase dispersée dans le canal de sortie au niveau de la tête de la gouttelette. A cet instant de la formation de la gouttelette, une plus grande différence entre les fluides non-newtonien et newtonien est cependant constatée.

Alors que pour le fluide newtonien les vecteurs de vitesse sont droits et dirigés dans le sens de l'écoulement de la gouttelette dès que celle-ci commence à pénétrer dans le canal de sortie (figure 4.17), des boucles de recirculation sont encore observées pour le polyacrylamide. Les vecteurs de vitesse dans la gouttelette qui va se détacher sont rectilignes, comme pour le fluide newtonien. Toutefois, derrière le cou de la gouttelette en formation, les boucles subsistent. Elles sont cependant moins développées que lors de l'étape précédemment décrite : l'avancée du fluide dans le canal est plus rapide et les contraintes d'élasticité plus importantes. De plus, quand ces boucles ne sont pas observées, les vecteurs de vitesse dans cette zone ne sont pas rectilignes, mais des écoulements secondaires sont visibles (figure 4.18). Le fluide 0,02% PAAm étant un fluide rhéofluidifiant dont on peut caractériser la viscosité par une loi de puissance, les conditions de cisaillement imposées par la circulation de la phase continue autour de la gouttelette y modifient certainement la

viscosité du fluide, d'où ces recirculations internes et instabilités qui n'étaient pas observées avec le fluide newtonien. Les instabilités sont cependant moins développées que lors de l'étape précédente : les contraintes élastiques sont normalement plus intenses quand le gradient de vitesses dans le fluide dans le canal est plus important.

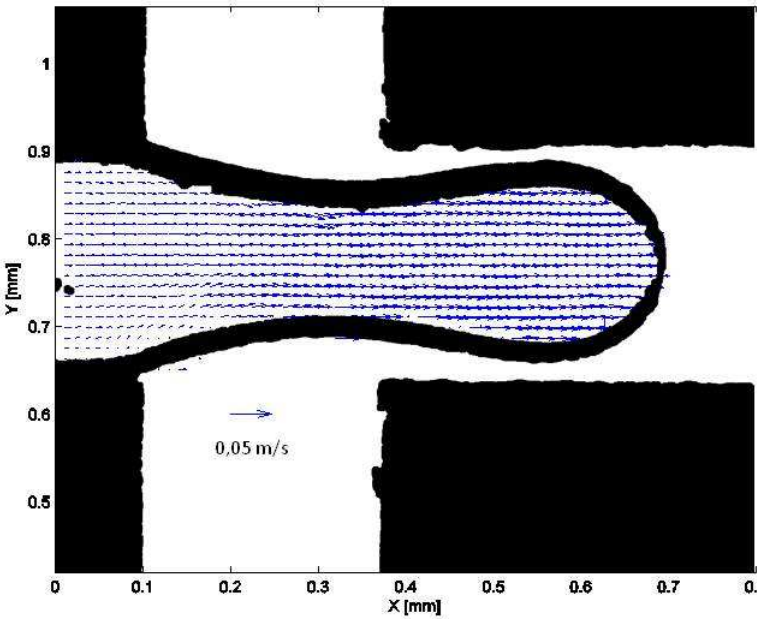


FIGURE 4.17 – Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes d'eau dans l'huile : entrée dans le canal de sortie

Quand la largeur du cou de la gouttelette newtonienne diminue, les boucles de recirculations se remettent en place entre le canal d'entrée et le cou de la gouttelette (figure 4.19). Ces boucles sont allongées et conduisent au détachement de la gouttelette. La gouttelette se détache pendant que la phase dispersée retourne dans son canal d'entrée. Le cou qui s'allonge et s'amincit est étiré entre les 2 directions opposées comme les champs de vitesse le montrent. Des champs de vitesse du même type peuvent être observés pour le fluide non-newtonien, mais moins symétriques et moins stables.

Après le détachement de la gouttelette, la différence de vitesse entre la phase dispersée et la phase aqueuse n'est pas suffisamment importante pour permettre l'observation du champ de recirculation interne observé par Sarrazin *et al.* (2006). De plus, les gouttelettes formées étant plutôt petites dans le cas présent (diamètre comparable à la largeur du canal), ces champs risquent d'être moins importants, et de se développer bien plus en aval de l'écoulement (distance trop importante par rapport à la longueur du canal disponible, ou, la gouttelette ne touchant pas les parois, moindre friction au voisinage des parois du canal et donc recirculation moins intense). Le canal très étroit et les gouttelettes très longues utilisés par Sarrazin *et al.* (2006) entraînent des effets de parois très importants qui rapprochent la circulation d'un phénomène de reptation.

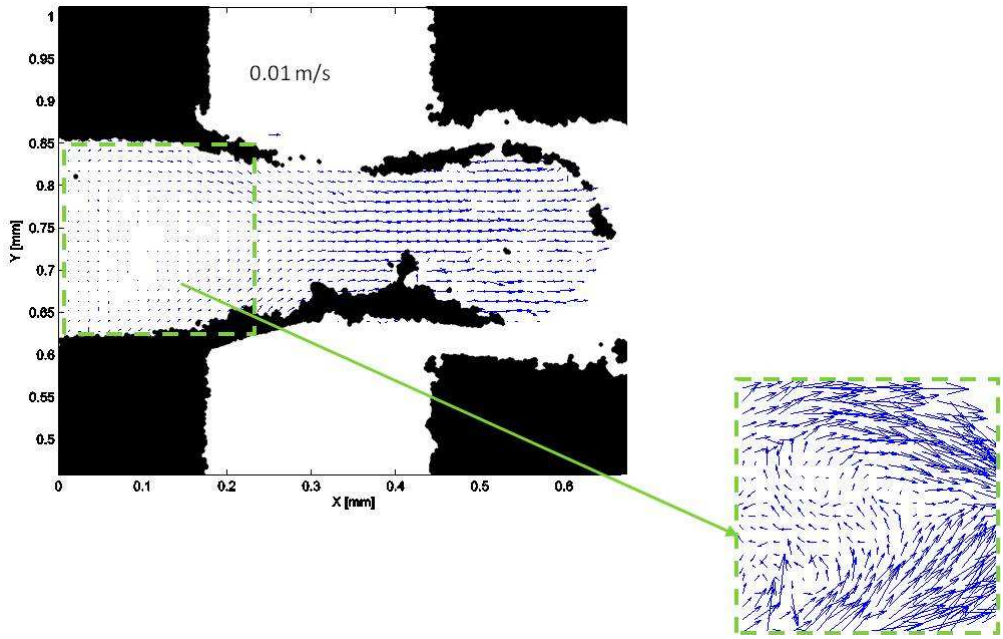


FIGURE 4.18 – Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes de PAAm 0,02% dans l'huile : entrée dans le canal de sortie

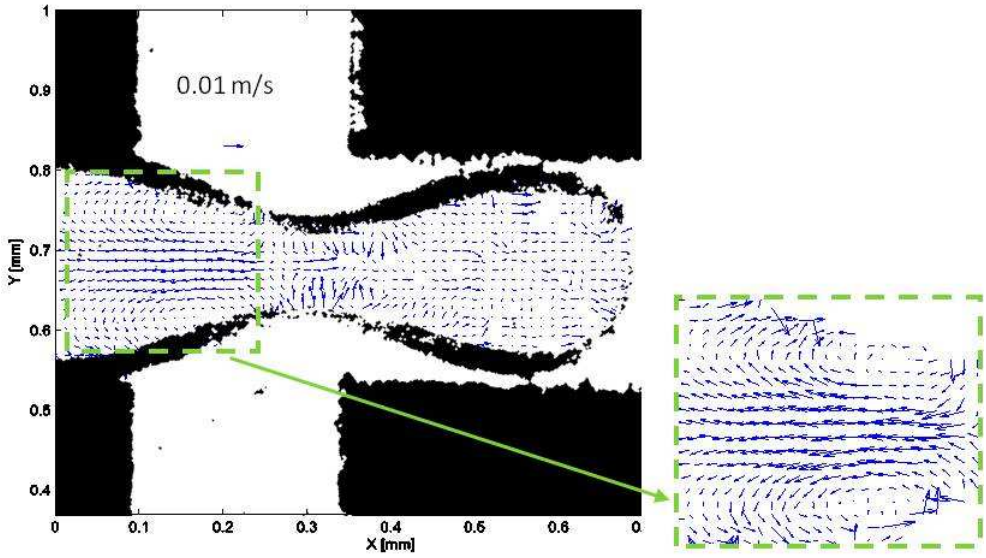


FIGURE 4.19 – Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes d'eau dans l'huile : décroissance du cou avant rupture

4.3.2.3 Régime tip-streaming

Lors du régime tip-streaming, la phase dispersée possède une interface plus conique avec la phase continue, les gouttelettes se formant à l'extrémité de ce cône. Ce régime a été observé pour une phase continue eau et une phase dispersée d'huile minérale. Les boucles de recirculation sont ici constamment visibles en amont de la zone de détachement des gouttelettes (figure 4.20). Ces boucles sont conformes avec observations de Anna et Mayer (2006) pour le régime de tip-streaming. La perturbation dans les champs de vitesse à l'intérieur de la phase dispersée ne se situe qu'à l'endroit de la rupture, avant le cou. Les vitesses sont ici cependant trop élevées pour une zone de mesure trop petite pour effectuer des mesures à cet endroit.

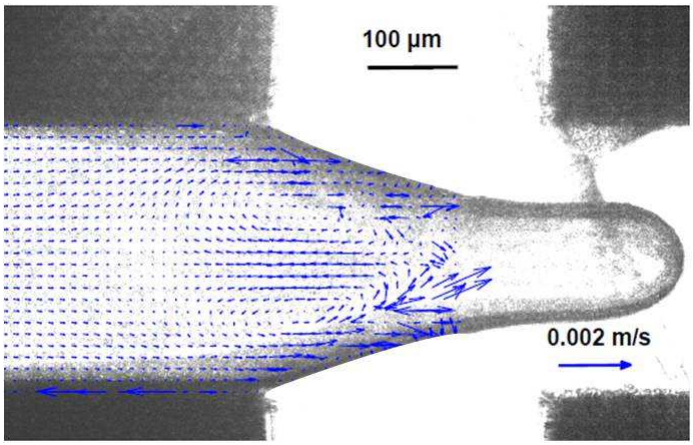


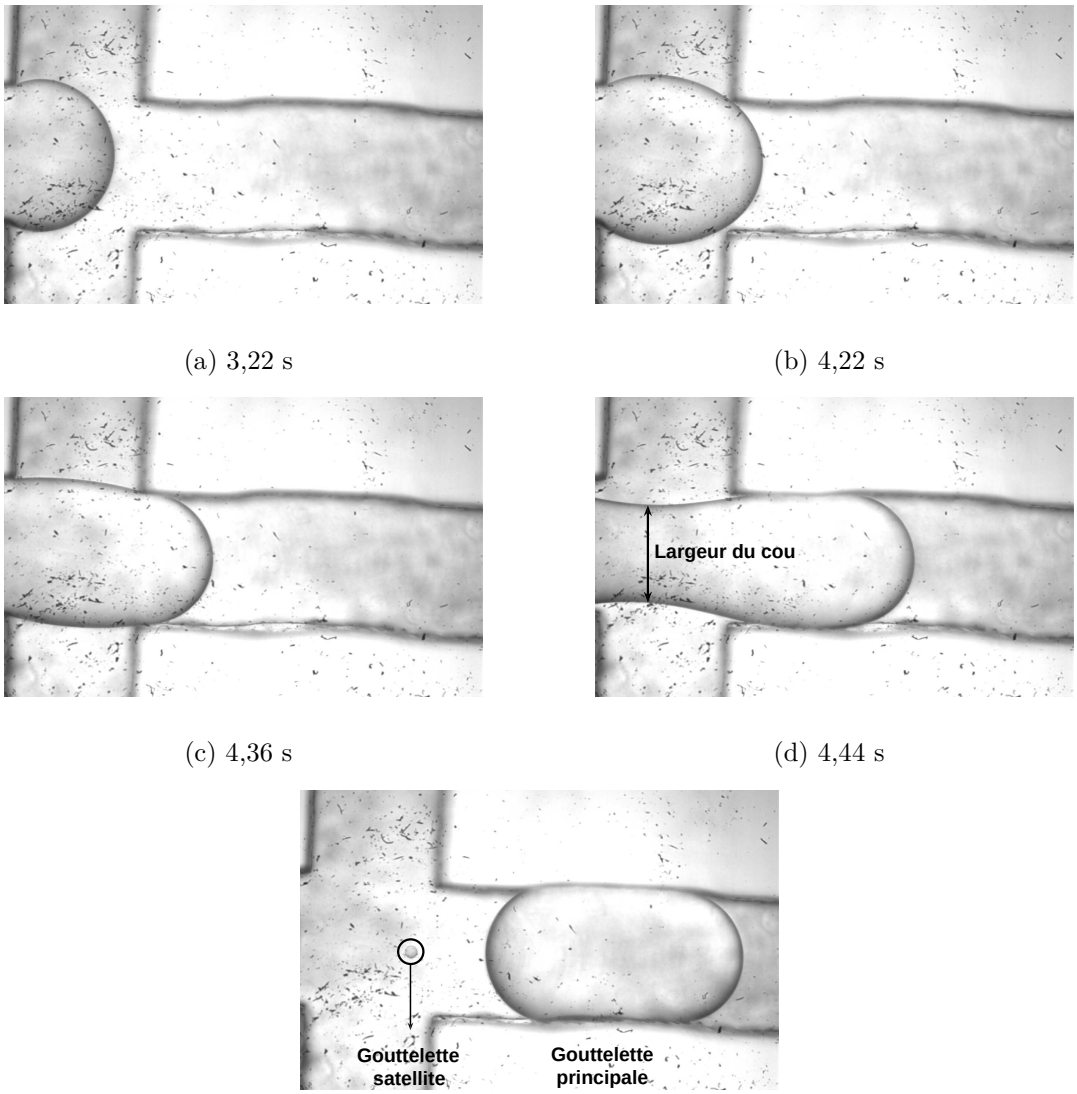
FIGURE 4.20 – Champ de vitesse lors de la formation d'une gouttelette d'eau (1 mL/min) dans l'huile minérale (100 mL/min)

4.3.3 Bilan : champs de vitesse

L'utilisation d'un système de µPIV nous a permis d'observer les champs de vitesse externe et interne d'une gouttelette en formation dans une jonction flow-focusing. La phase dispersée, pincée par la phase continue en avançant dans l'intersection, est le lieu d'une recirculation du fluide selon deux boucles contrarotatives. Les champs de vitesse dans la phase continue sont identiques à ceux observés pour des formations de bulles dans les mêmes jonctions. De plus nombreuses instabilités ont été observées dans le fluide non-newtonien 0,02% PAAm. Le centre des boucles, en avant de la gouttelette pour le fluide newtonien, est plus allongé pour le fluide non-newtonien ou encore le lieu de plusieurs vortex dus à l'origine viscoélastique du fluide. De même, lors de l'avancée de la gouttelette avant son détachement dans le canal de sortie, les champs de vitesse sont plus complexes pour le fluide non-newtonien (présence de vortex contrarotatifs et d'instabilités). Les différences peuvent être dues aux mouvements relatifs entre les deux phases conduisant aux différentes conditions de cisaillement et à une modulation de la viscosité locale du fluide non-newtonien ou encore à l'élasticité.

4.4 Taille et dynamique de formation des gouttelettes

Nous allons maintenant nous intéresser aux gouttelettes formées dans les jonctions flow-focusing. Par gouttelettes, il faut comprendre ici les gouttelettes principales, qui sont les plus grosses, et les gouttelettes satellites, qui peuvent être multiples et se forment à la suite des gouttelettes principales et ont une taille bien inférieure à celles-ci. La figure 4.21 présente un cas typique de la formation d'une gouttelette principale et d'une gouttelette satellite qu'il a été possible d'observer en régime de formation de type bouchon.



(a) 3,22 s

(b) 4,22 s

(c) 4,36 s

(d) 4,44 s

(e) 4,48 s

FIGURE 4.21 – Formation de gouttelettes de HS5 dans une solution de SDS 2% en géométrie flow-focusing FF400 ($Q_c = 100$ µL.min^{-1} et $Q_d = 100$ µL.min^{-1})

4.4.1 Taille des gouttelettes principales

Ce premier paragraphe concerne tout d'abord la taille des gouttelettes principales dans le cas de fluides newtoniens pour la phase continue et pour la phase dispersée. Nous allons découpler la modification du rapport de viscosités des deux phases des autres paramètres. Les émulsions formées sont tout d'abord des émulsions directes d'huile de silicone HS5 dans des solutions de SDS sauf pour le paragraphe 4.4.1.5 concernant l'influence de la viscosité.

4.4.1.1 Influence des débits

Concernant l'évolution du volume de la gouttelette principale avec le débit de phase dispersée, il est possible d'observer une faible augmentation du volume des gouttelettes lorsque ce débit augmente (figure 4.22).

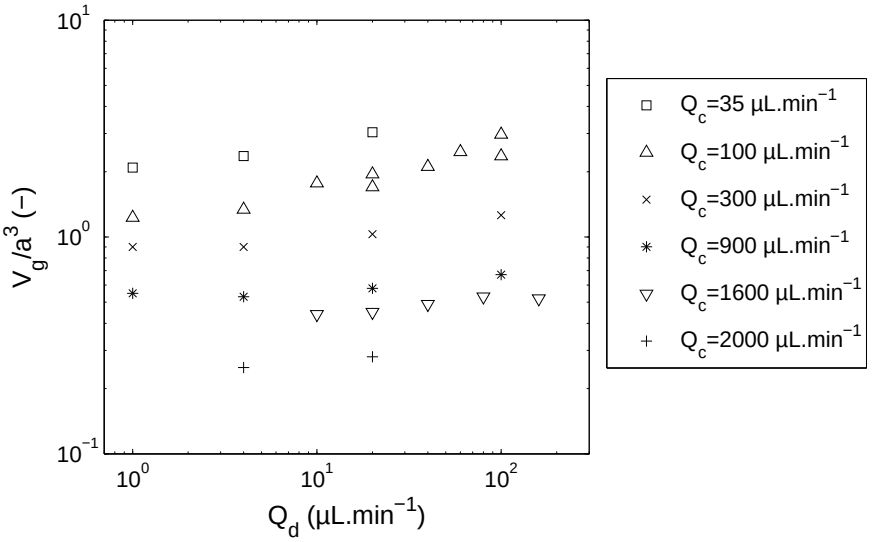


FIGURE 4.22 – Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de SDS 2% dans le canal FF400 en fonction du débit de la phase dispersée

Cette évolution n'est cependant pas comparable avec l'influence du débit de la phase continue. Conformément à ce qui est observé classiquement dans les jonctions flow-focusing, lorsque le débit de phase continue augmente, à débit de phase dispersée constant, les gouttelettes formées ont un volume qui diminue (figure 4.23).

Toutefois, la gamme de débits de phase dispersée balayée est plus petite que celle des débits de phase continue. L'influence du débit de phase dispersée n'intervient que pour des valeurs comparables de débits de phase dispersée et continue, c'est-à-dire pour des rapports de débits $Q_d/Q_c \geq 1$ et $Ca_d \geq 10^{-2}$. Sauf exception clairement notifiée, les résultats présentés respectent la condition $Q_d/Q_c < 1$, permettant de s'affranchir majoritairement de cette influence. Le rapport des viscosités peut également entrer en compte, mais nous discuterons de cette influence ultérieurement.

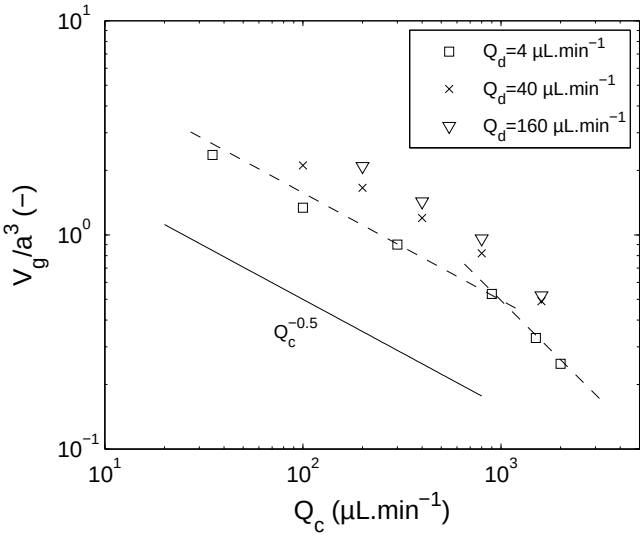


FIGURE 4.23 – Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de SDS 2% dans le canal FF400 en fonction du débit de la phase continue

4.4.1.2 Influence de la taille du canal

La taille du canal n'a globalement pas d'influence sur la taille adimensionnelle des gouttelettes formées (figure 4.24). Le léger écart entre les différentes tailles peut provenir de la fabrication des canaux, qui ne sont pas forcément totalement symétriques (micro fraisage). La proportionnalité entre le volume adimensionnel des gouttelettes et le nombre de Reynolds dans la phase continue reste le même quelle que soit la taille des canaux.

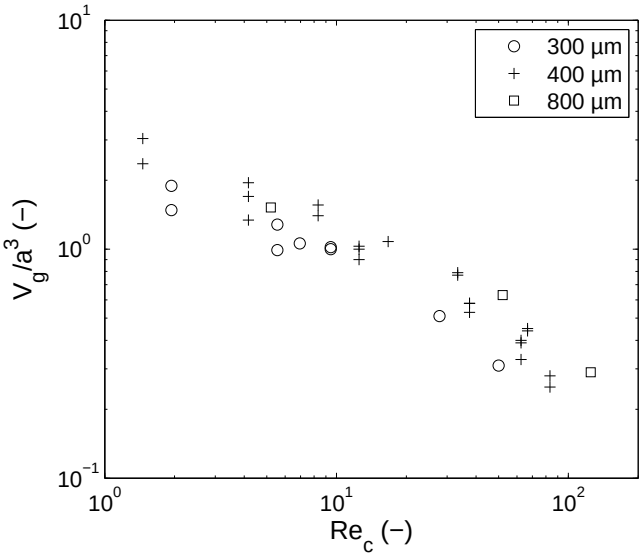


FIGURE 4.24 – Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans dans une solution de SDS 2% pour différentes tailles de canal de section carrée pour $10^{-2} < Re_d < 10^{-1}$

4.4.1.3 Influence de la concentration en tensioactif

La concentration minimale nécessaire pour réaliser une émulsification est un paramètre important industriellement : cette valeur entre en jeu à la fois dans la fabrication de l'émulsion et également dans sa stabilisation au cours du temps. Ainsi, ce paramètre a été ici étudié dans le cadre de la formation des gouttelettes. Dans ce paragraphe, des gouttelettes de HS5 sont formées dans des solutions de SDS de différentes concentrations dans la jonction FF400. La concentration en tensioactif a varié entre 2% (10 fois la concentration micellaire critique) et 0,2% (légèrement inférieur à la CMC). Dans ce cas, la tension interfaciale entre les deux phases n'a pas été modifiée de plus de 2 $\mathrm{mN.m^{-1}}$. Des valeurs inférieures de concentration en tensioactif n'ont pas pu être étudiées en raison de problèmes de mouillage qui apparaissaient alors, conduisant à des écoulements désordonnés.

Dans la gamme de débits étudiés, le nombre capillaire dans la phase continue est compris entre 0,005 et 0,1. Pour les débits plus élevés, $Q_c = 2000$ $\mu\mathrm{L.min^{-1}}$, le régime tend à passer d'un régime de formation de gouttelettes vers un régime de jet.

Les gouttelettes formées ont une taille comprise entre 0,01 et 0,2 μL. L'indice de polydispersité (Garstecki *et al.* (2005)) est défini par :

$$i_{poly} = \frac{\delta}{d_{moyen}} \times 100 \tag{4.12}$$

Le coefficient de variation moyen du volume des gouttelettes est de 2,5 %. Cette valeur est supérieure à la valeur optimale qui peut être atteinte dans un microsystème, mais reste tout à fait convenable étant donné la largeur de la gamme de débits étudiés.

L'évolution de la taille des gouttelettes en fonction du nombre capillaire est présenté sur la figure 4.25. Le choix du nombre capillaire pour présenter les résultats a été fait pour tenir compte de la tension interfaciale à l'équilibre, même si la valeur varie très peu entre les différentes solutions étudiées. La taille des gouttelettes suit une même loi de puissance quelle que soit la concentration en tensioactif. Il est possible que des tendances plus nettes se dégagent dans des conditions de débits plus élevés, mais un passage vers un autre régime de formation des gouttelettes (type tip-streaming) est fortement probable.

Une telle évolution de la taille des gouttelettes en fonction de la concentration en tensioactif a été observée par Wang *et al.* (2009) pour la formation de gouttelettes d'hexane dans l'eau dans une jonction T en présence de SDS et de Tween20 à différentes concentrations. La présence de SDS à des concentrations supérieures à 10 CMC n'avait alors pas d'influence sur la taille des gouttelettes alors que pour le Tween20 ce n'était pas le cas, les résultats de Peng *et al.* (2011) et Wu *et al.* (2008) étant ainsi confirmés. Wang *et al.* (2009) ont expliqué ces résultats comme venant de la rapide adsorption du SDS aux interfaces (faible masse molaire) par rapport au Tween20 (masse molaire quatre fois plus élevée). Dans les microsystèmes, le temps de formation des gouttelettes et le temps d'adsorption aux interfaces peut se rapprocher, en particulier à l'instant de la rupture. La tension interfaciale dynamique serait ainsi ici un paramètre plus pertinent que la tension interfaciale à l'équilibre. Sugiura *et al.* (2004) ont montré qu'à de faibles concentrations en tensioactif, la tension interfaciale dynamique influence la formation des gouttelettes dans le cas d'une géométrie de type « terrasse ». La tension interfaciale peut en particulier modifier l'amincissement du cou juste avant la rupture (Roché *et al.* (2009)). Jin et Stebe (2007) ont quant à eux considéré la forme du cou et établit un classement en fonction

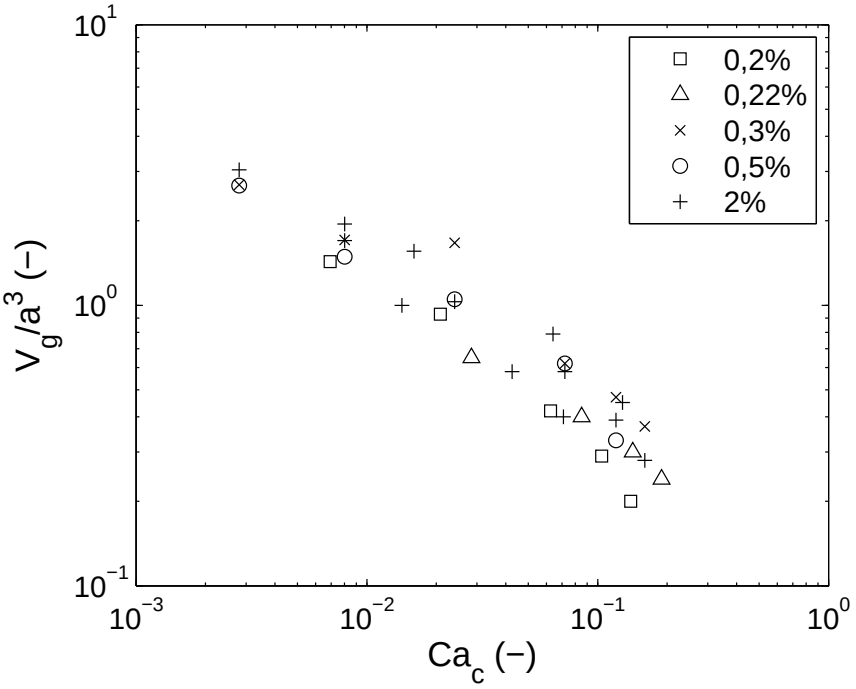


FIGURE 4.25 – Évolution de la taille de gouttelettes principales de HS5 en formation dans des solutions de SDS de différentes concentrations dans la jonction FF400 en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour $Ca_d = 8.10^{-3}$

de la valeur du rapport entre la vitesse de diffusion du tensioactif dans la solution et sa vitesse de convection à l'interface.

Les résultats présentés ici s'accordent avec ces constatations : la concentration en tensioactif n'entre en jeu à l'échelle de la gouttelette principale que pour de faibles valeurs (concentration proche de la CMC) pour un tensioactif de faible masse molaire tel que le SDS.

4.4.1.4 Taille des gouttelettes principales pour un rapport de viscosités $\Lambda = 5$: bilan

Comme nous venons de le voir, les paramètres influençant la taille des gouttelettes principales de l'émulsion de HS5 dans l'eau (rapport des viscosités $\Lambda = 5$) en présence de SDS ne dépendent principalement que des débits. Par regroupement de tous les résultats présentés dans les paragraphes 4.4.1.1 et 4.4.1.2 la taille des gouttelettes principales a été exprimée sous la forme de :

$$\frac{V_g}{a^3} = \delta \left(\frac{Q_d}{Q_c} \right)^{\alpha} Re_c^{\beta} \tag{4.13}$$

Toutefois, l'expression obtenue ($\alpha = 0,18$, $\beta = -0,15$ et $\delta = 2,75$) est particulièrement imprécise quand $\frac{V_g}{a^3} \leq 0,5$. En effet, sous cette condition limite, 75% des points ont une erreur de plus de 25%, alors que ce n'est pas le cas pour $\frac{V_g}{a^3} > 0,5$.

Il est possible de deviner une différence de comportement du volume des gouttelettes à cette limite $\frac{V_g}{a^3} > 0,5$ en observant la figure 4.23 pour laquelle il y a un changement de

pente pour le débit $Q_d = 4$ µL.min^{-1} (voir les lignes en pointillés sur la figure 4.23). Le nombre de points sur cette courbe n'est cependant pas suffisant pour distinguer clairement une influence nette. La valeur de cette limite sera expliquée dans le chapitre 5 dans les jonctions T pour laquelle cela est plus clairement visible.

Une séparation en deux corrélations distinctes a ainsi été réalisée en dessous et au-dessus d'une taille critique $\left(\frac{V_g}{a^3}\right)_{CR} = 0,5$. Les expressions permettant d'obtenir la taille des gouttelettes principales pour $\Lambda = 5$ sont donc (réalisées à partir de 130 couples de débits) :

$$\frac{V_g}{a^3} = \begin{cases} 3,02 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{0,11} Re_c^{-0,37} & \text{pour } V_g < 0,5a^3 \\ 2,75 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{0,18} Re_c^{-0,15} & \text{pour } 3a^3 > V_g > 0,5a^3 \end{cases} \tag{4.14}$$

pour $Re_c \in [0,4\ ;\ 100]$ et $\frac{Q_d}{Q_c} \in [0,001\ ;\ 3]$.

La figure 4.26 présente le diagramme de partition entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la corrélation 4.14, qui reste correct au-dessus et en dessous de la valeur de taille limite $\left(\frac{V_g}{a^3}\right)_{CR}$.

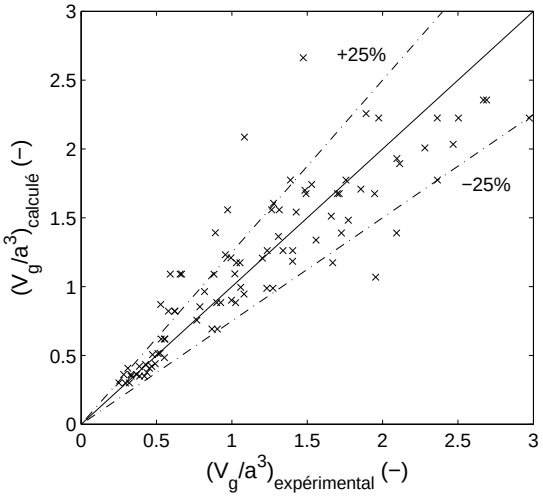


FIGURE 4.26 – Comparaison du volume des gouttelettes principales expérimental et calculé

Ainsi, pour des gouttelettes plus petites que la taille du canal, le débit de phase dispersée entre moins en compte alors que le débit de la phase continue prend lui plus d'importance. Cela correspond bien à ce qui a été observé pour les influences respectives de ces débits. De plus, la forme de cette expression est semblable à celle qu'avaient obtenue Tan *et al.* (2008) avec des coefficients du même ordre de grandeur, introduisant cependant une dépendance du nombre capillaire plutôt que le nombre de Reynolds. Cette différence n'en est cependant pas une, car dans notre cas il y a similitude entre ces deux nombres pour les résultats présentés ci-avant. Dans les expériences de Tan *et al.* (2008), les gouttelettes formées n'ont cependant jamais un diamètre inférieur à la taille du canal, et il n'est pas possible de vérifier la séparation en deux domaines $V_g < 0,5a^3$ et $V_g > 0,5a^3$ observée dans notre cas.

4.4.1.5 Influence du rapport de viscosités

Le rapport de viscosités tient une place importante dans les régimes de formation des gouttelettes. En effet, pour des fluides possédant des viscosités trop différentes, la fenêtre de débits permettant la formation des gouttelettes peut devenir particulièrement petite : des régimes stratifiés sont formés facilement pour une grande gamme de débit par exemple si la viscosité de la phase dispersée est bien plus grande que celle de la phase continue.

D'une manière générale, à rapports de débits constants, la taille des gouttelettes principales est d'autant plus grosse que le rapport de viscosités Λ est important.

Pour de petites tailles de gouttelettes ($\frac{V_g}{a^3} < 0,5$), l'expression donnant la taille des gouttelettes en fonction du rapport des débits et du nombre de Reynolds dans la phase continue reste valable en apportant une correction due à la modification du rapport de viscosités et de la tension interfaciale (tensioactifs différents car des émulsions inverses sont formées) :

$$\frac{V_g}{a^3} = 0,49 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{0,11} Re_c^{-0,37} \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{0,26} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{ref}}\right)^{-0,42} \text{pour } V_g < 0,5a^3 \tag{4.15}$$

Le diagramme de partition correspondant est présenté sur la figure 4.27.

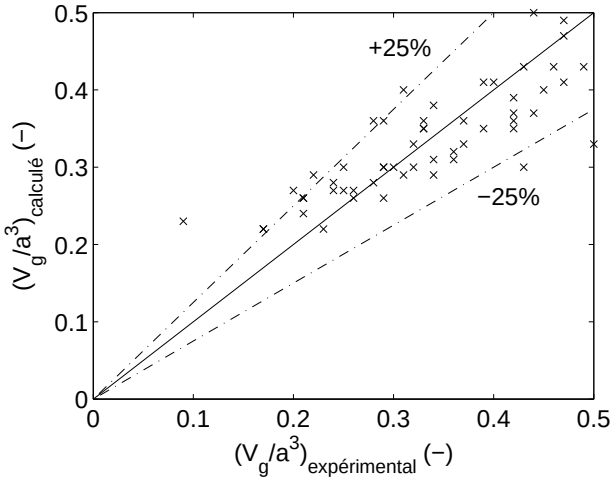


FIGURE 4.27 – Comparaison du volume des gouttelettes principales expérimental et calculé pour les petites gouttelettes

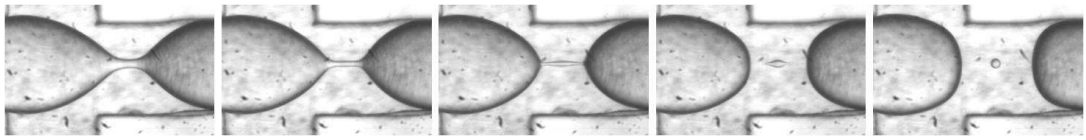
Pour des gouttelettes plus grosses, une telle expression ne permet pas de représenter avec précision la taille des gouttelettes, l'erreur engendrée étant de plus de 30% pour représenter les points. En effet, pour les plus grosses gouttelettes formées, i.e. pour les débits de phase continue les plus faibles, quand la viscosité de la phase continue augmente, le débit de phase dispersée prend une importance plus grande surtout pour les débits de phase continue les plus faibles. Ainsi, alors que pour les petites gouttelettes ($\frac{V_g}{a^3} < 0,5$), cette erreur due au débit peut se fondre dans l'expression générale, cela n'est plus possible avec les gouttelettes les plus grosses.

4.4.1.6 Polydispersité : formation de gouttelettes satellites

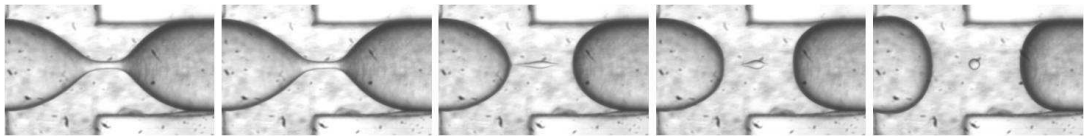
Lors du calcul de la polydispersité cité ci-avant, seule la gouttelette principale a été prise en compte, témoignant de la très forte reproductibilité des phénomènes dans cet écoulement microfluidique. Cependant, une gouttelette satellite se forme également à la suite de la gouttelette principale.

La figure 4.28 présente la formation de telles gouttelettes satellites pour différents débits de phase continue. Quelques remarques peuvent être faites par simple observation des images :

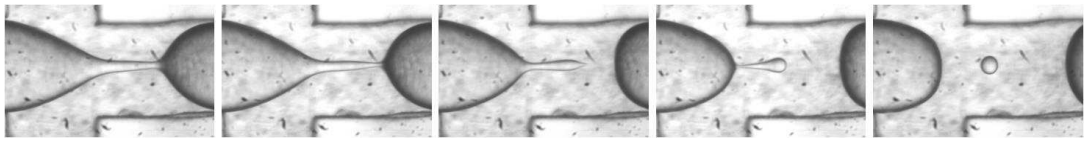
1. la taille de la gouttelette satellite varie avec le débit de la phase continue : plus le débit de phase continue est important, plus la gouttelette satellite est grosse ;
2. la forme du cou entre la gouttelette principale sur le point de se détacher et le doigt de phase dispersée n'est pas la même pour les différents débits de phase continue
3. la cinétique de la rupture n'est pas identique pour les différents débits présentés, les images ne correspondant pas aux mêmes instants lors de la formation de la gouttelette mais plutôt à des formes d'interface semblables.



(a) $Q_c = 100$ µL.min^{-1}



(b) $Q_c = 300$ µL.min^{-1}



(c) $Q_c = 900$ µL.min^{-1}

FIGURE 4.28 – Formation de gouttelettes satellites de HS5 ($Q_d = 100$µL.min^{-1}) dans une solution de SDS 2% en géométrie flow-focusing FF400 (2000 images par seconde) pour différents débits

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à étudier la rupture du cou et la formation de cette gouttelette satellite.

4.4.2 Rupture du cou

Le minimum de la largeur du cou de la gouttelette lors de l'avancée de la phase dispersée vers le canal de sortie a été mesuré en fonction du temps. Ce minimum est appelé largeur (ou diamètre) du cou dans un souci de concision. Nous avons ainsi étudié la rupture, sous la condition $Q_d < Q_c$. Il a tout d'abord été observé que cette diminution de largeur est très reproductible d'un essai à l'autre, même pour différentes vitesses de prise d'images et différentes gouttelettes, en particulier pour des temps supérieurs à la milliseconde (figure 4.29).

La cinétique de rupture peut se diviser en trois étapes :
- $\frac{d}{a} > 0,3$: décroissance plutôt lente du cou de la gouttelette (étape 1),
- $0,1 < \frac{d}{a} < 0,3$: accélération de la décroissance du cou (étape 2),
- $\frac{d}{a} < 0,1$: ralentissement de la décroissance jusqu'à la rupture (étape 3).

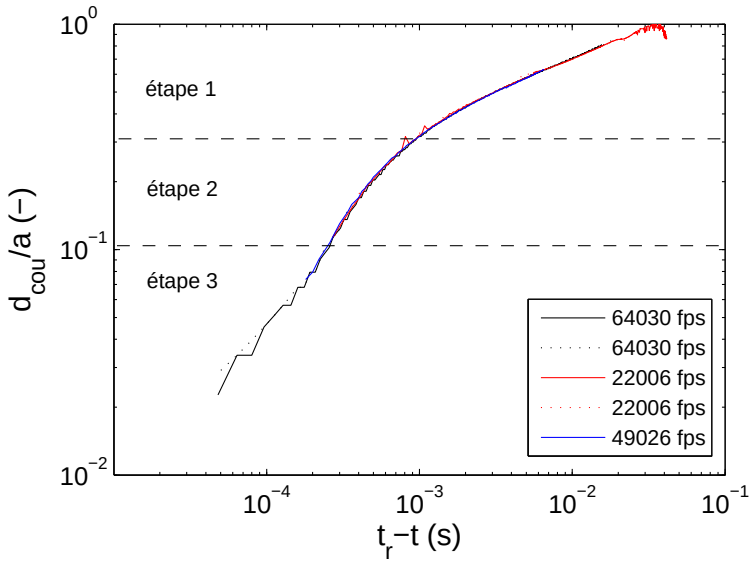


FIGURE 4.29 – Évolution de la largeur du cou de la gouttelette en fonction du temps restant avant la rupture lors de la formation de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 75$ µL.min^{-1}) dans une solution de SDS 2% ($Q_c = 75$ µL.min^{-1}) dans la jonction FF300 : comparaison pour différentes gouttelettes à différentes fréquences de prise d'images

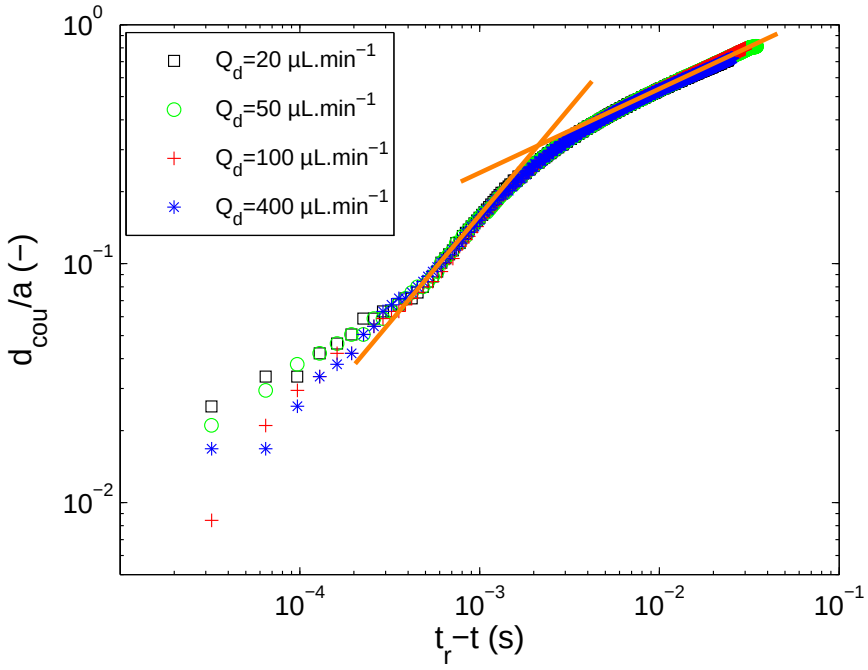
Les résultats de décroissance lente (étape 1) sont accessibles avec la caméra rapide CamRecord600 alors qu'il est nécessaire d'utiliser la caméra Phantom pour observer les phénomènes suivants (étapes 2 et 3) étant donné les temps extrêmement courts mis en jeu.

4.4.2.1 Influence des débits pour un rapport de viscosités $\Lambda = 5$

Des gouttelettes de HS5 sont formées dans une solution de SDS 2% dans les jonctions FF400 et FF800. Dans ces conditions, le débit de phase dispersée a une influence limitée sur la décroissance lente du diamètre du cou de la gouttelette. La figure 4.30a présente ainsi la rupture du cou de gouttelettes pour un débit de phase continue constant et un débit de phase dispersée qui varie. La superposition des courbes pour les deux premières étapes de la rupture est excellente.

La troisième étape, qui se caractérise par un décrochement bien net, ne présente plus une superposition aussi nette que pour les deux premières étapes. En observant les gouttelettes en formation, il est possible de distinguer ces trois étapes :

- étape 1 : décroissance du cou assez localisée sur une courte longueur de la gouttelette (figure 4.30b),
- étape 2 : décroissance du cou et allongement de cette zone (figure 4.30c),
- étape 3 : décroissance plus faible mais fort allongement du cou (figure 4.30d) ; cette phase terminale correspond au passage du cou de la gouttelette d'une forme de selle de cheval à une forme de tube cylindrique.



(a) Courbe d'évolution

(b) Étape 1

(c) Étape 2

(d) Étape 3

FIGURE 4.30 – Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 formées dans une solution de SDS 2% ($Q_c = 800$ µL.min^{-1}) dans le système FF800

La figure 4.31 présente l'évolution du cou de la gouttelette en fonction du temps pour différents débits de phase continue (de 35 à 900 μL.min^{-1}) et différents débits de phase dispersée (de 4 à 100 μL.min^{-1}). Une influence du débit de la phase continue est bien nette alors qu'il n'y a pas d'influence du débit de la phase dispersée, comme nous venons de le présenter, et ceci pour une large gamme de débits de phase dispersée. Ces résultats sont en accord avec ce qui a été observé pour la taille des gouttelettes principales (paragraphe 4.4.1.1). Il est possible d'approcher la décroissance lente du cou de la gouttelette par une loi de puissance. La figure 4.31 laisse supposer que cette loi de puissance dépend principalement du débit de la phase continue.

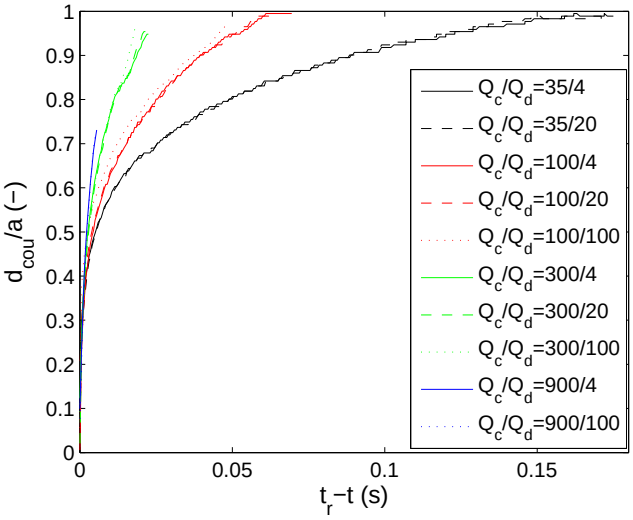


FIGURE 4.31 – Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 en formation dans une solution de SDS 2% dans le système FF400 pour différents rapports de débits Q_c/Q_d (en μL.min^{-1}/μL.min^{-1})

Pour un débit de phase dispersée constant, lorsque le débit de phase continue augmente :

- la largeur du cou de la gouttelette occupe au départ une moins grande largeur dans le canal de sortie, ce qui correspond aux régimes établis précédemment (passage d'un régime de type squeezing à un régime de type dripping),
- la première étape de décroissance est plus rapide (figure 4.32)

De même, pour un même rapport des débits, la première étape de décroissance est plus rapide. Il est ainsi possible d'approcher la décroissance lente (étape 1) par l'expression suivante :

$$\frac{d_{cou}}{a} \propto (t - t_r)^{\alpha} \tag{4.16}$$

Avec α dépendant principalement des débits des fluides (débit de la phase continue).

Sur la figure 4.32, à 1 ms de la rupture ($\frac{d_{cou}}{a} \approx 0,3$), les différentes courbes de décroissance se rejoignent. L'étape 2 de décroissance débuterait donc pour une même largeur de cou, quel que soit le débit. À cette étape, pour laquelle il y a une accélération de la diminution de la largeur du cou, ni le débit de phase continue, ni le rapport des débits n'ont une influence sur cette cinétique (figure 4.33). La largeur du cou évolue alors avec $(t - t_r)^{0.8}$ environ pour l'étape 2.

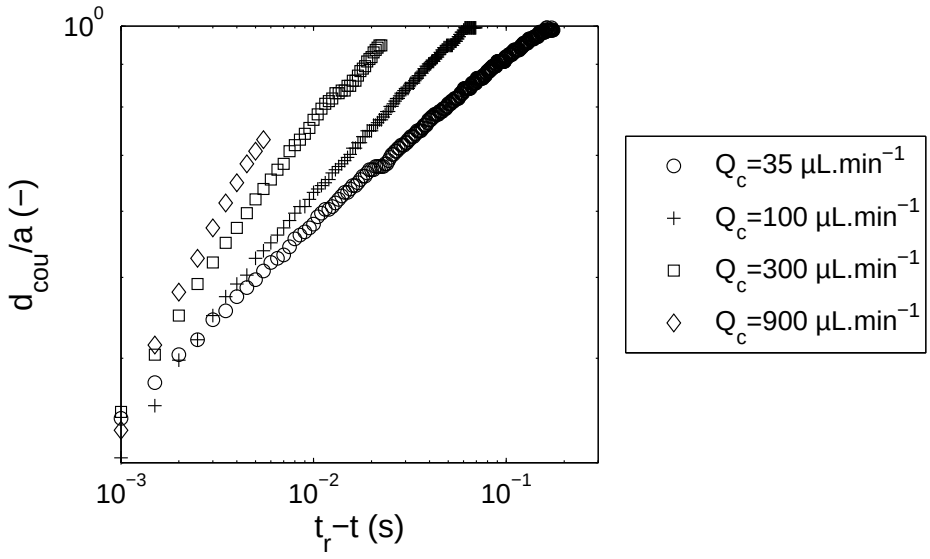
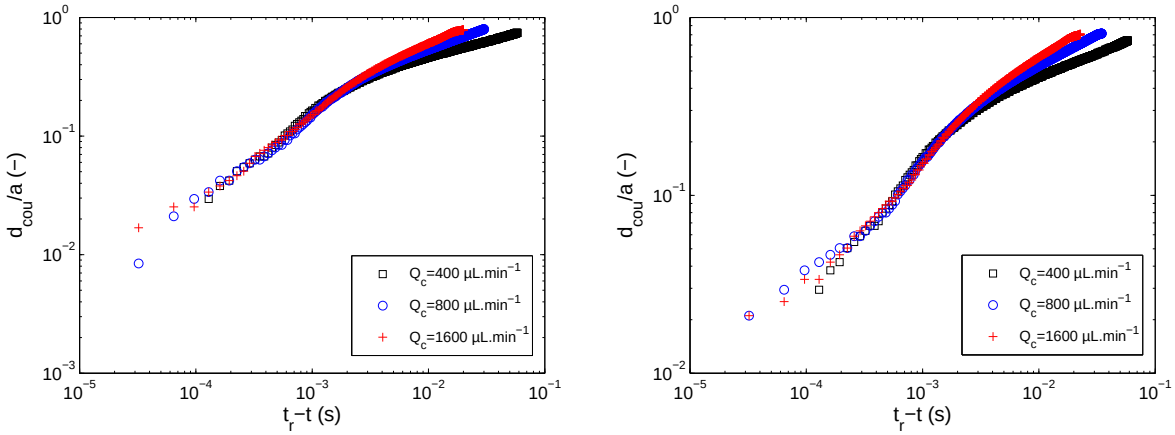


FIGURE 4.32 – Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 4$ µL.min^{-1}) en formation dans une solution de SDS 2% dans le système FF400 lors de l'étape 1 de décroissance du cou



(a) $\frac{Q_d}{Q_c} = 0,1$ (b) $Q_d = 50$ µL.min^{-1}

FIGURE 4.33 – Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 formées dans une solution de SDS 2% dans le système FF800

L'étape 3 reste difficile à modéliser car elle est représentée par quelques points seulement, les temps qu'elle représente étant extrêmement courts (inférieurs à 0,5 ms).

4.4.2.2 Influence de la concentration en tensioactif

La figure 4.34 présente l'évolution du diamètre du cou en fonction du temps juste avant la rupture pour trois concentrations en tensioactif. Pour des concentrations supérieures à la CMC (0,5% et 2%), il n'y a pas d'influence de cette concentration sur la cinétique de rupture du cou de la gouttelette, de la même manière qu'il n'y avait pas d'influence de cette concentration sur la taille des gouttelettes principales. Toutefois, alors que même

pour une concentration de 0,2 % il n'y avait que peu de différences entre la taille des gouttelettes, il y a cette fois une influence bien visible de la concentration en tensioactif sur la cinétique de rupture.

A un instant t avant la rupture, le cou va être plus petit lorsque la concentration est proche de la CMC que largement supérieure à celle-ci. La présence de tensioactifs en grande quantité (concentration bien supérieure à la CMC) retarde ainsi la diminution de largeur du cou.

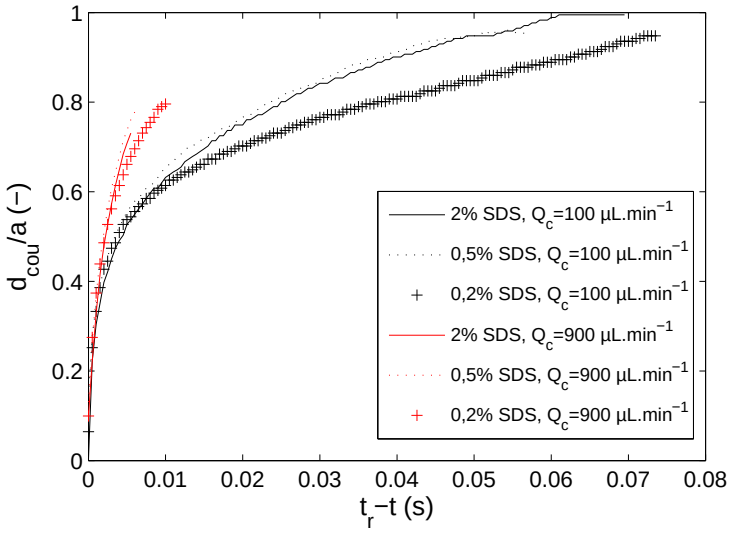


FIGURE 4.34 – Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 4$ µL.min^{-1}) en formation dans des solutions de SDS dans le système FF400

Il serait intéressant d'observer l'influence de la concentration en tensioactif sur la taille de la gouttelette satellite formée pour vérifier si cette modification, peu marquée pour la gouttelette principale, l'est plus pour la gouttelette satellite.

4.4.2.3 Rupture : formation d'une gouttelette satellite

Lors de la rupture du cou formé entre la gouttelette principale et la gouttelette satellite, une gouttelette satellite peut se former. Le mécanisme de formation des gouttelettes satellites est le suivant :

1. le cou entre l'entrée de phase dispersée et la gouttelette principale en formation s'allonge et s'amincit, la partie centrale ayant une forme plus ou moins cylindrique (suivant les débits),
2. quand le rapport d'aspect longueur/diamètre du cylindre atteint une valeur limite, des instabilités de Rayleigh-Plateau peuvent se développer,
3. quand la longueur d'onde limite (présentée ci-après) est atteinte, la rupture se produit aux extrémités du filament cylindrique, formant ainsi la gouttelette satellite.

Dans le cadre de l'instabilité de Rayleigh-Plateau, un jet de liquide peut devenir instable lorsqu'il est soumis à des déformations variqueuses symétriques. La longueur d'onde

limite définie pour le mode le plus instable par Tomotika (1935) est obtenue pour l'écoulement de deux fluides visqueux par :

$$\lambda = k \times d_{cou} \tag{4.17}$$

Avec k dépendant du rapport de viscosités des deux fluides (4.1).

Rapport des viscosités Λ	Facteur k
0	∞
0,1	5,48
0,5	5,38
1	5,58
5	6,46
10	7,68
∞	∞

TABLE 4.1 – Influence de la viscosité sur la longueur d'onde des instabilités selon Tomotika (1935)

Le cas symétrique d'une telle rupture a été étudié par Taylor (1934), ou encore Cristini *et al.* (2003).

La longueur du cylindre de phase dispersée formant le cou ainsi que son diamètre ont été mesurés juste avant la rupture. Une dépendance directe est trouvée entre le diamètre du cou et sa longueur avant la rupture. En effet, pour un rapport de viscosités $\Lambda = 5$, il y a rupture pour la gamme $5 \times d_{cou} < l_{cou} < 7 \times d_{cou}$ environ. Pour un rapport de viscosités $\Lambda = 28$, la gamme est plus haute : il y a rupture quand $l_{cou} \approx 11 \times d_{cou}$.

Ces valeurs sont toutefois très subjectives par le choix de l'instant précédant la rupture mais situé avant que le pincement débute et donc ces valeurs sont assez peu précises. L'ordre de grandeur est cependant le même que les valeurs présentées dans le tableau 4.1 et la valeur de k augmente également avec le rapport de viscosités.

Le rayon de la gouttelette satellite formée a été comparé avec la longueur du cou - qui est donc directement lié à son diamètre d'après la relation précédente - juste avant la rupture.

En effet, en théorie, le diamètre de la gouttelette satellite est directement lié au volume du cylindre de liquide avant la rupture. Par conservation du volume du cylindre de liquide dans la gouttelette satellite, le rayon des gouttelettes satellites devrait être :

$$(r_{sat})_{théorique} = \left(\frac{3 \times d_{cou}^2 \times l_{cou}}{16} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.18}$$

La figure 4.35 présente la comparaison entre le rayon de gouttelettes satellites mesuré après la rupture et le rayon théorique calculé à partir des dimensions mesurées du cou juste avant rupture (lors de l'étape 3 de décroissance du cou pour 100 gouttelettes). Il y a un très bon accord entre ces deux résultats, avec plus de 98% des résultats présentant une erreur de moins de 15%. Compte tenu des erreurs lors des mesures de dimension des

gouttelettes et des cous (analyse d'image avec ImageJ), il est possible de conclure qu'il y a bien conservation du volume du cylindre liquide que forme le cou avant la rupture dans la gouttelette satellite.

De plus, cette figure rassemble des résultats obtenus pour diverses conditions expérimentales de taille de canal (300, 400 et 800 µm), de fluide (formation des gouttelettes de HS5 et de HM dans une solution de SDS 2%) et de concentration en tensioactif (SDS 2%, 0,5% et 0,2%). Elles mènent toutes à la même conclusion.

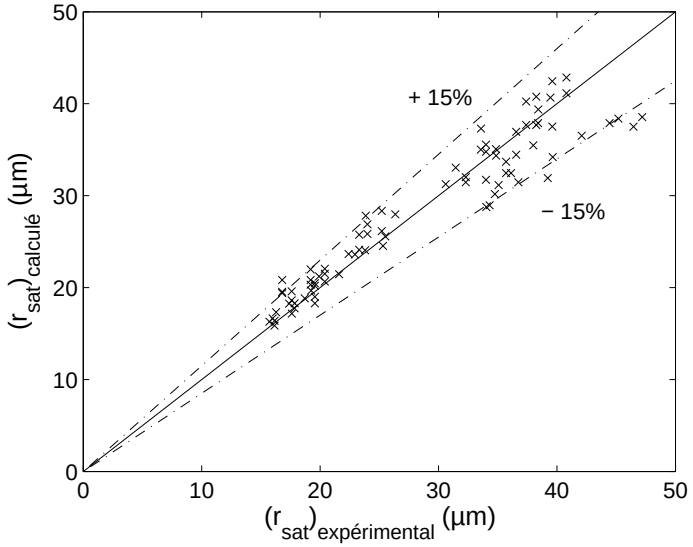


FIGURE 4.35 – Comparaison du rayon des gouttelettes satellites expérimental et théorique

Ce résultat a toutefois uniquement été vérifié lorsqu'une seule gouttelette satellite est formée. La mesure de la longueur du cou juste avant la rupture ou celle du diamètre de la gouttelette satellite permettent donc tous deux de caractériser le même paramètre. Le diamètre de la gouttelette satellite étant plus simple à mesurer, c'est celui-ci que nous allons retenir et étudier dans la section suivante.

4.4.3 Taille des gouttelettes satellites

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible qu'une gouttelette satellite se forme à la suite de la gouttelette principale. Cette gouttelette est le résultat de la rupture du cou formé lors de la séparation de la gouttelette principale, qui s'amincit et casse à ses deux extrémités. Il est possible de former une ou même plusieurs gouttelettes satellites (Taylor (1934); Tjahjadi *et al.* (1992); Cristini *et al.* (2003); Funfschilling *et al.* (2009)).

4.4.3.1 Nombre capillaire critique

Comme pour le volume des gouttelettes principales et la décroissance du cou, le volume des gouttelettes satellites n'évolue pas ou peu avec le débit de phase dispersée (figure 4.36).

Une augmentation de la taille des gouttelettes satellites peut être observée avec le nombre capillaire dans la phase continue, mais qui s'effectue en 2 temps (figure 4.37) :

– pour $Ca_c < 10^{-2}$, la taille des gouttelettes satellites est stable,

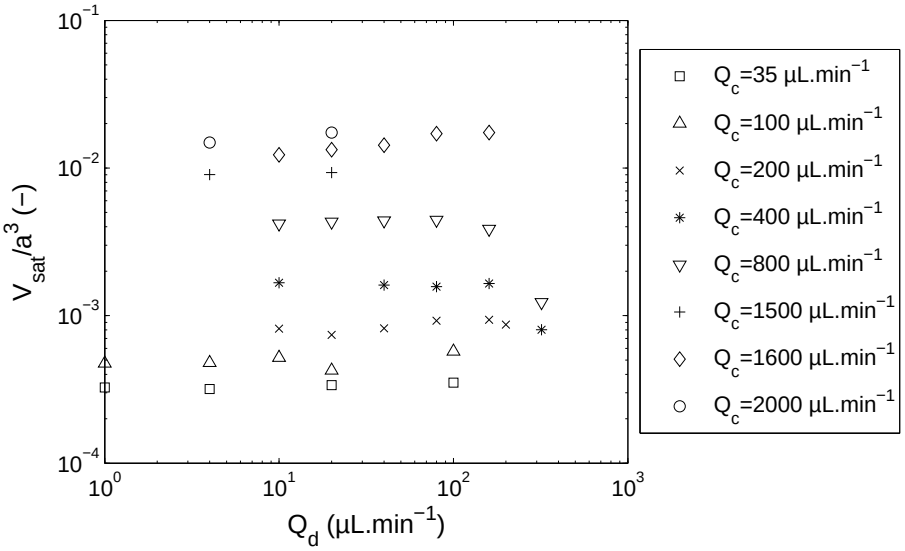


FIGURE 4.36 – Évolution de la taille des gouttelettes satellites de HS5 en formation dans une solution de SDS 2% en fonction du débit de phase dispersée dans le canal de 400 µm

– pour $Ca_c > 10^{-2}$, la taille des gouttelettes satellites augmente suivant une loi puissance.

Le choix du nombre capillaire comme paramètre décrivant cette évolution provient du fait que la rupture des gouttelettes satellites est due, selon les régimes, à une instabilité capillaire de type Rayleigh-Plateau.

L'évolution de la taille des gouttelettes satellites est la même pour les émulsions directes et les émulsions inverses, mais dans une gamme de tailles différentes (modification du rapport de viscosités entre les phases sur laquelle nous reviendrons par la suite).

En observant attentivement la formation des gouttelettes satellites, il est possible de constater des différences entre la formation de ces gouttelettes en dessous ou au-dessus de cette valeur critique.

La figure 4.38 présente la formation d'une gouttelette satellite à $Ca_c \approx 10^{-2}$ et la figure 4.39 à $Ca_c > 10^{-2}$. Jusqu'au nombre capillaire critique, la formation des gouttelettes satellites se fait par rupture d'un cou formant un cylindre quasi-symétrique (figure 4.38c) et la rupture s'effectue en même temps aux deux extrémités du cylindre (figure 4.38g). Au-dessus de cette limite, plus Ca_c augmente, plus la rupture se fait de manière dissymétrique. Le cou, beaucoup moins cylindrique (figure 4.39a), casse d'abord en avant (du côté de la gouttelette qui se détache - figure 4.39d) puis seulement en arrière (figure 4.39i). Cette dissymétrie témoigne d'une modification des forces intervenant dans la rupture. Alors qu'une rupture symétrique tendrait plutôt à confirmer la formation de la gouttelette satellite par instabilité de Rayleigh-Plateau uniquement, l'apparition de la dissymétrie avec une rupture avant du cou en premier tend quant à elle à montrer le rôle de l'inertie et du cisaillement dans cette rupture.

Ceci confirme ainsi cette valeur critique du nombre capillaire $Ca_{cCR} = 10^{-2}$, qui avait été observée numériquement et expérimentalement dans une jonction T par De Menech *et al.* (2008). Au-dessus de cette valeur, les auteurs avaient ainsi constaté un rôle plus important des contraintes de cisaillement dans le processus de rupture.

Le temps de relaxation de la gouttelette satellite est sensiblement le même dans les

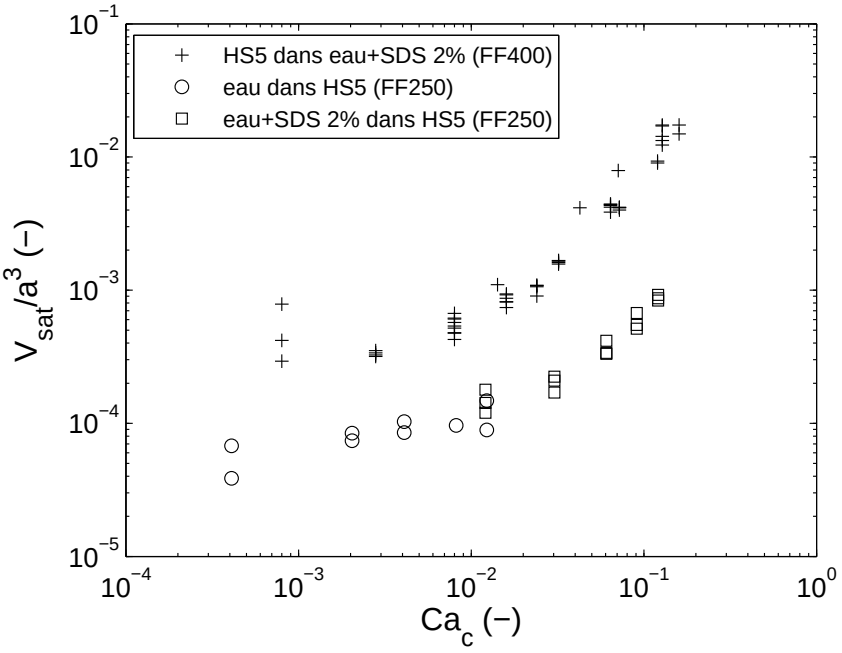


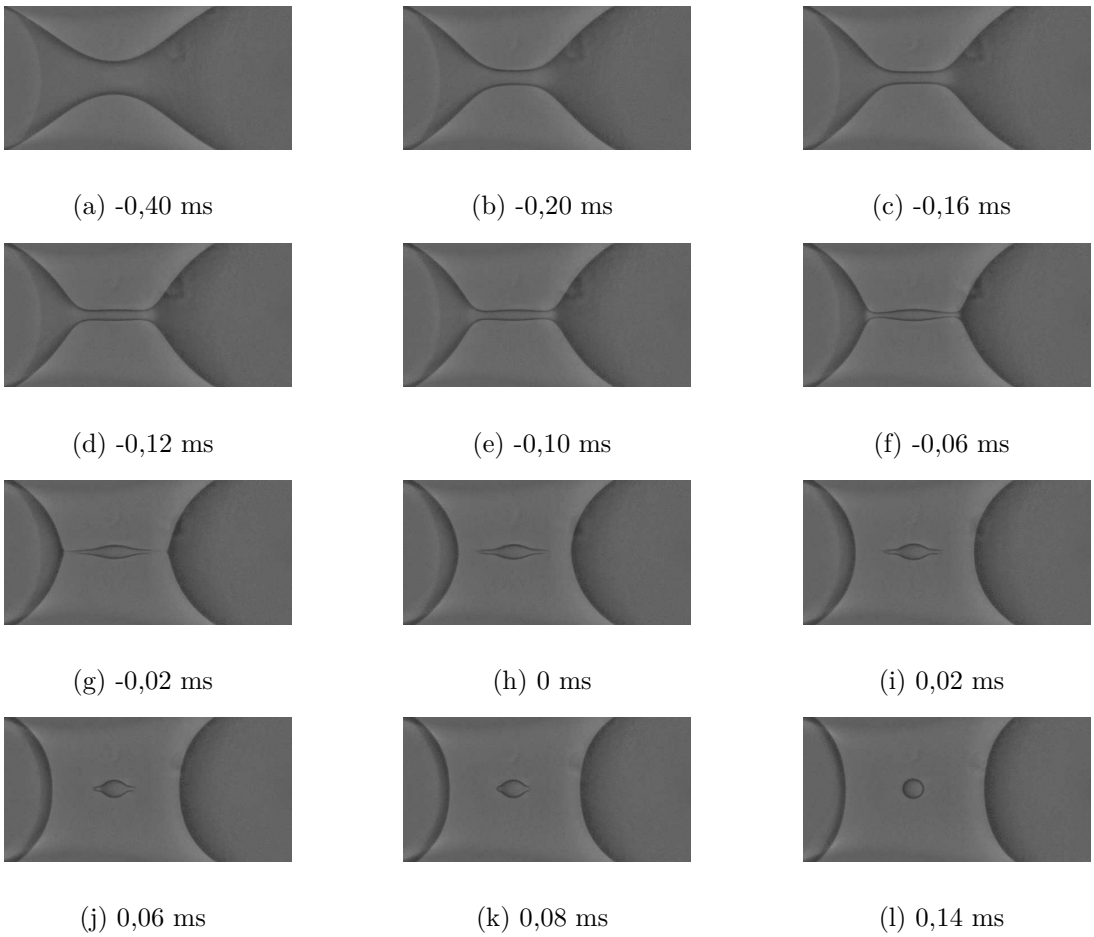
FIGURE 4.37 – Évolution de la taille des gouttelettes satellites en fonction du nombre capillaire dans la phase continue

deux cas, de l'ordre d'un dixième de milliseconde. Lors de la rupture, la gouttelette satellite est allongée, sous la forme d'un fuseau. Ensuite, alors que le centre du satellite reprend rapidement une forme bombée plus ou moins sphérique (figures 4.38j et 4.39h), les deux extrémités où le détachement a eu lieu gardent encore une forme cylindrique, qui va progressivement se rétracter dans la gouttelette satellite. En particulier, pour la rupture dissymétrique, des cylindres de plusieurs tailles sont observés : l'extrémité ne possède pas une forme conique, comme il serait possible de s'y attendre, mais est constituée d'environ trois cylindres de diamètres croissants en se rapprochant du centre du satellite (figure 4.39j).

Pour les vitesses les plus importantes présentées ici ($u_c \approx 0,1$ m.s^{-1}), il arrive qu'une seconde gouttelette satellite se forme derrière la première. Elle est alors le résultat d'une nouvelle instabilité de Rayleigh-Plateau des cylindres de liquides en rétractation dans la première gouttelette satellite. Cependant, nous ne présenterons pas ici leur taille, car dans nos conditions expérimentales, elles fusionnent le plus souvent avec la première gouttelette satellite après leur détachement. Il est donc difficile de caractériser ce phénomène très rapide en cascade.

De plus, pour des débits importants de phase continue et de phase dispersée, un autre régime d'écoulement se met en place : le minimum du cou de la gouttelette est convecté dans le canal de sortie et la gouttelette satellite formée est plus petite. C'est en particulier visible sur la figure 4.36 pour la série $Q_c = 400$ µL.min^{-1}.

La formation de gouttelettes satellites a été étudiée par Tjahjadi *et al.* (1992) dans le cadre de la rupture capillaire de gouttelettes dans des systèmes de type Taylor-Couette. Cependant, la rupture était alors symétrique pour tous les exemples donnés, tandis qu'ici, l'influence du débit de phase continue entraîne une rupture dissymétrique par des effets d'inertie et de cisaillement qui ne sont plus négligeables.



(a) -0,40 ms (b) -0,20 ms (c) -0,16 ms

(d) -0,12 ms (e) -0,10 ms (f) -0,06 ms

(g) -0,02 ms (h) 0 ms (i) 0,02 ms

(j) 0,06 ms (k) 0,08 ms (l) 0,14 ms

FIGURE 4.38 – Formation de gouttelettes satellites de HS5 (Q_d = 75 µL.min^{-1}, d_{sat} = 32 µm) dans une solution de SDS 2% (Q_c = 75 µL.min^{-1}) en géométrie flow-focusing FF300 (séquence d'images divisées par une image moyenne de l'écoulement)

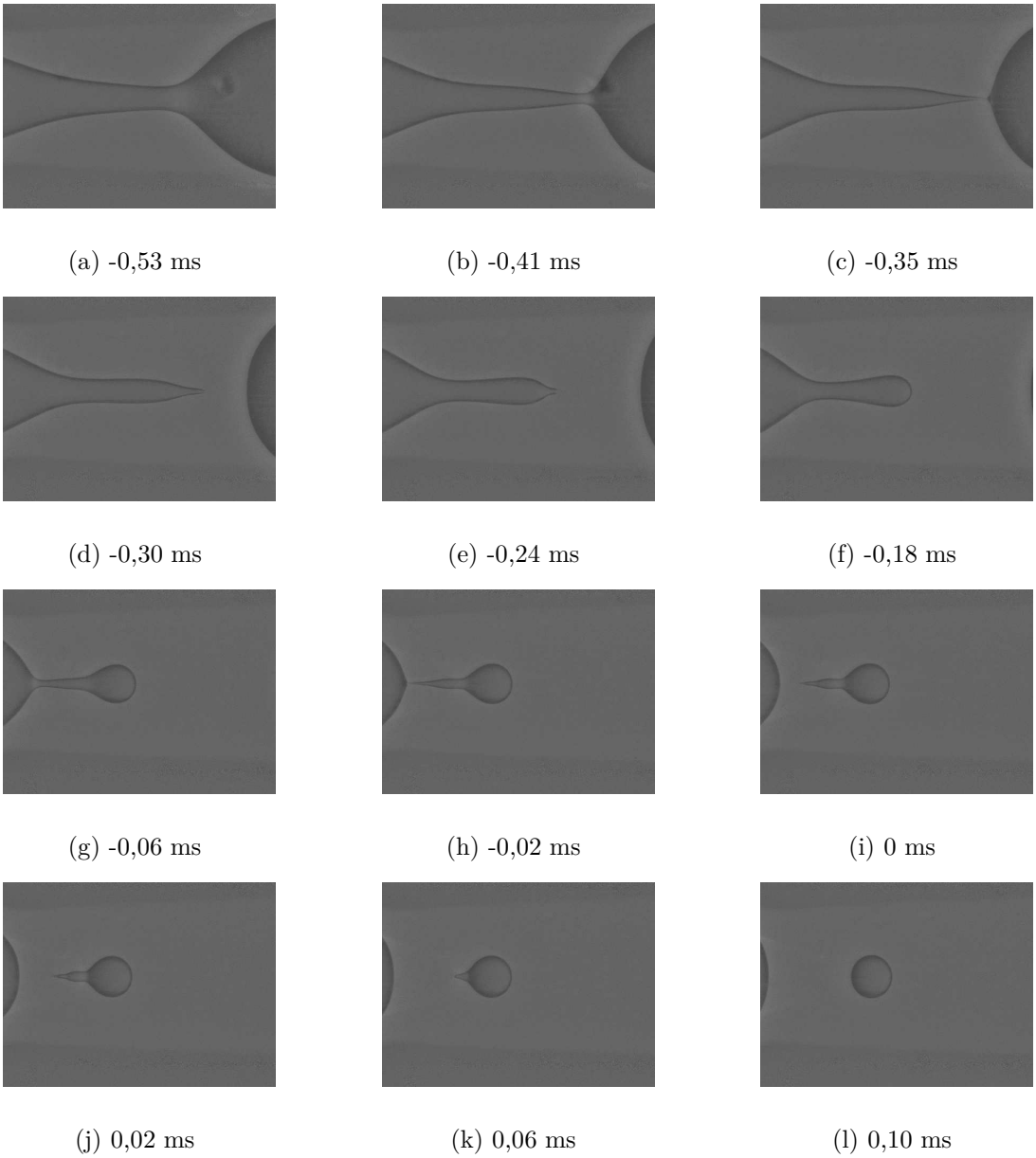
4.4.3.2 Influence de la taille du canal

Comme pour la gouttelette principale, la taille du canal n'a globalement pas d'influence sur la taille adimensionnelle des gouttelettes formées (figure 4.40). La proportionnalité entre le volume adimensionnel des gouttelettes et le nombre capillaire dans la phase continue reste le même quelle que soit la taille des canaux.

4.4.3.3 Influence de la concentration en tensioactif

Ce paragraphe décrit les tailles des gouttelettes satellites qui ont été formées à la suite des gouttelettes principales dont les tailles sont présentées dans le paragraphe 4.4.1.3 (même gamme de concentration en SDS étudiée).

Dans la gamme de débits étudiés, le volume des gouttelettes satellites est bien plus faible que celui des gouttelettes principales : entre 10^{-5} et 10^{-3} µL. Cela ne représente que 0,01% à 5% du volume de la gouttelette principale. L'indice de polydispersité est quant à lui supérieur à celui des gouttelettes principales, se situant autour de 8%. Quelques mesures de polydispersité ont été réalisées sur les gouttelettes principales en régime tip-



(a) -0,53 ms (b) -0,41 ms (c) -0,35 ms

(d) -0,30 ms (e) -0,24 ms (f) -0,18 ms

(g) -0,06 ms (h) -0,02 ms (i) 0 ms

(j) 0,02 ms (k) 0,06 ms (l) 0,10 ms

FIGURE 4.39 – Formation de gouttelettes satellites de HS5 (Q_d = 75 µL.min^{-1}, d_{sat} = 68 µm) dans une solution de SDS 2% (Q_c = 675 µL.min^{-1}) en géométrie flow-focusing FF300 (séquence d'images divisées par une image moyenne de l'écoulement)

streaming, qui permet d'obtenir des gouttelettes principales de taille beaucoup plus faible. L'indice de polydispersité de l'ordre de 10 % dans le régime de tip-streaming est alors également supérieur à ce qui avait été obtenu pour les gouttelettes principales en régime dripping ou squeezing. Il semblerait ainsi possible d'améliorer l'indice de polydispersité en formant les très petites gouttelettes sous forme de satellite plutôt qu'en régime tip-streaming.

Différentes observations peuvent être faites :

1. quelle que soit la concentration en tensioactif, la taille du canal a très peu d'influence sur la taille adimensionnelle des gouttelettes satellites (les sections des canaux étant

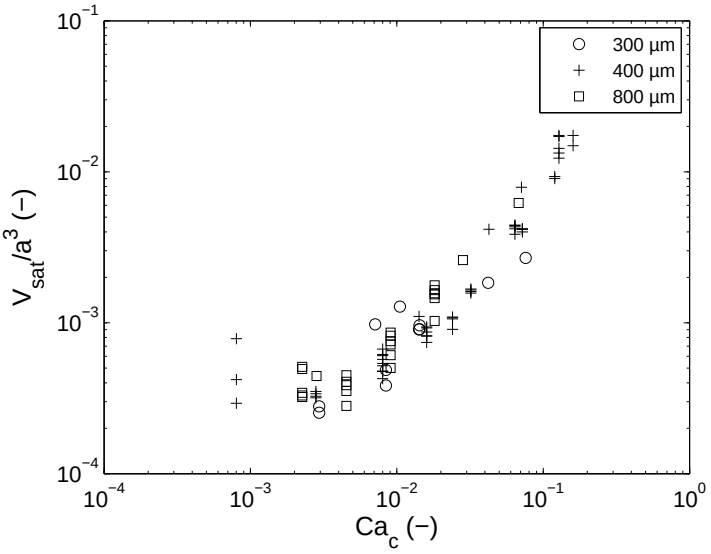


FIGURE 4.40 – Évolution de la taille de gouttelettes satellites de HS5 en formation dans une solution de SDS 2% pour différentes tailles de canal de section carrée

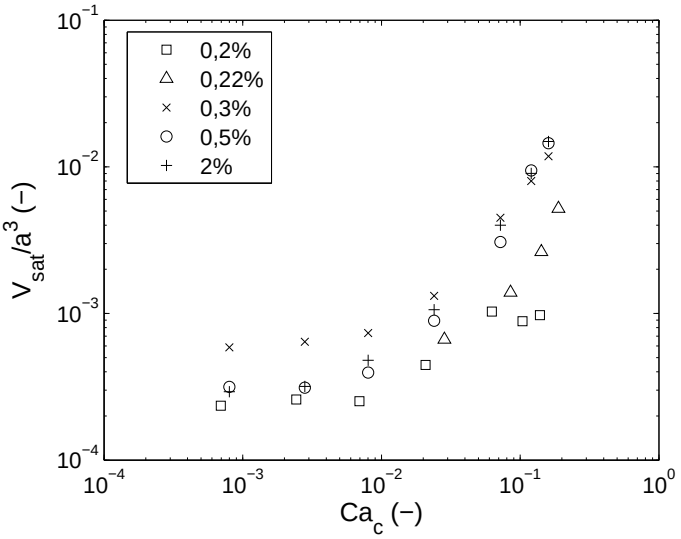


FIGURE 4.41 – Évolution de la taille de gouttelettes principales de HS5 en formation dans des solutions de SDS de différentes concentrations dans la jonction FF400 en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour $Ca_d = 1,7.10^{-3}$

toutes carrées) ;

2. quelle que soit la concentration en tensioactif, le débit de phase dispersée n'a que peu ou pas d'influence sur la taille des gouttelettes satellites ;
3. le volume des gouttelettes satellites augmente avec le débit de phase continue, i.e. avec le nombre capillaire dans la phase continue pour toutes les concentrations en tensioactif en régime dripping ;
4. le volume de la gouttelette satellite diminue avec la concentration en tensioactif, ce qui est particulièrement visible lorsque la concentration est proche de la CMC ;

5. l'influence de la concentration en tensioactif est d'autant plus marquée que le débit de phase continue est important : la formation des gouttelettes est plus rapide et la tension interfaciale dynamique prend une place plus importante dans la formation de gouttelettes.

Ce dernier point peut en effet correspondre à la tension interfaciale qui n'a pas atteint localement sa valeur d'équilibre pendant le temps très court de formation de la gouttelette satellite. La gouttelette satellite se forme en une demi-milliseconde environ, mais avec une interface de la gouttelette qui peut avoir une histoire plus ancienne (quelques millisecondes suivant les débits). Or, la tension interfaciale, égale à sa valeur à l'équilibre lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, est, d'un point de vue dynamique, plus importante lorsque la concentration est inférieure ou proche de la CMC.

De plus, lors de l'étude de la rupture du cou, nous avons vu que pour une concentration en tensioactif proche de la CMC, la cinétique de décroissance du cou dans la première phase était différente de la cinétique de rupture à des concentrations plus élevées (paragraphe 4.4.2.2). Or, cette différence de cinétique qui n'avait pas d'effet sur le volume des gouttelettes principales en a ici. En effet, lorsque le débit de phase continue augmente, l'étape 1 de décroissance est plus rapide et la gouttelette satellite formée est plus grosse. Pour la concentration en tensioactif égale à la CMC, l'étape 1 de décroissance est moins rapide qu'à concentration plus élevée et la taille de la gouttelette satellite est plus faible, ce qui correspond à une évolution similaire.

Ainsi, la vitesse de l'étape 1 de la rupture du cou et la taille de la gouttelette satellite sont reliées : une rupture rapide facilite la formation d'une gouttelette satellite plus grosse.

L'augmentation du volume des gouttelettes satellites avec le débit de la phase continue et la diminution du volume des gouttelettes principales avec ce même débit entraîne par conséquent une augmentation de la taille de la gouttelette satellite par rapport à la taille de la gouttelette principale.

4.4.3.4 Comparaison volume de gouttelette principale / volume de gouttelette satellite

Dans un système à co-écoulement et qui de ce fait limite l'influence des parois, Zhang (1999) avait observé que les gouttelettes satellites formées ne dépassaient pas 1% du volume des gouttelettes principales. Cette valeur est beaucoup plus importante dans notre cas : elle peut aller jusqu'à 10 % dans le cas d'émulsions directes (huile de silicone dans eau) lorsque les vitesses imposées sont importantes. Pour les émulsions inverses (eau dans huile de silicone), cette taille est cependant plus limitée, mais une augmentation des débits mis en jeu devrait augmenter également ce rapport.

Une augmentation encore plus importante du débit de phase continue ne mène toutefois pas forcément à une augmentation encore plus importante de la gouttelette satellite. Il existe une valeur limite, correspondant à un nouveau changement de régime tendant vers le tip-streaming pour lequel la taille de la gouttelette satellite redevient négligeable devant la taille de la gouttelette principale. Le lieu de la rupture est en fait convecté en aval de la jonction, modifiant le rapport des forces s'exerçant sur le fil de phase dispersée. Les résultats présentés ici ne sont donc valables que pour des régimes de type « squeezing » et « dripping » avec une rupture à la jonction ou juste après celle-ci et non décalée.

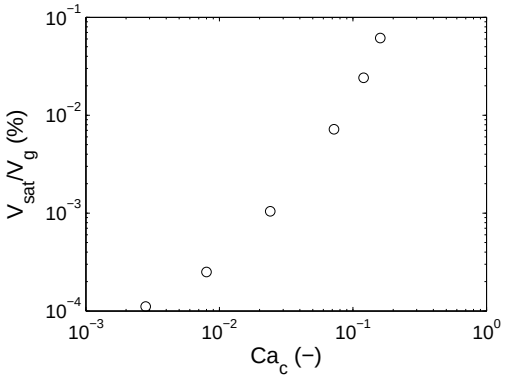


FIGURE 4.42 – Évolution du rapport du volume de la gouttelette satellite sur celui de la gouttelette principale de HS5 ($Q_d = 20$ µL.min^{-1}) en fonction du nombre capillaire dans la phase continue (solution de SDS 2%) dans le système FF400

4.4.3.5 Influence du rapport de viscosités

Des gouttelettes de HS5 ont été formées dans de l'eau, dans une solution de glycérol à 25% dans l'eau ($\mu = 2,2$ mPa.s^{-1}) et dans une solution d'emkarox à 7,5 % dans l'eau ($\mu = 6,9$ mPa.s^{-1}) en présence de SDS à 2% massique dans la phase aqueuse dans le système FF400. Des émulsions inverses (eau dans HS5) sont également formées dans le système FF250.

Gouttelette satellite primaire À nombre capillaire dans la phase continue constant, plus le rapport de viscosités Λ est faible, plus les gouttelettes satellites formées sont petites (figure 4.43). Or, la viscosité de la phase dispersée permet de stabiliser le cylindre de liquide formant le cou. Celui-ci peut alors conserver un volume plus important et former ainsi une gouttelette satellite plus grosse, ce qui est conforme aux observations de Plateau (Charru (2007)). La limite de rapport de viscosités égal à 1 est en particulier marquée : il y a un ordre de grandeur de différence entre les deux émulsions pour lesquelles $\Lambda > 1$ et les deux émulsions pour lesquelles $\Lambda < 1$.

Gouttelettes sub-satellites Pour une phase continue eau ($\mu_c < \mu_d$), il est difficile d'observer la formation de plusieurs gouttelettes satellites sauf à très grands débits. Pour la solution de glycérol de concentration 25% et de viscosité 2,2 mPa.s, des gouttelettes satellites multiples sont observées à partir de $Q_c = 1500$ µL.min^{-1}. De même, dans le cas de la solution d'emkarox plus visqueuse ($\mu_c > \mu_d$), il se forme plusieurs gouttelettes satellites derrière la gouttelette principale dès de faibles débits . Ainsi, plus la viscosité de la phase continue augmente, plus il est facile de former des gouttelettes satellites secondaires. De plus, augmenter le débit de la phase continue pour un débit de phase dispersée fixe favorise la formation de plusieurs gouttelettes satellites.

Ainsi, le rapport de viscosités des deux phases a une influence sur la taille et sur le nombre de gouttelettes satellites formées. De plus, les valeurs des deux viscosités ont leur importance : une viscosité importante de la phase dispersée permet la formation de plus grosses gouttelettes satellites et une viscosité de la phase continue importante diminue cette taille et favorise la formation de gouttelettes satellites multiples.

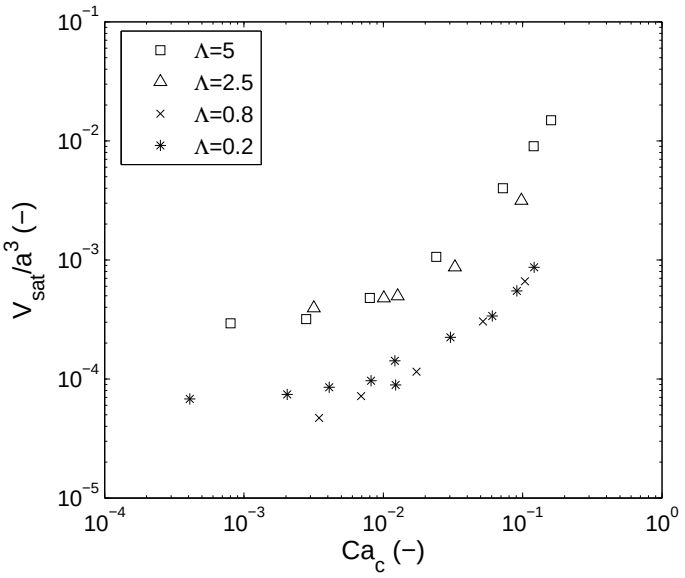


FIGURE 4.43 – Évolution de la taille des gouttelettes satellites en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour différents rapports de viscosités des deux phases

4.4.3.6 Taille des gouttelettes satellites : bilan

Nous avons ainsi distingué deux zones d'évolution de la taille des gouttelettes satellites :

$$\frac{V_{sat}}{a^3} = \begin{cases} K & \text{pour } Ca_c < 10^{-2} \\ K \times \left(\frac{Ca_c}{Ca_{cCR}}\right)^{\alpha} & \text{pour } Ca_c > 10^{-2} \end{cases} \tag{4.19}$$

Avec K une constante dépendant des propriétés des fluides (rapport de viscosités en particulier, K étant d'autant plus faible que le rapport de viscosités est faible)

α un exposant qui dépend de la tension interfaciale dynamique ($\alpha \approx 1$ pour de bonnes conditions d'apport de tensioactif à l'interface et $\alpha < 1$ sinon).

Ainsi, connaissant la taille d'une seule gouttelette satellite de la gamme de nombres capillaires $Ca_c \in [5.10^{-4}; 2.10^{-1}]$, il est possible de prédire la taille des gouttelettes satellites pour toute cette gamme de nombres capillaires et ainsi la distribution de taille de l'émulsion qui serait formée.

La taille de ces gouttelettes satellites, liée à la taille du cylindre de liquide formé par le cou avant la rupture (cf. paragraphe 4.4.2.3) est également en relation directe avec les étapes 2 et 3 de décroissance du cou, puisque ce sont celles qui correspondent véritablement à la rupture physique. Cependant, nous avons vu que les débits de phases continue et dispersée ont une influence réduite sur les étapes 2 et 3. Mais comme nous venons de le constater les débits ont une réelle influence sur la taille des gouttelettes satellites, ainsi que sur l'étape 1. Ainsi, la taille des gouttelettes satellites est plutôt liée à la transition entre les étapes 1 et 2 de rupture : plus cette transition est brutale (étape 1 lente), plus la rupture du cou est symétrique et plus la gouttelette satellite est petite.

4.4.4 Gouttelettes en fluides non-newtoniens viscoélastiques

4.4.4.1 Filaments de PAAm

Un régime stratifié - i.e. la présence d'un filament de phase dispersée entouré de l'écoulement de phase continue - est l'un des régimes souvent rencontré lors de l'établissement des diagrammes présentés au paragraphe 4.2. Certes, il ne se forme pas ici de gouttelettes, mais il occupe une grande place parmi les régimes obtenus dans les gammes de débits étudiés ici d'où son intérêt.

Ce régime est particulièrement intéressant pour déterminer les propriétés des fluides. En effet, les écoulements en parallèle de fluides de différentes viscosités peuvent être utilisés pour déterminer la viscosité d'un des fluides en circulation. Ainsi, Nguyen *et al.* (2008) ont créé un rhéomètre microfluidique. Un fluide de viscosité inconnue s'écoule dans un canal rectangulaire entre deux écoulements d'un fluide de viscosité connue : sa viscosité peut être déterminée connaissant la géométrie du canal, les débits et la largeur du canal. L'un des défauts de cette technique est que la mesure et sa précision dépendent du rapport d'aspect du canal : pour un fluide de viscosité bien plus élevée que celle du fluide de référence, il est nécessaire d'avoir ce rapport élevé, etc... Guillot *et al.* (2006) ont également créé un viscosimètre à partir de l'écoulement en parallèle de deux fluides non-miscibles après une jonction T.

Ici, la strate du fluide central n'occupe pas toute la hauteur du canal mais seulement une portion centrale circulaire (ou pseudo-circulaire lors d'une occupation majoritaire du canal de sortie par la phase dispersée).

Le régime de formation de filaments présenté au paragraphe 4.2.1.2 a été étudié pour différentes configurations de fluides. Cubaud et Mason (2008) ont étudié de tels régimes, mais uniquement pour des fluides newtoniens et dans le cas d'une viscosité de la phase externe (continue) inférieure à la viscosité de la phase interne (dispersée). Ils ont obtenu l'expression suivante décrivant le diamètre du filament pour $Ca_d >> 10^{-1}$:

$$\frac{\epsilon}{a} \approx \left(\frac{Q_d}{2Q_c}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.20}$$

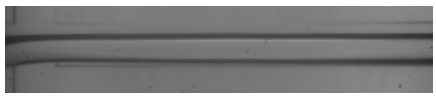
Cette expression ne dépend pas des viscosités des fluides. Elle exprime le fait que le filament de phase dispersée est totalement plongé dans la phase continue. He *et al.* (2010) ont également trouvé une dépendance $\frac{\epsilon}{a} \propto \sqrt{\frac{Q_d}{Q_c}}$.

Des filaments de solutions aqueuses (eau, glycérol 50%, PAAm 0,02%, PAAm 0,1%, PAAm 0,25% et PAAm 0,5%) ont été formés dans des écoulements d'huile de silicone (HS5) ou d'huile minérale (HM) dans le microsystème flow-focusing FF250, permettant ainsi de balayer une gamme importante de rapports de viscosités.

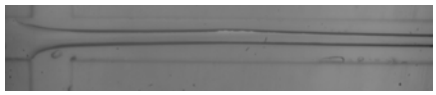
La largeur des filaments stables formés a été comparée avec celle du canal. Afin de s'affranchir de l'effet de l'entrée des fluides dans la jonction, cette largeur a été mesurée après une distance $5a$ après la jonction. Il peut en effet y avoir des effets de restriction puis gonflement du filament (figure 4.44a) ou encore des défauts de mouillage de l'entrée de phase pseudo-dispersée (figures 4.44b et 4.44c).

Pour toutes les phases pseudo-dispersées, y compris les phases non-newtoniennes viscoélastiques, le même comportement est observé : la largeur du filament augmente quand le rapport des débits Q_d/Q_c augmente en suivant une même loi de puissance, mais qui dépend des viscosités des fluides.

(a) Glycérol 50% (400 µL.min^{-1}) dans huile minérale (200 µL.min^{-1})



(b) PAAm 0,25% (75 µL.min^{-1}) dans huile minérale (200 µL.min^{-1})



(c) PAAm 0,25% (20 µL.min^{-1}) dans huile minérale (200 µL.min^{-1})

FIGURE 4.44 – Défauts de filaments en FF300

Pour les fluides non-newtoniens, il n'est pas possible de définir le même rapport de viscosités que celui des fluides newtoniens. La comparaison s'est donc effectuée avec la viscosité à cisaillement nul (premier plateau newtonien) pour les solutions de PAAm.

Pour des filaments de solutions aqueuses newtoniennes ou non-newtoniennes en écoulement dans l'huile ($0,2 < \Lambda < 700$), la largeur du filament peut s'exprimer suivant (170 couples de débits) :

$$\frac{\epsilon}{a} = 0,61 \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^{0,03} \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{0,16} \tag{4.21}$$

Il est intéressant de noter que l'utilisation de la viscosité à cisaillement nul n'impacte pas les résultats qui restent tout à fait cohérents avec les fluides non-newtoniens (figure 4.45) : le cisaillement ne possède pas une influence importante sur le développement des filaments, ou se limite à la zone externe du filament (couche de faible épaisseur qui impacte peu sur l'épaisseur du filament) quand le régime est établi.

4.4.4.2 Taille de la gouttelette principale

Phase dispersée non-newtonienne Des gouttelettes ont été formées dans l'huile minérale en présence de Span80. Trois phases dispersées ont été utilisées : de l'eau distillée, une solution de PAAm 0,02% et une solution de PAAm 0,1%. Dans cette configuration, les débits de la phase dispersée ont été maintenus à de faibles valeurs (au maximum 10 µL.min^{-1}) sous peine d'aboutir à un régime de filament tel que celui présenté au paragraphe 4.4.4.1 ci-avant. Les tailles des gouttelettes obtenues sont présentées sur la figure 4.46.

La dispersion des gouttelettes de PAAm est plus importante que la dispersion des gouttelettes d'eau à faibles rapports de débits (grands débits de phase dispersée). Cela provient probablement des effets viscoélastiques des solutions de PAAm et de l'influence

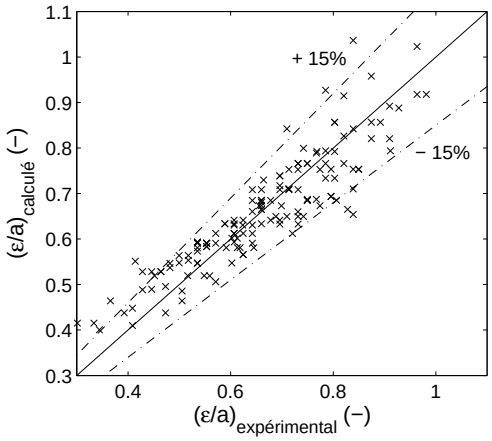


FIGURE 4.45 – Comparaison de la largeur des filaments expérimentaux et calculés

du débit de phase dispersée plus importante quand la viscosité de la phase dispersée est plus élevée.

Comme le régime stratifié est atteint très rapidement, la gamme de débits qu'il est possible d'appliquer est restreinte ce qui limite le nombre de points accessibles et donc l'établissement d'une loi précise décrivant la taille de ces gouttelettes.

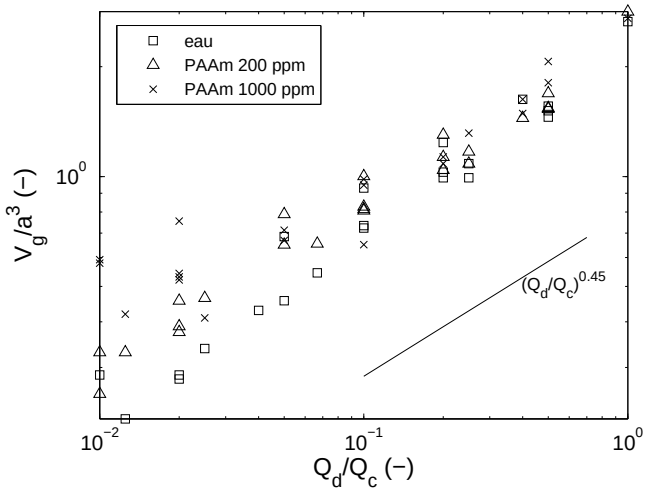


FIGURE 4.46 – Évolution de la taille des gouttelettes principales (eau, PAAm 200 ppm et PAAm 1000 ppm) dans HM en fonction du rapport des débits

Phase continue non-newtonienne La taille des gouttelettes principales a été mesurée pour la formation de gouttelettes de HS5 dans une solution de PAAm 0,1% + SDS 2%. La figure 4.47 présente l'évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 en fonction du débit de la phase dispersée, pour différents débits de phase continue. Même à forts débits de phase continue, le débit de phase dispersée a une influence sur la taille des gouttelettes. Cela provient de la viscosité plus importante de la phase continue, comme cela a été observé pour les phases continues newtoniennes (paragraphe 4.4.1.5).

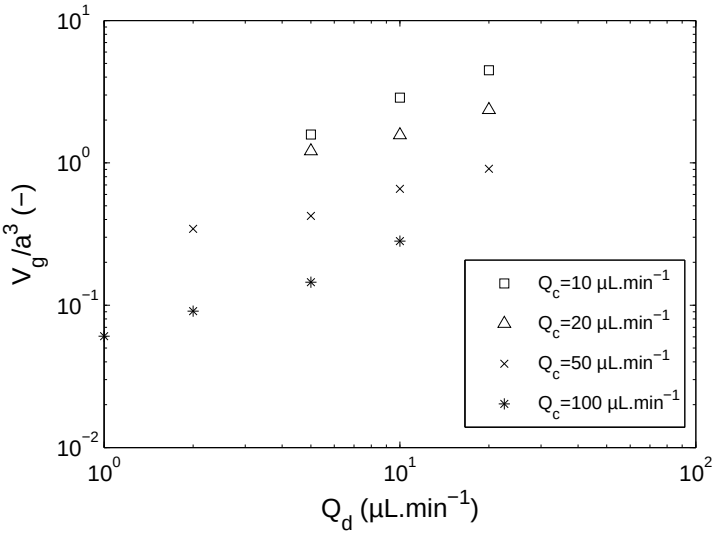


FIGURE 4.47 – Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de PAAm 1000 ppm + SDS 2% dans le canal FF250 en fonction du débit de la phase dispersée

L'évolution de la taille des gouttelettes en fonction du rapport des débits est présentée sur la figure 4.48. L'exposant est ici presque deux fois plus élevé que dans le cas de la formation de gouttelettes non-newtoniennes dans l'huile ou même de gouttelettes newtoniennes dans l'huile, ce qui témoigne de l'importance prise par le débit de phase dispersée. Pour une solution au caractère non-newtonien bien moins important (200 ppm de PAAm), qui possède une viscosité proche de la solution de Glycérol 25%, cet effet n'est pas ressenti. La viscosité et le caractère non-newtonien viscoélastique de la phase continue tendent à renforcer l'importance du débit de phase dispersée.

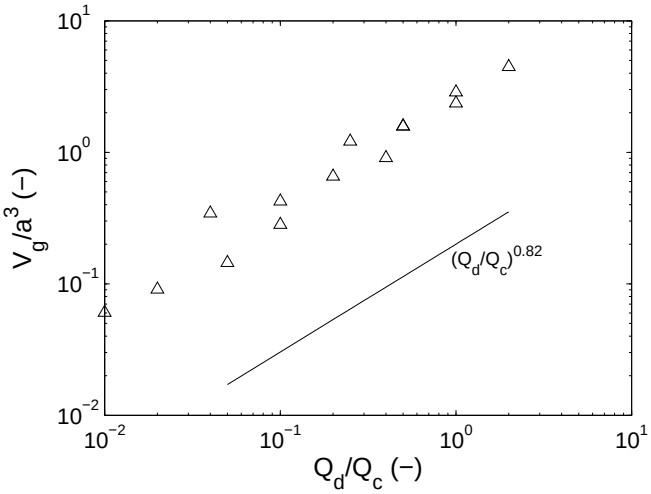


FIGURE 4.48 – Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 dans PAAm 0,1%+SDS 2% dans le système FF250 en fonction du rapport des débits

La fin de ce chapitre va concerner les gouttelettes satellites formées dans cette configuration : gouttelettes newtoniennes formées dans des solutions non-newtoniennes de PAAm.

4.4.4.3 Taille de la plus grosse gouttelette satellite

Comme nous l'avons vu, de nombreuses gouttelettes satellites sont formées lors de l'utilisation de fluides non-newtoniens. La formation de gouttelettes satellites multiples est présentée sur la figure 4.49. Comme pour la formation de gouttelettes en phase newtonienne, la rupture ne s'effectue pas forcément de manière symétrique. Des instabilités successives des filaments cylindriques de liquide aboutissent à la formation de gouttelettes de tailles différentes.

Nous allons tout d'abord nous intéresser uniquement à la plus grosse gouttelette newtonienne satellite, en formation dans une phase continue non-newtonienne.

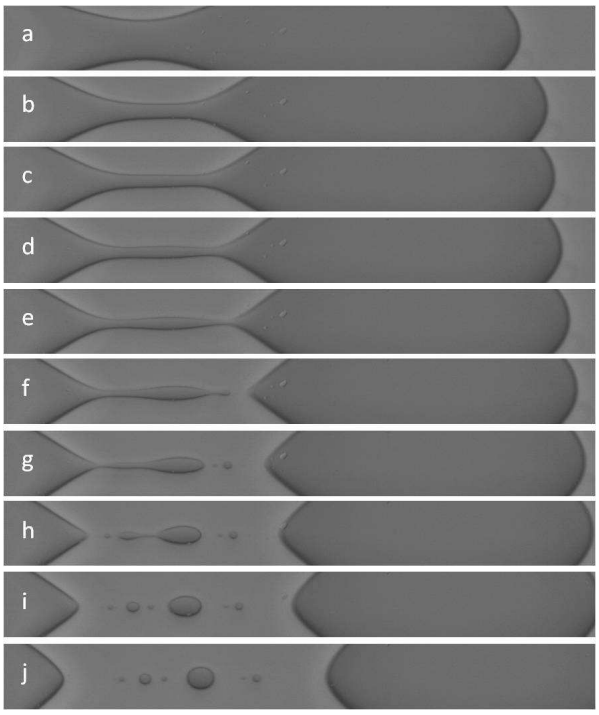


FIGURE 4.49 – Formation de gouttelettes satellites multiples de HS5 ($Q_d = 1$ µL.min^{-1}) dans une solution de PAAm 1000 ppm + SDS 2% ($Q_c = 50$ µL.min^{-1}) (séquence d'images divisées par une image moyenne de l'écoulement) : (a) : 4,0 ms ; (b) : -2,0 ms ; (c) : -1,5 ms ; (d) : -1,0 ms ; (e) : -0,5 ms ; (f) : 0,0 ms ; (g) : 0,5 ms ; (h) : 1,0 ms ; (i) : 1,5 ms ; (j) : 3,0 ms

Conformément à ce qui a pu être observé dans le cas de fluides newtoniens, le volume des gouttelettes satellites primaires augmente avec le nombre capillaire dans la phase continue (figure 4.50). De plus, plus la solution est visqueuse et possède un caractère viscoélastique marqué, plus le volume des gouttelettes satellites formées est petit. Cela correspond également à ce qui a été observé pour les fluides newtoniens (paragraphe 4.4.3.5). Il n'est pas possible de distinguer un nombre capillaire critique Ca_{cCR} comme pour les fluides newtoniens. Néanmoins, pour la solution de PAAm 200 ppm qui balaye une gamme de débit plus importante, à faibles nombres capillaires, le volume des gouttelettes satellites est indépendant de ce nombre capillaire puis le volume des gouttelettes satellites primaires augmente en fonction du nombre capillaire de la phase continue à nombres

capillaires plus importants. Cela laisse penser à une évolution similaire de la taille des gouttelettes, mais la valeur critique doit dépendre de la définition du nombre capillaire pour les fluides non-newtoniens. De plus, comme les viscosités des solutions de PAAm sont plus importantes, il est plus difficile d'atteindre des nombres capillaires inférieurs à 10^{-2} dans les gammes de débits que nous étudions.

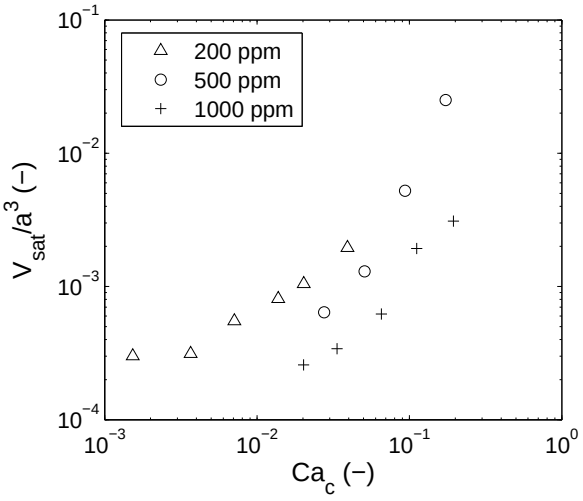


FIGURE 4.50 – Évolution de la taille de la plus grosse gouttelette satellite de HS5 (Q_d = 40 µL.min^{-1}) dans des solutions de PAAm dans le système FF400 en fonction du nombre capillaire dans la phase continue

Lorsque le régime de tip-streaming est atteint (débits élevés, $Ca_c > 5.10^{-2}$ de manière générale avec les solutions de PAAm), la dispersion des gouttelettes satellites augmente. La dispersion peut atteindre 50% comme en fluides newtoniens. La taille des gouttelettes satellites est plus petite qu'en régime de type « dripping ».

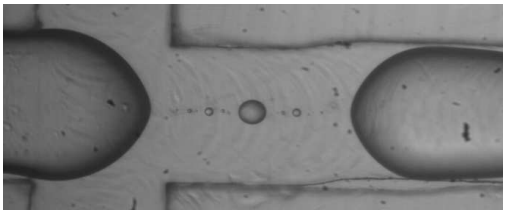
De manière générale, le comportement des gouttelettes satellites primaires est semblable en fluides newtoniens et non-newtoniens. Une quantification reste tout de même plus difficile, les conditions d'écoulement étant plus complexes (modification des régimes d'écoulements, rhéofluidification introduisant une distribution spatiale des viscosités dans le canal...) et la dispersion de taille légèrement supérieure à celle obtenue en fluides newtoniens. Toutefois, il y a une différence au niveau des gouttelettes satellites secondaires.

4.4.4.4 Nombre, dispersion et taille des gouttelettes satellites

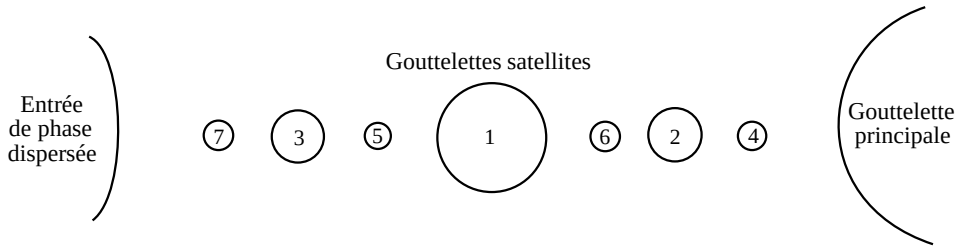
Nous nous limiterons ici à l'étude de deux émulsions : des gouttelettes de HS5 dans des solutions de PAAm (200 ppm ou 1000 ppm) en présence de SDS 2%. Le nombre de gouttelettes satellites détectées dépend très fortement de la précision des images (les plus petites gouttelettes satellites ne sont pas toujours détectées en fonction du grossissement choisi, de la résolution, de l'éclairage, etc...). Le nombre de gouttelettes satellites données par la suite est donc toujours un nombre minimal correspondant à ce qui est visible sur l'image.

Comme pour les fluides newtoniens, plus la solution est visqueuse, plus il y a de gouttelettes satellites formées. Par contre, il se forme plus de gouttelettes satellites dans les solutions même faiblement viscoélastiques que dans une solution newtonienne dont la viscosité est équivalente.

Plus le débit de la phase continue augmente, plus le nombre de gouttelettes satellites augmente, comme pour les solutions newtoniennes. En général, pour un régime de type bouchon ou formation de gouttelettes, il y a 5 ou 7 gouttelettes satellites. En régime tip-streaming, des gouttelettes satellites peuvent être encore plus nombreuses, allant jusqu'à 13 dans nos observations. La détection de plus nombreuses gouttelettes devient cependant très difficile.



(a) Gouttelettes satellites de HS5 dans une solution de PAAm 1000 ppm + SDS 2%



(b) Représentation schématique de la distribution de gouttelettes satellites dans des fluides viscoélastiques

FIGURE 4.51 – Formation de gouttelettes satellites multiples

La taille des gouttelettes satellites a été mesurée pour la solution de PAAm 200 ppm et pour la solution de PAAm 1000 ppm. La figure 4.52 présente cette distribution moyenne de taille pour les différents régimes de formation des gouttelettes. Le nombre de gouttelettes satellites augmente bien lorsque le régime se rapproche du tip-streaming, qui est obtenu pour les débits de phase continue les plus élevés. Néanmoins, les gouttelettes formées à faibles débits sont plus petites que celles formées pour des débits importants, comme cela avait été noté pour la plus grosse gouttelette satellite. Il est intéressant de noter que plus les gouttelettes sont petites, plus elles sont polydisperses : l'incertitude sur la mesure de leur taille est également plus grande (moins de pixels occupés sur l'image), cette information est donc à prendre avec précaution.

L'information la plus importante à retirer ici est le fait que les gouttelettes ont une taille qui apparaît interdépendante et ce pour les deux solutions non-newtoniennes, même si la solution la moins concentrée ne l'est que très faiblement. De plus, cette interdépendance est valable pour différents régimes de formation des gouttelettes. Avec une gamme d'étalonnage plus importante, il pourrait donc être possible de déterminer la polydispersité d'une émulsion connaissant par exemple la taille de la gouttelette satellite la plus grosse.

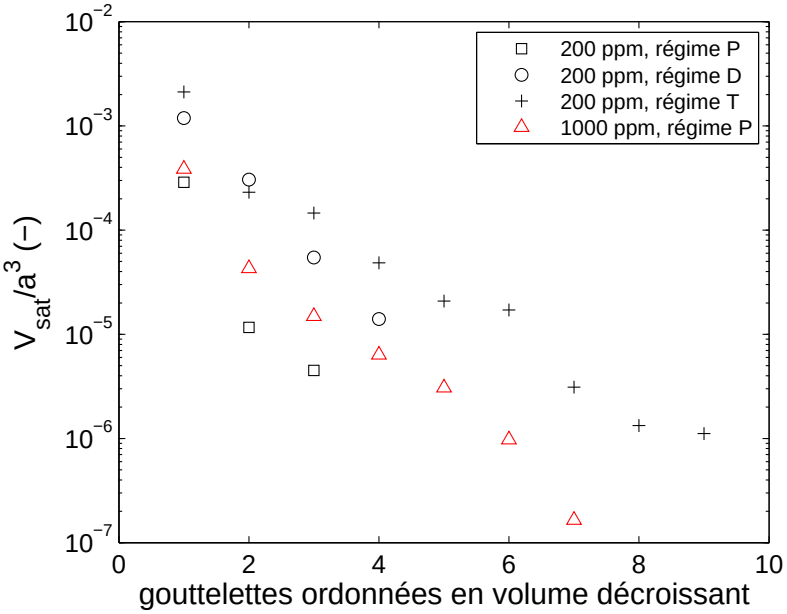


FIGURE 4.52 – Évolution du volume moyen des gouttelettes satellites de HS5 formées dans des solutions de PAAm + SDS 2% classées par volume décroissant (n ° 1 : gouttelette la plus grosse ; n ° 2 : gouttelette de taille inférieure à celle de la n ° 1 mais de taille supérieure à celle de la n ° 3 ; etc. . .)

4.5 Bilan

La formation de gouttelettes en jonction flow-focusing a ainsi été étudiée en détails. La quantité importante de régimes d'écoulements observés dans ces jonctions et l'influence importante des propriétés des fluides ne permet pas de donner des lois générales valables dans tous les régimes.

Nous avons étudié le régime de type « dripping ». Les champs de vitesse internes des gouttelettes en formation ont montré leur intérêt pour mieux comprendre les échanges entre les phases continue et dispersée.

Concernant les gouttelettes principales, pour un même couple phase dispersée / phase continue, une expression du type :

$$\frac{V_g}{a^3} = f\left(\frac{Q_d}{Q_c}; Re_c\right) \tag{4.22}$$

permet de décrire l'évolution de la taille des gouttelettes. La viscosité influence les résultats obtenus, de même que les propriétés rhéologiques des fluides. L'influence déjà observée en monophasique dans les écoulements dans la cavité est ici retrouvée.

La formation de gouttelettes satellites à la suite de la gouttelette principale est le résultat de la rupture du cou de la gouttelette. La limite de l'effet du cisaillement a été mise en évidence, que ce soit par les champs de vitesse ou la taille des gouttelettes satellites. Pour différentes tailles de canaux d'une centaine de micromètres, le comportement des fluides reste le même, comme cela a été observé en monophasique. La rupture du cou est divisé en trois étapes : une première influencée par le débit de la phase continue, une seconde contrôlée par les forces interfaciales plus rapide et une dernière étape plus lente

jusqu'à la rupture.

Deux zones d'évolution de la taille des gouttelettes satellites ont été observées de part et d'autre d'un nombre capillaire critique $Ca_{cCR} = 10^{-2}$:

$$\frac{V_{sat}}{a^3} = \begin{cases} K & \text{pour } Ca_c < 10^{-2} \\ K \times \left(\frac{Ca_c}{Ca_{cCR}}\right)^{\alpha} & \text{pour } Ca_c > 10^{-2} \end{cases} \tag{4.23}$$

Le paramètre K (de l'ordre de 10^{-4}) dépend des propriétés des fluides (viscosité) et le paramètre α dépend quant à lui de leur interaction à travers la tension interfaciale dynamique. Le tensioactif joue ainsi un rôle primordial suivant sa vitesse de stabilisation de l'interface en formation.

Ces résultats permettent d'obtenir une base quant à la prédiction de la taille et de la polydispersité d'émulsions formées en jonctions flow-focusing.

Chapitre 5

Formation de gouttelettes en jonction T

L'une des géométries les plus étudiées, et les plus simples, en microfluidique est la jonction T. Pour des conditions expérimentales identiques à celles présentées avec la jonction flow-focusing dans le chapitre 4, nous allons étudier la taille des gouttelettes principales et des gouttelettes satellites formées avec des fluides newtoniens et comparer les résultats obtenus.

Dans un second temps, nous présenterons une singularité d'écoulement qui a été observée lors de transitions de régimes dans une jonction T, aboutissant à la formation transitoire d'une interface ondulée.

5.1 Gouttelettes en jonction T

5.1.1 Revue bibliographique

Les formations de gouttelettes dans une jonction T peuvent être séparées en 2 groupes : formation en milieu confiné ou non. Si la gouttelette en formation remplit la jonction rapidement, le confinement va avoir une influence sur la rupture. Si au contraire la gouttelette ne remplit pas la jonction, le confinement près des parois n'aura pas un grand rôle dans le mécanisme de rupture, et réciproquement la présence de gouttelettes dans le canal de sortie n'influencera pas fortement l'écoulement de phase continue dans celui-ci. Le cas non-confiné est majoritairement rencontré pour des géométries présentant un canal apportant la phase dispersée beaucoup plus petit que celui apportant la phase continue (Christopher et Anna (2007); Nisisako *et al.* (2002)). Nous allons principalement aborder ici le cas confiné.

Les premières études de la formation de gouttelettes dans une jonction T datent du début des années 2000 (Thorsen *et al.* (2001)). Les jonctions T ont été étudiées afin de comprendre les mécanismes de rupture de gouttelettes et de bulles en microcanaux et observer les différents régimes d'écoulements (Garstecki *et al.* (2006)), souvent accompagné de simulations numériques (De Menech *et al.* (2008); Gupta *et al.* (2009); Van Der Graaf *et al.* (2006); Van Steijn *et al.* (2007)). Cette géométrie est l'une des plus répandues. La phase continue s'écoule dans un canal, alors que la phase dispersée arrive par un canal perpendiculaire à celui-ci. Garstecki *et al.* (2006) ont décrit le mécanisme de formation

d'une gouttelette dans une jonction T en 4 étapes :

1. le courant de phase dispersée pénètre dans le canal principal,
2. la gouttelette en croissance obstrue partiellement le canal principal,
3. la gouttelette s'allonge dans la direction de l'écoulement et le cou la reliant au courant de phase dispersée s'amincit,
4. la gouttelette se détache et suit l'écoulement, alors que le courant de phase dispersée se rétracte vers son canal d'entrée.

D'après Thorsen *et al.* (2001), la rupture de la gouttelette est contrôlée par la compétition entre la tension interfaciale (pression de Laplace) qui retient la gouttelette et le cisaillement exercé par la phase continue favorisant son détachement. Garstecki *et al.* (2006) suggèrent un mécanisme différent, faisant intervenir la viscosité de la phase continue. Ils postulent que le mécanisme de rupture est dominé par l'équilibre des pressions dans la phase continue et dans la phase dispersée à la jonction. La pression de Laplace diminue tout d'abord jusqu'à l'obstruction du canal principal par la phase dispersée, avant d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum au moment de la rupture de la gouttelette, puis de relaxer ensuite jusqu'à sa valeur initiale. Une relation décrivant la taille de gouttelettes et de bulles formées dans une jonction en T a ainsi été posée, avec α une constante dépendant de la géométrie de la jonction T :

$$\frac{L}{w} = 1 + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} \tag{5.1}$$

Garstecki *et al.* (2006) ont cependant mis en évidence par simulation l'existence d'un nombre capillaire critique ($\approx 10^{-2}$) au-dessus duquel les contraintes de cisaillement jouent un rôle non négligeable devant les pressions dans le mécanisme de rupture. Il est toutefois nécessaire de souligner, comme l'ont fait les auteurs, que ces résultats ont été obtenus sous certaines conditions de viscosité ($\mu_d < \mu_c$) et que les mécanismes pourraient varier sous d'autres conditions de viscosité ou de mouillage.

L'utilisation de la μPIV permet d'apporter de nombreuses informations sur la formation de gouttelettes en microcanaux. Ainsi, Van Steijn *et al.* (2007) ont confirmé les caractéristiques générales du mécanisme de rupture décrit ci-dessus par l'étude des champs de vitesses en 3-dimensions dans la phase continue. Malsch *et al.* (2010) ont quant à eux étudié les champs de vitesse dans les gouttelettes en formation dans une jonction T, mettant en avant les différences de débits pénétrant dans la jonction en fonction de l'étape de la formation des gouttelettes - liées à la pression accumulée à l'entrée de phase dispersée.

Différents régimes d'écoulements peuvent être observés dans les jonctions T. Les transitions de régimes dépendent fortement du nombre capillaire et du rapport des viscosités entre les deux phases (Gupta *et al.* (2009)). Il est indispensable de prendre en compte ces 2 paramètres lors de la mise en place d'écoulements diphasiques en microcanaux. Le nombre capillaire permet de déterminer différents régimes d'écoulement pour une jonction T (De Menech *et al.* (2008), figure 5.1) :

- pour des faibles nombres capillaires ($< 10^{-2}$), régime « squeezing », correspondant au mécanisme de rupture présenté juste avant,
- Pour des nombres capillaires intermédiaires, régime « dripping », les gouttelettes ne remplissent pas totalement le canal principal et la rupture se produit en aval de la jonction avec une grande importance du ratio des viscosités, les forces interfaciales sont quasiment équilibrées par les forces de cisaillement,

– pour des nombres capillaires plus importants, régime « jetting », l'écoulement de phase dispersée suit celui de la phase continue et les 2 fluides immiscibles s'écoulent côte à côte.

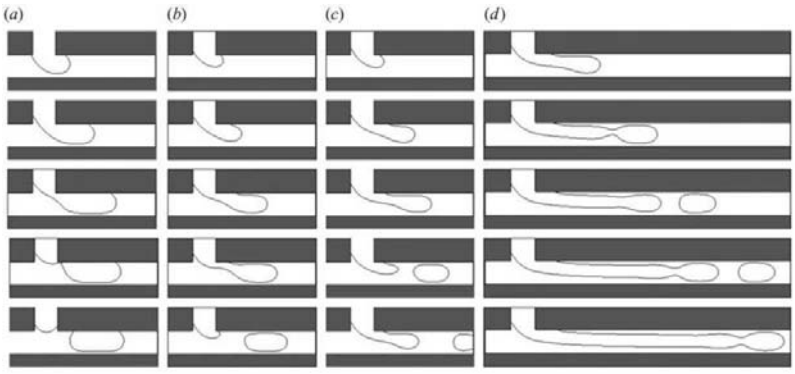


FIGURE 5.1 – (a) : régime squeezing ; (b)-(c) : régime dripping ; (d) : formation d'un jet (De Menech *et al.* (2008))

Van Der Graaf *et al.* (2006) ont étudié par simulation de lattice Boltzmann la formation de gouttelettes à une jonction T, avec de bons accords avec les résultats expérimentaux. La simulation a pu déterminer l'évolution de la taille des gouttelettes suivant divers paramètres : le volume des gouttelettes diminue quand Ca_c augmente, alors qu'il augmente avec le débit de phase dispersée.

Liu et Zhang (2009) ont également étudié cette configuration par simulation, les paramètres influençant la formation de gouttelette étant selon eux le nombre capillaire, le ratio des débits, le ratio de viscosités et l'angle de contact. Un nombre capillaire critique de 0,018 a été mis en évidence : en dessous de cette valeur, en régime de type squeezing, le rapport des débits a une influence importante sur la taille des gouttelettes, alors que l'influence de ce rapport de débits diminue lorsque la valeur du nombre capillaire est supérieure à cette valeur critique. De plus, cette valeur critique est la même pour différentes valeurs de rapports de viscosités et d'angles de contact. Cela est en accord avec les observations de De Menech *et al.* (2008) concernant la transition du régime squeezing vers le régime dripping.

Par simulation 3D VOF, Sang *et al.* (2009) ont observé une diminution de la taille des gouttelettes formées lors d'une augmentation de la viscosité de la phase continue, ce qui correspond à ce que nous avons observé dans la jonction flow-focusing.

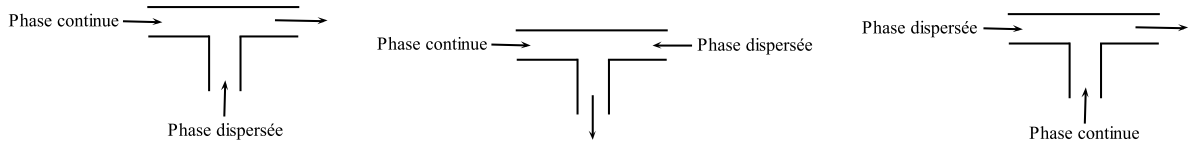
Enfin, la géométrie des canaux est également un paramètre important dans la formation des gouttelettes. Gupta et Kumar (2010) ont simulé (lattice Boltzmann 3D) la formation de gouttelettes en régime de type squeezing dans des jonctions T : pour une jonction plus profonde, à nombre capillaire et rapport de débits fixés, les gouttelettes formées sont plus grosses.

La plupart des études concernent des écoulements avec la phase dispersée arrivant perpendiculairement à la phase continue et au canal de sortie. Seules quelques-unes telles que celle de Xu *et al.* (2006b) utilisent une configuration inversée entre arrivées de phase continue et dispersée. Nous allons ici observer l'influence de cette configuration sur la taille des gouttelettes principales et satellites.

5.1.2 Taille et dynamique de formation des gouttelettes : influence de la géométrie

La formation de gouttelettes en jonction T a été observée avec les trois configurations d'entrée des fluides suivantes :

- perpendiculaire (figure 5.2a),
- face à face (figure 5.2b),
- perpendiculaire inversé (figure 5.2c).



(a) Perpendiculaire (b) Face à face (c) Perpendiculaire inversé

FIGURE 5.2 – Configuration des entrées et sortie dans la jonction T

Les gouttelettes d'huile sont toujours formées (phase dispersée) en raison des conditions de mouillage qui les favorisent.

5.1.2.1 Taille des gouttelettes principales en jonction T

L'évolution de la taille de gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de SDS 2% en fonction du nombre capillaire dans la phase continue est présentée sur la figure 5.3. La gamme de débits balayée dans la jonction T300 correspond à $2 < Q_d < 100$ µL.min^{-1} et $10 < Q_c < 2000$ µL.min^{-1}.

Il est possible de distinguer deux zones d'évolution de la taille des gouttelettes, avec un nombre capillaire critique $Ca_c = 1,9.10^{-1}$. Cette valeur limite est obtenue pour un volume de gouttelette principale adimensionnalisé $\frac{V_g}{a^3} \approx 0,5$ (représentée par une ligne en pointillés sur la figure 5.3).

Or, en comparant le volume d'une gouttelette sphérique de diamètre égal à la largeur du canal sur le volume de la jonction (cube d'arête égale à la largeur du canal), le rapport suivant est obtenu :

$$\frac{(V)_{sphère}}{(V)_{cube}} = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52 \tag{5.2}$$

Il semblerait donc que la valeur critique provienne du « confinement » de la gouttelette. Lorsque la gouttelette est confinée, en régime dripping, la décroissance de la taille des gouttelettes - lorsque le rapport des débits augmente - est moins marquée que lorsque la gouttelette n'est plus confinée, en régime de jet ou à la transition vers ce régime (pour $Ca_c \approx 0,3$, le régime de jet n'est pas encore établi, mais la taille des gouttelettes est déjà dans la deuxième pente décroissante).

De plus, quelle que soit la configuration d'entrée des fluides, la taille des gouttelettes reste quasiment la même et peut donc être obtenue dans le cadre de la formation de

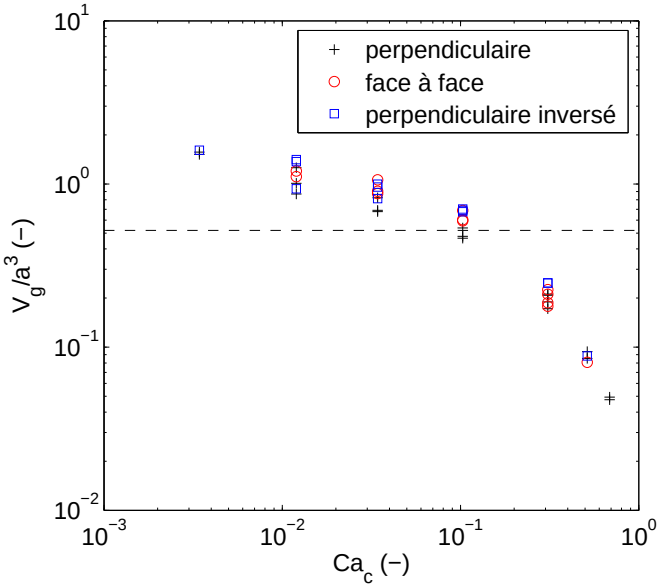


FIGURE 5.3 – Évolution de la taille des gouttelettes principales d'huile de silicone en formation dans l'eau en présence de SDS 2% dans la jonction T300 pour 3 modes d'entrée des 2 phases

gouttelettes de HS5 dans l'eau :

$$\frac{V_g}{a^3} = \begin{cases} 3,2.10^{-1} \times Ca_c^{-0,29} & \text{pour } Ca_c < 1,9.10^{-1} \\ 2,6.10^{-2} \times Ca_c^{-1,8} & \text{pour } Ca_c > 1,9.10^{-1} \end{cases} \tag{5.3}$$

Ainsi, pour des rapports de débits Q_d/Q_c allant de 1/100 à 1/2, le confinement va avoir une importance primordiale sur la taille des gouttelettes, alors que la configuration d'entrée des fluides n'intervient pas, pour $10^{-2} < Ca_c < 1$. La question est de savoir si ce résultat va influencer ou non la taille des gouttelettes satellites.

5.1.2.2 Taille des gouttelettes satellites en jonction T

La figure 5.4 présente l'évolution de la taille des gouttelettes satellites pour les trois configurations d'entrées des fluides. Alors qu'il n'y avait pas de différence de taille au niveau des gouttelettes principales, une différence est visible pour les gouttelettes satellites. Dans le cas des configurations perpendiculaire et face à face, la taille des gouttelettes satellites est identique, alors qu'elles sont un peu plus grosses pour les gouttelettes satellites formées dans la configuration perpendiculaire inversée (5 fois plus grosses à faibles nombres capillaires $Ca_c < 10^{-2}$).

La différence, qui n'était pas visible pour les gouttelettes principales, provient du fait que la rupture n'est pas du tout la même entre les configurations perpendiculaire / face à face et la configuration perpendiculaire inversée. La taille des gouttelettes principales est ici majoritairement contrôlée par les débits des deux phases - et ici en particulier par le débit de phase continue, le débit de phase dispersée étant bien plus faible que celui de phase continue. La taille des gouttelettes satellites est au contraire liée autant aux débits qu'à la rupture du cou de la gouttelette elle-même.

Or, la rupture du cou s'effectue sur un angle de la jonction pour les configurations perpendiculaire et face à face (respectivement figure 5.5b et 5.5d), alors qu'elle s'effectue de manière longitudinale dans le cas de la configuration perpendiculaire inversée (figure 5.5f). La géométrie est donc un élément primordial sur la taille des gouttelettes satellites et la manière dont va s'effectuer la rupture.

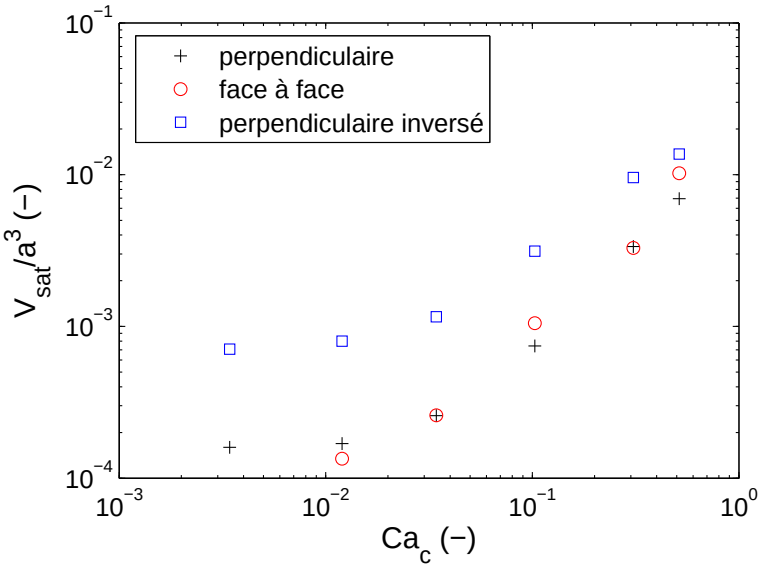


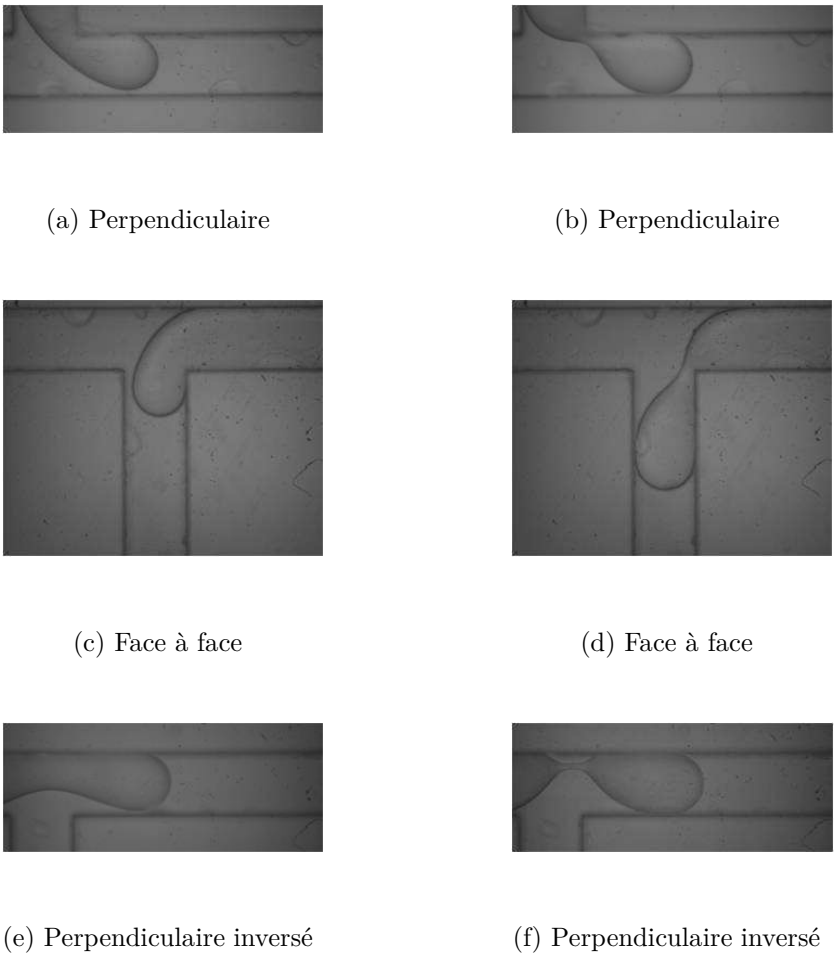
FIGURE 5.4 – Évolution de la taille de gouttelettes satellites de HS5 dans l'eau en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour différentes configurations d'entrées des fluides

A faibles débits, la rupture sur un angle conduit à une gouttelette satellite plus petite qu'une rupture longitudinale. Lorsque le cou est plaqué sur un angle, sa présence contribue à favoriser la rupture, en limitant le développement du cou et conduisant à une taille de cou plus petite, donc une gouttelette satellite plus petite.

La limite définie est donc différente de celle qui a été observée pour les gouttelettes principales : le confinement influence la taille de la gouttelette principale, mais pas la configuration d'entrée, alors que c'est l'inverse pour les tailles des gouttelettes satellites. Les gouttelettes satellites se trouvant toujours dans une situation non-confinée, ce scénario est tout à fait logique.

De plus, pour les débits les plus élevés, la taille des gouttelettes commence à se rapprocher pour les différentes configurations (pour $Ca_c \approx 0,5$ sur la figure 5.4) : le régime de jet s'établissant, plusieurs gouttelettes satellites sont formées et la rupture s'effectuant après la jonction, le rôle de l'angle de la géométrie n'intervient plus.

Pour toutes les configurations, le nombre capillaire critique qui était observé dans les jonctions flow-focusing est retrouvé : certaines similitudes sont donc présentes entre jonction T et flow-focusing malgré la différence de symétrie des systèmes. De plus, la présence des parois, beaucoup plus importante au niveau de la gouttelette satellite en jonction T, influence la taille globale des gouttelettes mais pas l'évolution générale de cette taille avec le nombre capillaire dans la phase continue.



(a) Perpendiculaire (b) Perpendiculaire

(c) Face à face (d) Face à face

(e) Perpendiculaire inversé (f) Perpendiculaire inversé

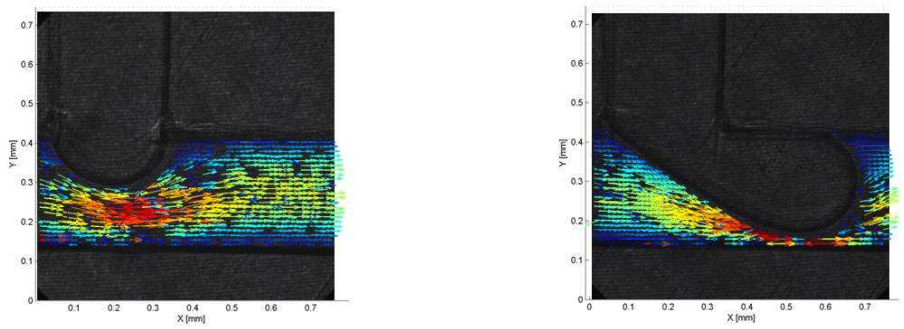
FIGURE 5.5 – Formation de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 4$ µL.min^{-1}) dans une solution de SDS 2% ($Q_c = 100$ µL.min^{-1}) dans une jonction T pour différentes configurations d'entrées : étapes précédant la rupture

5.1.2.3 Champs de vitesse : gouttelettes en jonction T

Les figures 5.6 et 5.7 présentent les champs de vitesse mesurés dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes en jonction T de configuration perpendiculaire, respectivement à débit moyen et à fort débit de phase continue.

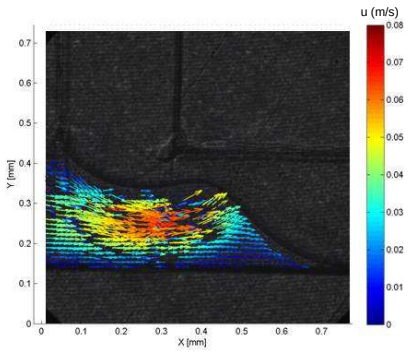
Dans les deux cas, lors de la pénétration de la phase dispersée dans le canal de sortie, la vitesse est la plus importante à côté de la « tête » de la gouttelette (figure 5.6a et 5.7b) : l'entrée de phase dispersée dans le canal principal limite la section de passage de la phase continue, d'où une accélération, comme en jonction flow-focusing (paragraphe 4.3.1.1).

Les champs à la rupture sont largement différents pour les deux débits présentés ici : alors que la rupture à faible débit se fait par une rencontre brutale de l'écoulement dirigé sur le cou de la gouttelette (figure 5.6c), la rupture à fort débit semble plutôt provenir d'un entraînement de la gouttelette en formation par la phase continue (figure 5.7d). L'intensité de la circulation de la phase continue empêche la gouttelette de se développer dans toute la largeur du canal, d'où cette rupture. A plus faible vitesse, la phase dispersée bouche le canal de sortie, ce qui conduit à cette rupture plus marquée imposée sur le cou.



(a) Entrée de la phase dispersée

(b) Avancée de la phase dispersée



(c) Avant la rupture

FIGURE 5.6 – Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans l'eau en présence de SDS 2% (Q_c = 100 µL.min^{-1} ; Q_d = 10 µL.min^{-1}) dans la jonction T300 en configuration perpendiculaire

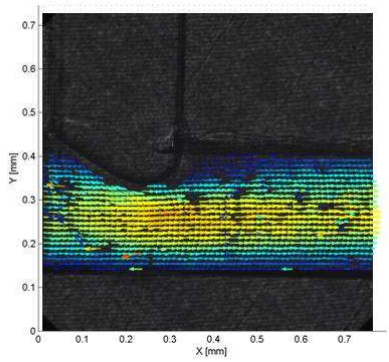
L'inertie et le cisaillement apportés par la phase continue jouent donc ici, comme dans les systèmes flow-focusing, un rôle important dans la rupture lors de l'augmentation du débit : elle va ainsi intervenir sur la taille de la gouttelette principale, comme nous avons pu le voir sur la figure 5.4.

Ces constatations se retrouvent également pour les autres configuration d'entrée des fluides, d'où la tendance d'évolution semblable de la gouttelette satellite pour les trois configurations, malgré des tailles différentes pour la configuration perpendiculaire inversée.

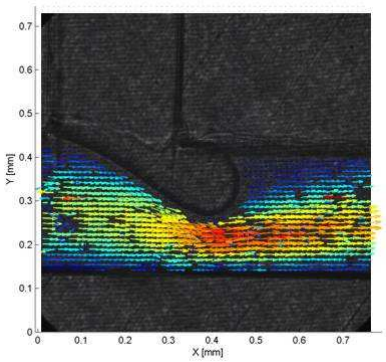
5.1.3 Comparaison jonction T / flow-focusing

5.1.3.1 Gouttelettes principales

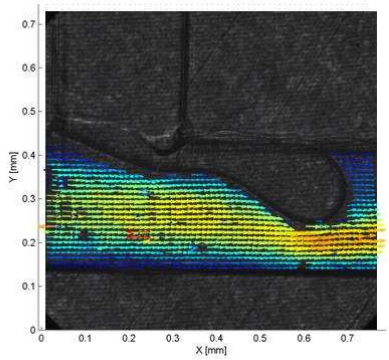
La figure 5.8 présente l'évolution de la taille des gouttelettes principales pour des conditions expérimentales semblables entre la jonction T et la jonction flow-focusing. La taille des gouttelettes obtenues est très proche, même si la rupture est symétrique pour la jonction flow-focusing et asymétrique pour la jonction T. Une légère différence se fait



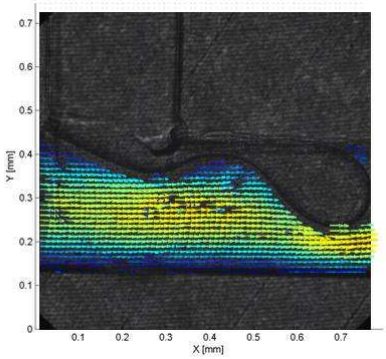
(a) Entrée de la phase dispersée



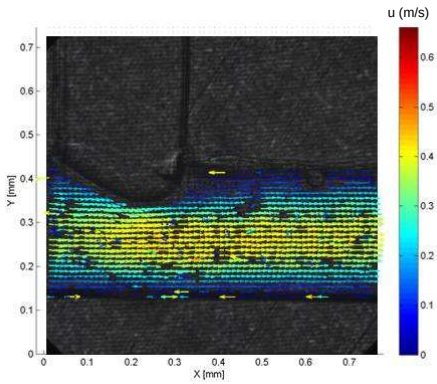
(b) Avancée de la phase dispersée



(c) Allongement de la phase dispersée



(d) Avant la rupture



(e) Après la rupture

FIGURE 5.7 – Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans l'eau en présence de SDS 2% (Q_c = 900 µL.min^{-1} ; Q_d = 10 µL.min^{-1}) dans la jonction T300 en configuration perpendiculaire

pour les débits les plus élevés, mais elle n'est pas suffisamment significative pour en tirer des conclusions. Cela se rapproche des constatations effectuées par Abate *et al.* (2009), selon lesquelles à nombres capillaires modérés la taille des gouttelettes est très proche pour les jonctions T de différentes configurations et les jonctions flow-focusing.

La taille limite critique $\left(\frac{V_g}{a^3}\right)_{CR} \approx 0,52$ est semblable également pour les deux géométries. Le confinement est donc un paramètre important pour les deux types de géométrie. Toutefois, alors que la rupture de pente à cette limite provient d'un changement de régime (dripping à jet) pour la jonction T, ce n'est pas aussi clairement le cas pour la jonction flow-focusing.

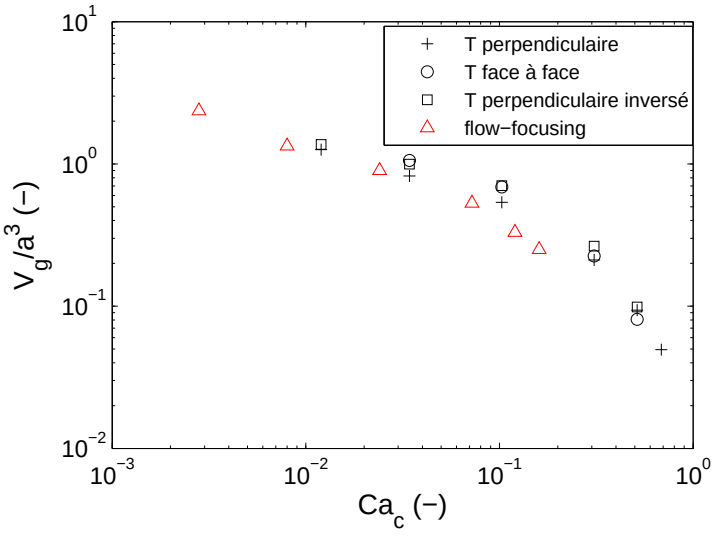


FIGURE 5.8 – Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 ($Ca_d = 10^{-3}$) en fonction du nombre capillaire dans la phase continue : comparaison jonction T / flow-focusing

5.1.3.2 Gouttelettes satellites

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 5.1.2.2, l'évolution de la taille des gouttelettes satellites avec le nombre capillaire dans la phase continue dans la jonction T est sensiblement la même que celle en jonction flow-focusing : elle commence par stagner à faibles nombres capillaires, puis augmente.

Les gouttelettes satellites formées dans la géométrie flow-focusing sont toutefois plus grosses que celles formées dans la jonction T (figure 5.9). Or, la taille initiale (à faibles nombres capillaires) des gouttelettes est pourtant sensiblement identique. La différence viendrait donc principalement de l'effet inertiel de la phase continue et de la géométrie à la rupture. Pour une rupture par un écoulement asymétrique, les gouttelettes formées vont être plus petites. De plus, le passage vers le régime de jet va vers un renforcement de ce phénomène, en décalant la rupture en amont de la jonction. Or, nous avons vu qu'une rupture décalée en jonction flow-focusing aboutissait à une plus petite gouttelette satellite (à forts débits de phases continue et dispersée), ce qui tendrait à valider cette hypothèse.

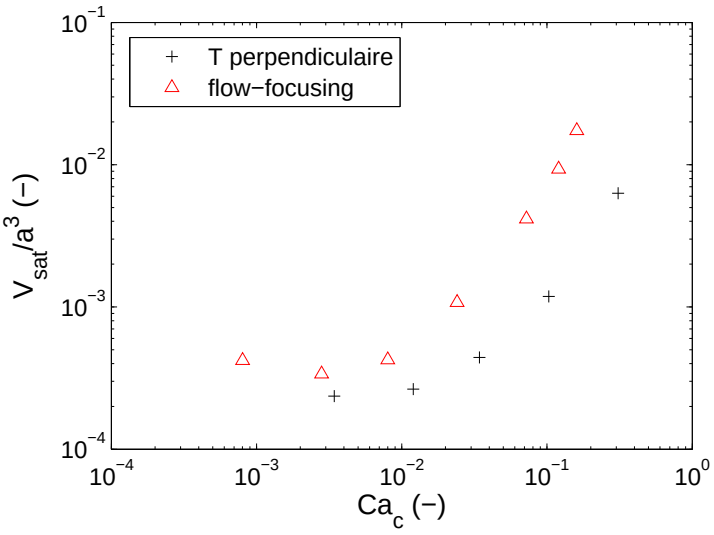


FIGURE 5.9 – Évolution de la taille des gouttelettes satellites de HS5 ($Ca_d = 10^{-3}$) en fonction du nombre capillaire dans la phase continue : comparaison jonction T / flow-focusing

5.2 Phénomènes ondulatoires transitoires

Trois principaux régimes d'écoulements ont déjà été observés dans les jonctions T : un régime de formation de gouttelettes à la jonction, un régime de formation de gouttelettes en aval de la jonction (jet) et un régime stratifié (Guillot et Colin (2005)). Les transitions entre ces différents régimes dépendent principalement de la géométrie, des viscosités des fluides et de la tension interfaciale.

Toutefois, il est également possible d'observer des phénomènes d'instabilité dans les écoulements en microcanaux. Ils peuvent prendre différentes formes, comme nous avons pu par exemple l'observer avec la formation de gouttelettes satellites par instabilités de Rayleigh-Plateau. Au cours de nos observations de formation de gouttelettes en jonction T en verre, des ondulations ont été formées lors de ces transitions de régimes. Après avoir présenté les tailles de gouttelettes, nous allons maintenant voir quels sont les facteurs affectant ce phénomène d'instabilité.

Mbanjwa *et al.* (2010) ont également observé des instabilités à l'interface entre les fluides dans des jonctions T similaires à la nôtre (écoulement d'eau dans une huile minérale de 25 mPa.s en présence de tensioactif, avec une tension interfaciale de 3 mN.m^{-1}). A faibles débits de phase continue et pour des rapports de débit de phase dispersée sur débit de phase continue supérieurs à 1, la phase dispersée ne se rompt pas. Des perturbations de grande longueur d'onde se propagent dans la direction de l'écoulement, traduisant le caractère convectif de l'instabilité (figure 5.10a). Ces instabilités sont observées de plus lors des transitions de régime mais n'ont toutefois pas été quantifiées au cours du temps et dans l'espace. Les auteurs ont également inversé la configuration des entrées des fluides, observant ainsi la présence de ces instabilités pour les différentes géométries. Une ondulation de l'interface a également été observée lors d'écoulements diphasiques gaz/liquide dans une jonction T de section quasi-carrée par Santos et Kawaji (2010). Alternativement avec des bulles de type « bouchons », un régime stratifié gaz/liquide peut

être établi, avec parfois une ondulation de l'interface. Dans ce cas, l'ondulation provient d'une surpression dans la branche d'entrée du gaz (figure 5.10b). Dans le cas de deux liquides non miscibles, la compressibilité des fluides est cependant beaucoup plus faible et cette accumulation est limitée.

(a) Mbanjwa *et al.* (2010) (b) Santos et Kawaji (2010)

FIGURE 5.10 – Écoulements instables en jonction T

Les ondulations observées peuvent se rapprocher des jets observés en jonctions flow-focusing (Cubaud et Mason (2008); Guillot *et al.* (2007)). Guillot *et al.* (2009) ont observé un régime de jets ondulés lors de la formation de gouttelettes dans une géométrie à co-écoulement. Les ondulations sont également convectées en aval de l'écoulement. Dans notre configuration de jonction T, nous ne possédons cependant pas la symétrie cylindrique du phénomène. La géométrie se rapprocherait plus d'une cellule de type Hele-Shaw, la largeur du canal étant de 120 µm et sa hauteur 40 µm.

5.2.1 Présentation du phénomène

Un écoulement diphasique est expérimentalement étudié dans la jonction T en verre ($120 \times 120 \times 40$ µm). La phase continue est de l'eau distillée ou des solutions aqueuses de glycérol (25% et 15%) et la phase dispersée de l'huile de silicone HS5 ou HS10. Deux principaux régimes sont observés, un régime d'écoulement stratifié et un régime de formation de gouttelettes (figure 5.11). Lors du passage d'un régime stratifié à un régime de formation de gouttelettes avec une modification importante du débit de phase continue, l'interface à l'origine plane entre les deux phases du régime stratifié devient une interface ondulée (figure 5.12).

Ce phénomène transitoire possède une dimension spatiale et une échelle temporelle. Différents paramètres ont été modifiés : les débits initiaux et finaux des deux phases, ainsi que le rapport des débits. Des essais avec une inversion des phases ont également été réalisés.

Le phénomène est observé dans des conditions de débits bien particulières. Il a cependant pu être reproduit plusieurs fois pour des conditions identiques. En revanche, il n'a pas été observé à chaque fois ou forcément de manière identique. En particulier, la rupture et la formation de gouttelettes peut être plus ou moins rapide. Une très légère perturbation dans les débits peut être à l'origine de la formation des gouttelettes et de la rupture prématurée de l'interface ondulée. Les surfaces ondulées que nous analysons ici correspondent à des transitions de débits faibles vers des débits de phase continue

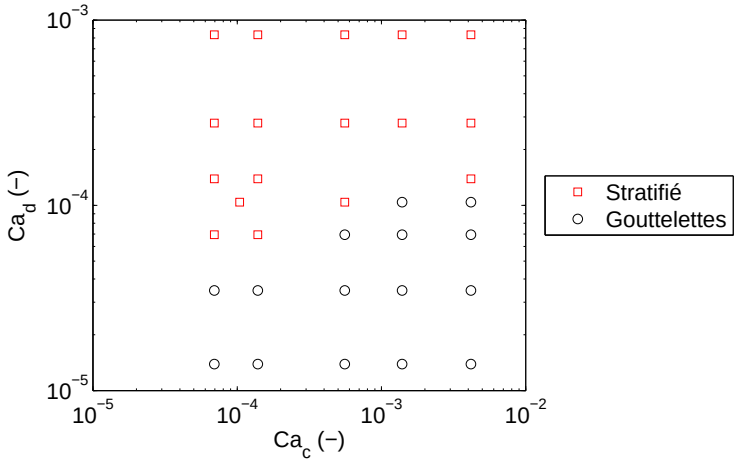


FIGURE 5.11 – Diagrammes de régimes d'écoulements dans la jonction T120 d'une phase dispersée HS5 dans une phase continue eau distillée

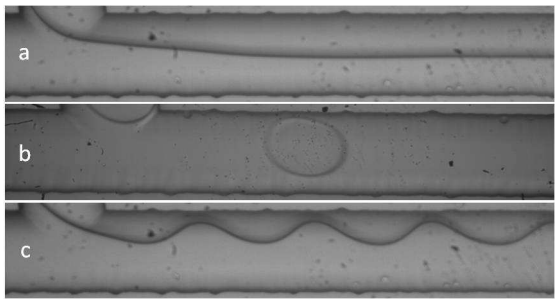


FIGURE 5.12 – Régimes d'écoulement dans la jonction T ($Q_d = 5$ µL.min^{-1}) - (a) : Régime stratifié, $Q_c = 5$ µL.min^{-1} ; (b) : Formation de gouttelettes, $Q_c = 300$ µL.min^{-1} ; (c) : Transition de débit de (a) vers (b)

élevés. Des ondulations peuvent également apparaître pour des modifications de débits inverses. Enfin, il est aussi possible que des artefacts ondulés restent visibles lors des régimes stratifiés.

Des essais ont été conduits avec les canaux de section carrée 300 µm (T300). Le phénomène n'a pas pu y être observé. Il semblerait ainsi que la géométrie soit un facteur important dans l'établissement de ces ondulations, avec en particulier une hauteur de canal plus petite que sa largeur. De plus, la section offerte à l'écoulement dans le canal en verre T120 est près de 20 fois inférieure à celle offerte par le T300. Les effets de parois peuvent donc y être également plus importants.

Trois grandeurs sont principalement utilisées pour décrire les phénomènes possédant un caractère ondulatoire : la période (ou pseudo-période en particulier pour les phénomènes transitoires amortis), la longueur d'onde spatiale ainsi que l'amplitude de l'onde. L'origine du temps ($t = 0$ s) utilisé pour décrire le phénomène correspond à l'instant où le débit a été modifié.

5.2.2 Pseudo-période des ondulations

Intéressons-nous tout d'abord à la période. Le phénomène décrit ici est transitoire : il n'a pas été possible de produire une interface ondulée de manière entretenue ; soit des gouttelettes finissent par se former, soit un nouveau régime stratifié se met en place. De plus, les ondes formées le sont de manière irrégulière et peuvent « stagner », l'interface ondulée étant alors immobile tandis que les fluides circulent toujours.

La figure 5.13 présente l'évolution temporelle du maximum de l'amplitude des ondes à différentes positions situées après la jonction. Il est clairement visible que la formation des ondes n'est pas régulière : il y a des phénomènes de ralentissement et d'accélération dans la propagation de l'onde et lors de la formation de cette onde. Il arrive que la vitesse de propagation des ondulations soit à un instant donné deux fois plus rapide qu'à un autre. De plus, les à-coups qui peuvent être observés sur les courbes montrent bien l'irrégularité du phénomène, étant donné la linéarité des interfaces et leur régularité.

Aucune tendance particulière n'a ainsi pu être dégagée, la pseudo-période étant aléatoire.

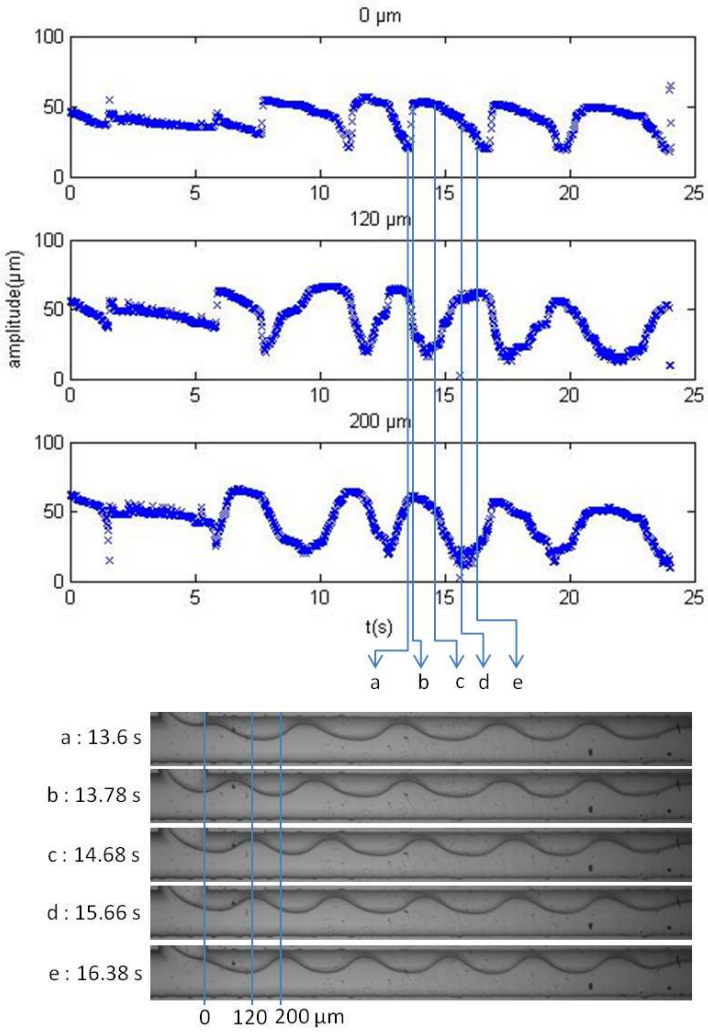


FIGURE 5.13 – Évolution temporelle du maximum d'amplitude des ondes à trois positions spatiales données pour un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $300/5$ lors d'écoulements d'HS5 dans l'eau

5.2.3 Évolution de la longueur d'onde

5.2.3.1 Tendance générale

La longueur d'onde spatiale des ondulations a été mesurée par analyse des images avec le logiciel ImageJ. Une longueur d'onde moyenne instantanée a été déterminée sur les ondes présentes dans le millimètre suivant la jonction T, distance visible sur les images enregistrées. En effet, la longueur d'onde sur cette distance à un instant donné est quasiment identique pour toutes les ondulations. Pour des conditions expérimentales identiques, l'évolution de la longueur d'onde en fonction du temps est très reproductible (figure 5.14). Or, ceci est valable même si la rupture n'intervient pas au même instant après la modification des débits. Les débits sont toujours donnés par la suite en $\mu L.min^{-1}$.

Dans les conditions expérimentales dans lesquelles ce phénomène a été observé, la longueur capillaire (définie par l'équation 1.1) est d'environ 6 mm. La longueur des ondes observées est donc bien inférieure à cette longueur capillaire. La tension interfaciale est dominante.

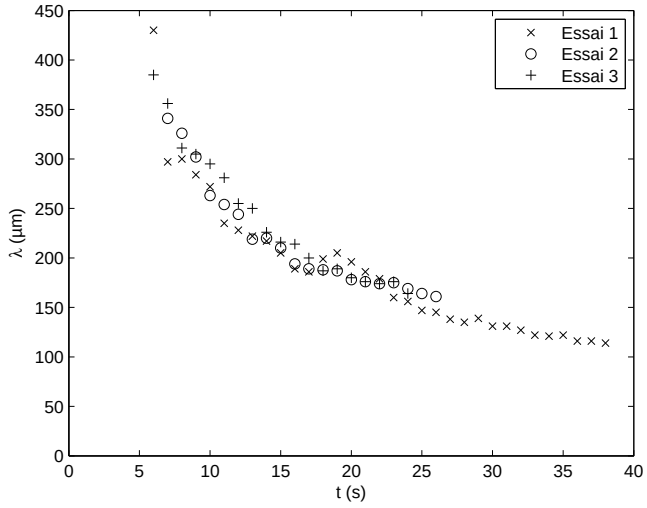


FIGURE 5.14 – Évolution de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $300/5$ lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau pour trois essais différents

Après modification du débit, les ondes apparaissent après quelques secondes seulement (de 2 à une dizaine de secondes suivant les débits et les fluides). Lorsque les ondes apparaissent, elles ont d'abord une longueur d'onde élevée (jusqu'à 700 µm), avant de décroître (figure 5.15). La longueur d'onde des nouvelles ondulations diminue au fur et à mesure de la formation de ces nouvelles ondulations. La longueur d'onde des ondulations déjà formées mais stagnant ou avançant suffisamment lentement pour être visibles sur plusieurs images successives, diminue également au cours du temps. Comme nous l'avons précisé plus tôt, la longueur d'onde des ondulations visibles sur une image est ainsi identique pour toutes les ondulations.

Lorsque la rupture en gouttelettes ne se fait pas trop rapidement, la longueur d'onde atteint une valeur limite. En particulier, lorsque que l'on passe d'un régime stratifié à un autre régime stratifié - avec cependant une largeur des strates différente dans le canal de

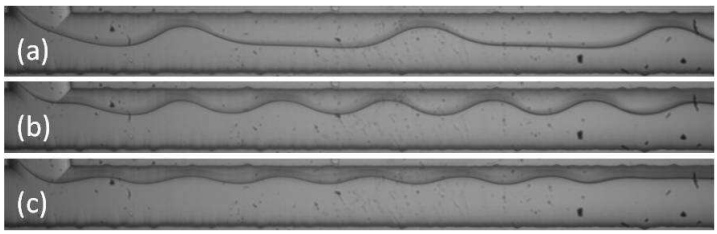


FIGURE 5.15 – Évolution de l'ondulation au cours du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 7,5/7,5$ à $300/7,5$ lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau - (a) : 10 s ; (b) : 20 s ; (c) : 30 s

sortie par rapport au départ - il est possible d'observer très longtemps (plus de 2 minutes) l'interface ondulée. La longueur d'onde limite ainsi observée est proche de $a = 120$ µm, la largeur du canal et de la jonction T (figure 5.16). Cela resterait toutefois à vérifier avec d'autres dimensions de canaux.

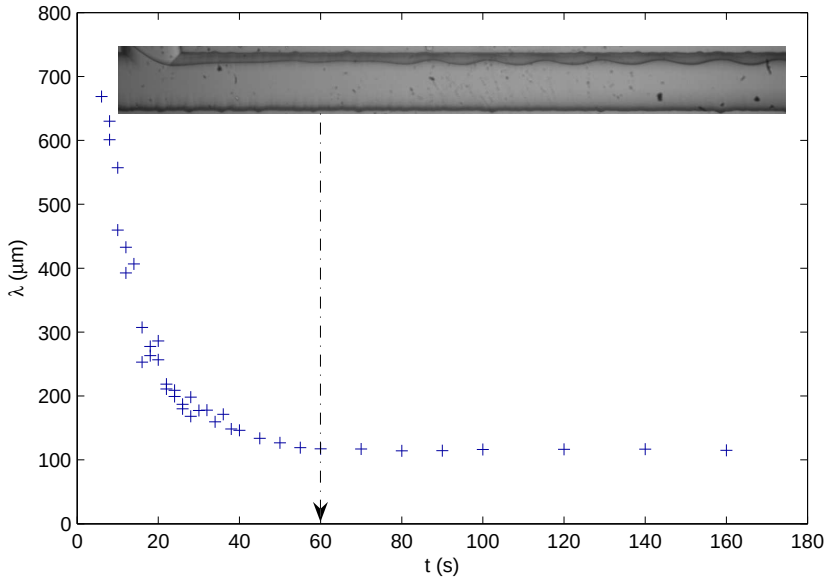


FIGURE 5.16 – Évolution de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 10/10$ à $300/10$ lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau

5.2.3.2 Influence des fluides et des débits

Il est possible de modéliser cette décroissance de la longueur d'onde λ en fonction du temps t suivant la modification du débit :

$$\frac{\lambda - \lambda_r}{\lambda_0 - \lambda_r} = e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{5.4}$$

Avec λ_r la longueur d'onde à la rupture,
λ_0 une pseudo-longueur d'onde à l'instant $t = 0$ s,
τ une constante de temps.

Des exemples de courbes et les valeurs détaillées des constantes λ_r, λ_0 et τ sont donnés en annexe B.1 pour différents fluides et différentes conditions de débits.

Il est difficile de quantifier l'évolution des valeurs de λ_0 et λ_r. La plupart du temps (90% des cas), λ_0 et λ_r augmentent tous deux avec le rapport du débit total initial sur le débit total final. λ_r n'est pas égal à 120 µm, mais l'ordre de grandeur reste entre 100 et 200 µm : cette valeur reste très subjective, la rupture n'ayant parfois pas lieu (passage d'un régime stratifié à un autre régime stratifié).

Pour un fluide donné et des conditions de débits de départ identiques, une diminution de la valeur du débit final de phase continue entraîne une augmentation de la constante de temps τ (figure 5.17). La diminution de la longueur d'onde va donc être d'autant plus rapide que le débit de phase continue final imposé sera élevé. De plus, à débits égaux, la constante de temps est plus faible pour une viscosité de la phase continue plus élevée. La diminution de la longueur d'onde sera donc plus rapide.

Ainsi, les changements les plus brutaux des conditions entraînent les diminutions de longueurs d'onde les plus rapides.

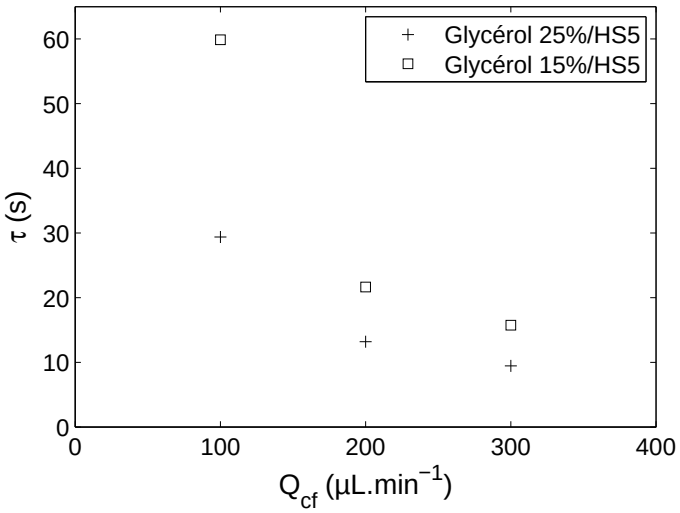


FIGURE 5.17 – Évolution de la constante de décroissance en fonction du débit final de phase continue lors d'un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $Q_{cf}/5$

5.2.4 Évolution de l'amplitude des ondes

De manière globale, l'amplitude des ondes commence à stagner pendant un temps relativement court ou connaît une augmentation qui correspond alors à un passage d'une interface plane à une interface ondulée avant seulement de décroître au cours du temps. La première étape correspond à la mise en place du débit de phase continue qui vient d'être modifié, et la seconde étape à la relaxation vers un état d'équilibre (rupture et formation de gouttelettes ou régime stratifié).

Une distinction est faite entre le maximum de l'onde, noté Δy_{max} et l'amplitude réelle de l'onde, notée Δy (figure 5.18). Le maximum de l'onde correspond ainsi à l'amplitude de l'onde à laquelle est ajoutée la profondeur sous l'onde, qui peut elle aussi varier, d'où la différence entre Δy_{max} et Δy.

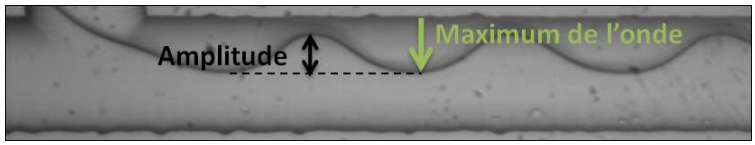


FIGURE 5.18 – Amplitude de la surface ondulée

Lorsque l'équilibre atteint après la modification du débit est un nouveau régime stratifié, i.e. lorsqu'il n'y a pas formation de gouttelettes, la décroissance peut être divisée en deux temps différents : une première étape de décroissance est suivie par un ralentissement de cette décroissance (indiquées respectivement comme « décroissance rapide » et « décroissance lente » sur la figure 5.19). Il est cependant difficile de dégager une tendance sur l'évolution complète prenant en compte les deux étapes et la plupart des modèles de relaxation des ondes des films minces ($\Delta y << \lambda$) ne s'appliquent pas ici.

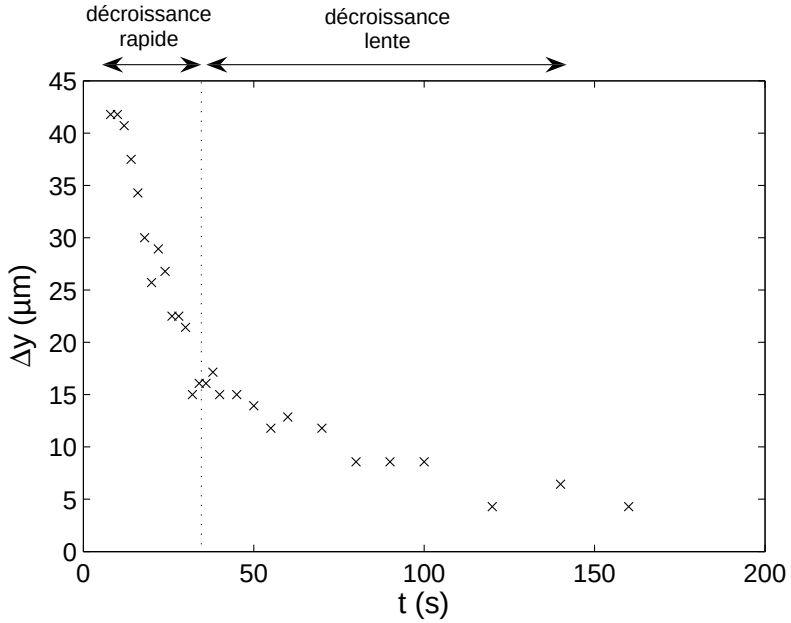


FIGURE 5.19 – Évolution de l'amplitude des ondes en fonction du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 10/10$ à $300/10$ lors d'écoulements d'HS5 dans l'eau

5.2.4.1 Maximum de l'onde

Le maximum de l'onde Δy_{max} (figure 5.18) diminue après une dizaine de secondes en suivant une loi de puissance en fonction du temps, après une période de stagnation vers des valeurs proches de la largeur de la strate d'HS5 de départ. En considérant l'origine du temps à l'instant de la modification du débit, l'expression suivante est obtenue :

$$\Delta y_{max}(\text{en } \mu\text{m}) = 190 t^{-0,45} \tag{5.5}$$

La comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales montre qu'elles ne diffèrent pas de plus de 25% (figure 5.20). Ultimement, il y a soit rupture et formation de gouttelettes, soit stabilisation de l'interface en une interface plane, d'où une tendance à aller vers cette valeur limite pour l'amplitude maximale. Une explication physique à cette loi et aux valeurs des constantes la constituant reste toutefois difficile.

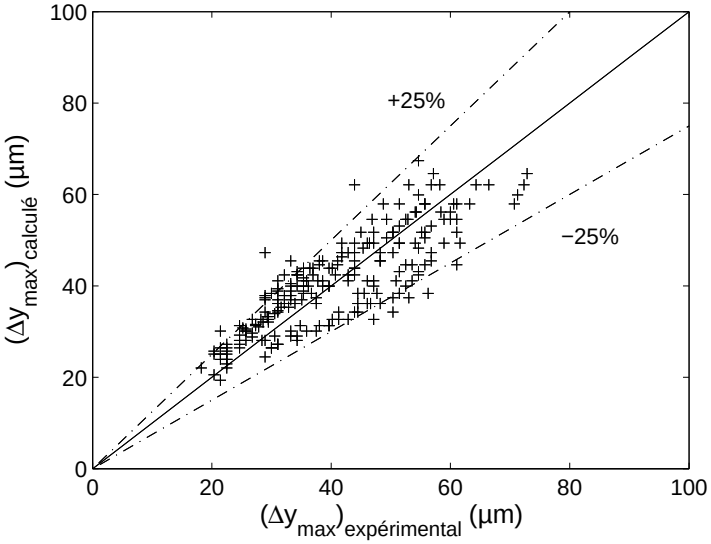


FIGURE 5.20 – Comparaison de l'amplitude maximale des ondes calculée et expérimentale

5.2.4.2 Amplitude des ondes

Lors de la décroissance rapide (figure 5.19), l'amplitude des ondes suit une évolution assez régulière (figure 5.21), toutefois non comparable avec la régularité de l'évolution des longueurs d'onde. Seule cette étape de décroissance rapide sera donc étudiée ici.

La décroissance peut être modélisée par une tendance affine telle que :

$$\Delta y = -\alpha t + \beta \tag{5.6}$$

Avec α homogène à une vitesse de décroissance de l'amplitude,

β homogène à une amplitude et correspondant à l'amplitude initiale au temps initial $t = 0$ s.

β est théoriquement nulle : l'interface est plane avant modification du débit. L'évolution de l'amplitude commence cependant par une croissance rapide de l'amplitude des ondes qui conduit à la forme de l'expression donnée. Cette croissance n'ayant pas été étudiée ici, il n'est pas possible de comparer ces valeurs avec β.

α dépend principalement de la viscosité de la phase continue (figure 5.22). La vitesse de décroissance diminue lorsque les viscosités des deux phases se rapprochent. La viscosité de la phase continue influence fortement la vitesse de décroissance de l'amplitude des ondes, ce qui n'est pas le cas de la viscosité de la phase dispersée : c'est le débit de phase continue qui connaît une grande variation, d'où ce résultat. Les propriétés de ce fluide interviennent donc, comme pour l'évolution de la longueur d'onde.

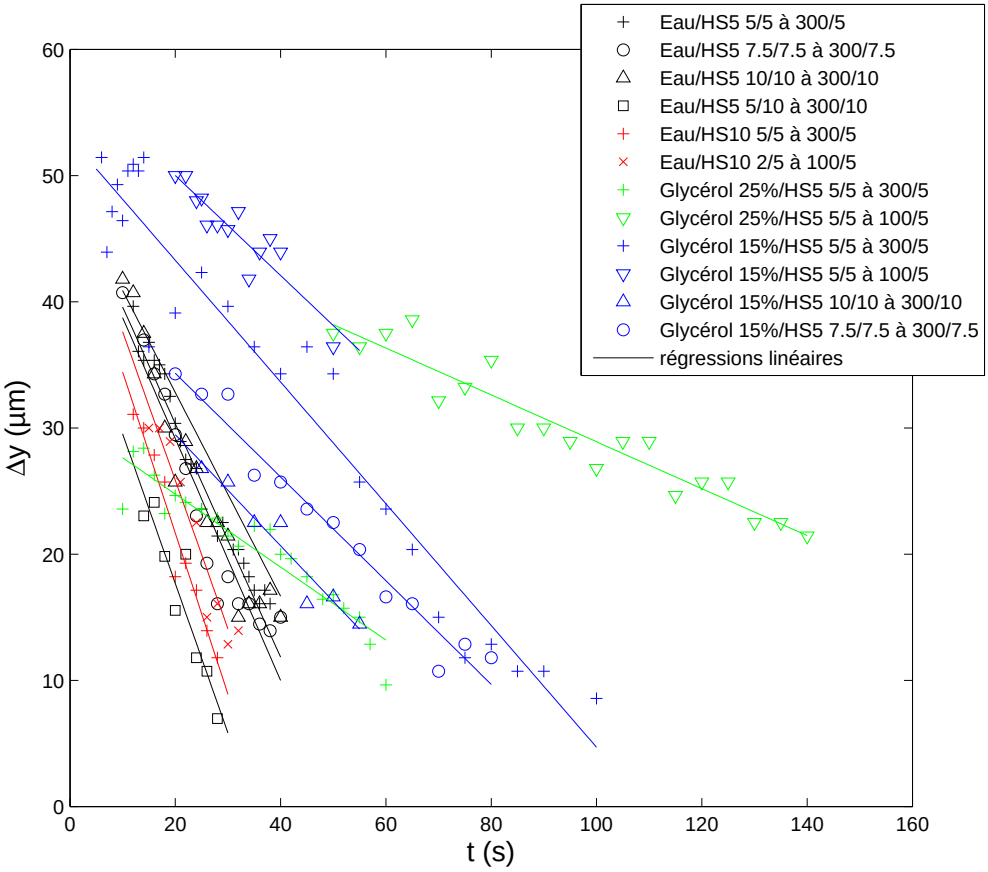


FIGURE 5.21 – Évolution de l'amplitude des ondes au cours du temps

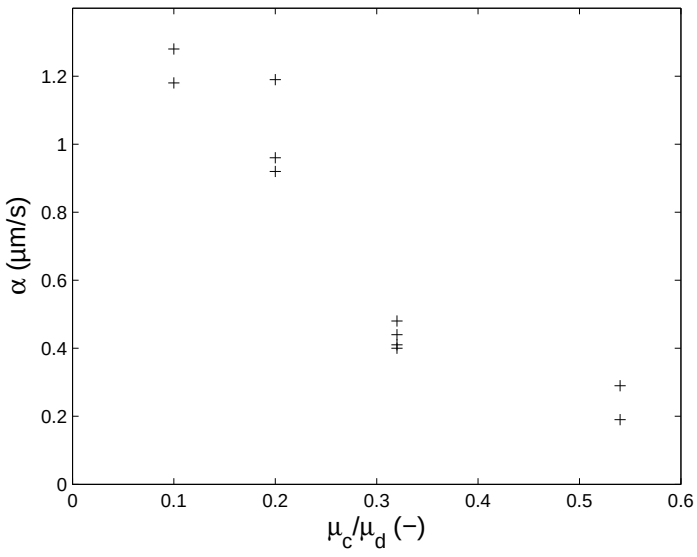
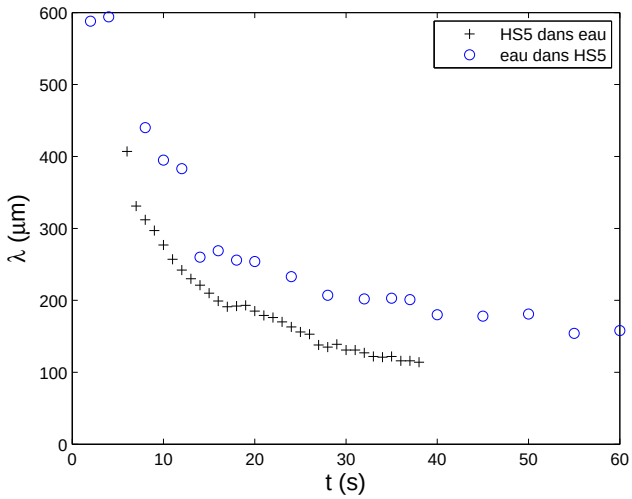


FIGURE 5.22 – Évolution de la vitesse de décroissance de l'amplitude en fonction du rapport des viscosités des deux phases

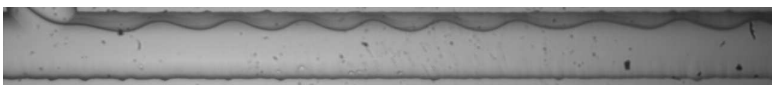
5.2.5 Inversion des entrées de fluides

La phase aqueuse mouille ici le canal en verre hydrophile. Lors d'une inversion de la phase aqueuse et de la phase huileuse, cette condition de mouillage se traduit par une formation de gouttelettes provenant non pas de l'arrivée perpendiculaire mais de l'arrivée située dans le prolongement de la sortie : ce sont encore des gouttelettes d'huile qui sont formées (configuration perpendiculaire inversée présentée sur la figure 5.2c). Ces conditions de mouillage obligent à nouveau à étudier l'interface lors d'une modification du débit de la phase aqueuse et non pas huileuse.

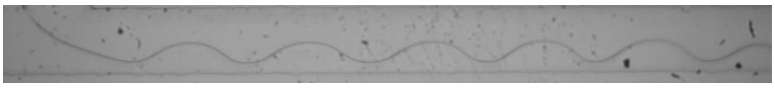
Des ondulations sont à nouveau observées, malgré la modification de configuration d'entrée des fluides. Les figures 5.23b et 5.23c présentent ces ondulations 30 s après la modification de débits respectivement pour de l'huile dans l'eau et pour de l'eau dans l'huile. Les conditions expérimentales conduisant à ces photographies sont en tout point identiques (mêmes débits aqueux et huileux de départ, même modification du débit d'eau) en dehors de la configuration d'entrée des fluides qui a été inversée. Les ondes formées sont régulières pour les deux configurations, mais la longueur d'onde et l'amplitude des ondes diffèrent.



(a) Évolution de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps pour un changement Débit d'eau/Débit d'HS5 = 5/5 à 300/5 lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau



(b) Écoulement d'HS5 (phase supérieure sur la photographie) dans l'eau à 30 s



(c) Écoulement d'eau (phase supérieure sur la photographie) dans HS5 à 30 s

FIGURE 5.23 – Formation d'ondes : inversion des entrées d'huile et d'eau

Lors de l'inversion des entrées, les ondes possèdent encore une longueur d'onde instantanée constante, mais la décroissance de cette longueur d'onde au cours du temps est moins rapide. En particulier, la longueur d'onde limite n'est pas observée ici, comme étant égale à la dimension du canal, tout au moins sur la durée de l'acquisition (Figure 5.23). De même, l'amplitude des ondes ne diminue pas aussi rapidement qu'avec le système direct, mais on retrouve la même pente de décroissance pour l'amplitude maximale.

Ainsi, même si les conditions géométriques d'entrée des fluides ont une influence sur les ondulations formées, en termes d'amplitude et de longueur d'onde, la formation des ondulations n'est pas guidée totalement par la géométrie.

5.2.6 Champs de vitesse dans la phase aqueuse

Les champs de vitesse dans la phase aqueuse continue ont été mesurés par μPIV. La figure 5.24 présente ces champs de vitesse au cours du temps. On constate tout d'abord une augmentation de la vitesse moyenne entre les différentes mesures, ce qui correspond bien à une augmentation du débit de la phase aqueuse. Il apparaît clairement au niveau de la figure 5.24c une augmentation de la vitesse du fluide au niveau des maxima d'amplitude : la section de passage de la phase continue y est réduite.

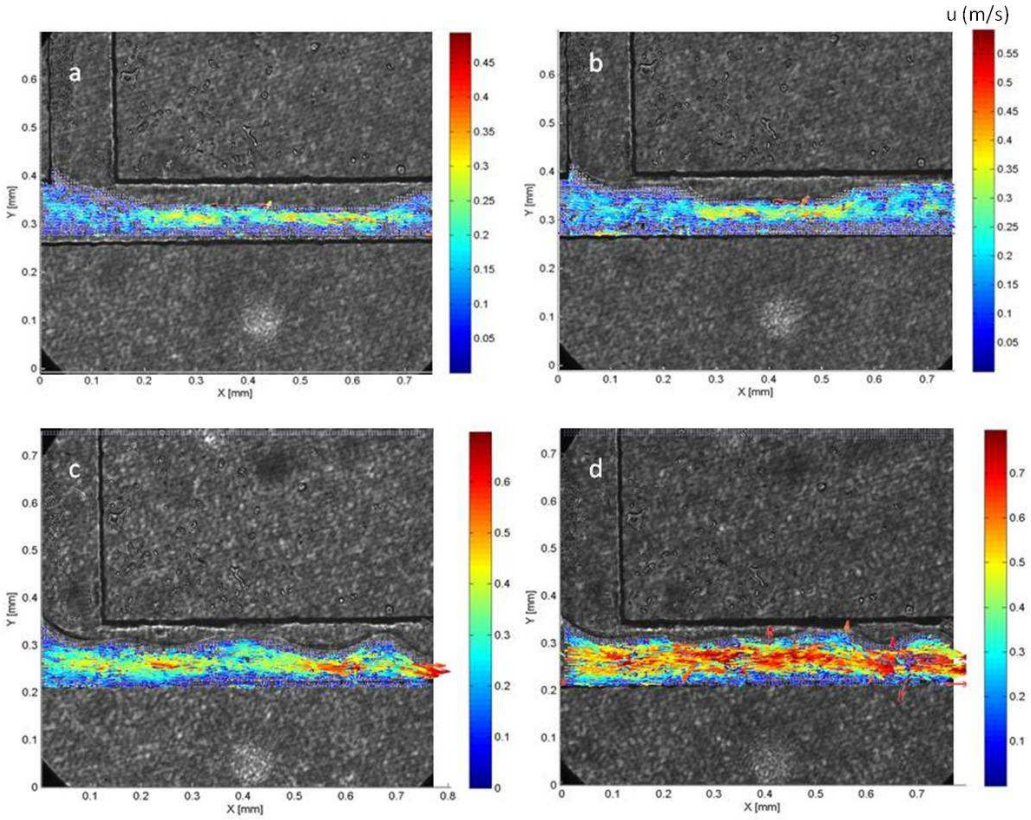


FIGURE 5.24 – Champs de vitesse dans la phase aqueuse circulant pour un rapport Débit d'eau / Débit d'HS5 = 5/5 à 300/5 - Temps après modification du débit (a) : 5,64 s ; (b) : 9,61 s ; (c) : 12,07 s ; (d) : 25,57 s

Il est toutefois difficile de faire des observations plus précises, le nombre de vecteurs vitesse observé étant relativement restreint (mesures effectuées sur une faible largeur par rapport à la longueur étudiée). De plus, la variation importante de la vitesse du fluide au cours de la mesure rend difficile une mesure sur tout le déroulement du phénomène.

5.3 Bilan

L'influence de la configuration d'entrée des fluides a été ici étudiée pour les gouttelettes principales et les gouttelettes satellites. Pour cela, trois configurations de jonctions T ont été utilisées.

D'une part cette étude a montré que la configuration d'entrée des fluides a peu d'influence sur la taille des gouttelettes principales formées. Le confinement ou non de la gouttelette formée intervient fortement sur l'évolution de la taille des gouttelettes en fonction du nombre capillaire. Un volume de gouttelette limite $\frac{V_g}{a^3} \approx 0,5$ marque cette transition confinement / non confinement et aussi l'établissement du régime de jet. Pour la gouttelette satellite, ce confinement n'entrant pas en jeu, la configuration d'entrée des fluides dans la jonction T joue un rôle. En particulier, la taille de ces gouttelettes va différer suivant la présence ou non d'un angle sur lequel le cou va se rompre.

D'autre part, les tendances générales de l'évolution des tailles des gouttelettes - principales et satellites - sont similaires pour la jonction T et pour la jonction flow-focusing, malgré les différences de symétrie des écoulements et des régimes de formation des gouttelettes qui peuvent différer : l'inertie et le cisaillement jouent un rôle dans la formation des gouttelettes satellites pour les deux configurations, ainsi que le confinement pour les gouttelettes principales.

Une géométrie de jonction T nous a également permis de constater un phénomène tout à fait particulier lors d'un changement de débits. Des ondulations se sont développées dans le canal de sortie. Il est donc important de vérifier l'existence de tels phénomènes pour diverses raisons :

- comprendre les changements de régimes et appréhender des phénomènes interfaciaux spécifiques ;
- comprendre des problèmes qui peuvent intervenir lors de la mise en route d'un écoulement - mouillages complexes à cause d'un résidu de phase dispersée à la paroi par exemple - selon l'historique de cet écoulement pour l'établissement d'un régime ;
- appréhender l'importance de la géométrie dans l'établissement des régimes et des transitions de régimes (rapport d'aspect...) ;
- observer le comportement en régime transitoire d'un film fortement cisaillé lors d'un changement brutal du cisaillement à travers la modification du rapport des débits.

Chapitre 6

Micromélangeurs industriels

Nous venons d'étudier la formation de gouttelettes dans des jonctions flow-focusing et des jonctions T. L'utilisation de tels microsystèmes en milieu industriel nécessite une grande robustesse et une forte capacité de production. Des micromélangeurs industriels basés sur les principes de la microfluidique peuvent être mis au point. Ainsi, la rencontre de deux phases peut se faire à des jonctions ou dans des géométries complexes pour aboutir à la fabrication d'une émulsion comme avec les jonctions étudiées précédemment.

6.1 Émulsification industrielle en micromélangeurs

Les micromélangeurs

Les micromélangeurs sont des systèmes particulièrement efficaces pour effectuer des réactions chimiques avec des performances accrues en termes de rendement et de sélectivité (Hessel *et al.* (2004); Renken *et al.* (2007)). Ils sont bien adaptés à l'intensification des procédés et à la mise au point de procédés plus sûrs. L'augmentation du rapport surface sur volume en microsystèmes permet à ces micromélangeurs de contrôler les températures de réactions tout en limitant l'apparition de points chauds. La mise en parallèle pour augmenter la production facilite aussi le scale-up.

Certains micromélangeurs découlent des mélangeurs statiques qui ont été utilisés pour effectuer des dispersions. Fradette *et al.* (2006, 2007) ont ainsi utilisé des mélangeurs statiques Sulzer SMX pour former des dispersions gaz/liquide et liquide/liquide. Il est donc logique que leur utilisation mène également à l'émulsification.

Émulsification

Lorsque les micromélangeurs sont utilisés avec des fluides immiscibles, il est possible d'y former des émulsions, comme nous l'avons dit précédemment (paragraphe 1.3.2). En effet, ils peuvent produire des émulsions avec une très faible dispersion de taille tout en dépensant moins d'énergie que ce qui est observé avec les procédés courants. Haverkamp *et al.* (1999) ont ainsi utilisé un micromélangeur à canaux interdigitaux pour former des émulsions de distribution de taille étroite, avec un faible diamètre moyen et ceci sans utilisation d'un tensioactif standard.

Les possibilités de structures de micromélangeurs passifs sont nombreuses (Aubin et Xuereb (2009)) : division / recombinaison, multilamination, focalisation hydrodyna-

mique... La performance des mélangeurs statiques et les principes intervenant à la base du mélange et des mécanismes de dispersion dépendent dans ces systèmes de la structure géométrique des éléments qui le composent (Rauline *et al.* (1998)), la géométrie des micromélangeurs va jouer un rôle capital dans la dispersion de gouttelettes.

L'utilisation de structures plus complexes que les jonctions T ou flow-focusing auxquelles nous venons de nous intéresser peut étendre les capacités de l'émulsification en microsystèmes. En dépit des réductions possibles d'énergie dissipée et de l'amélioration de la qualité des produits que cela pourrait entraîner, à notre connaissance, ces procédés ne sont pas encore utilisés en émulsification dans l'industrie, à l'exception de pilotes dans des centres de recherche et développement.

6.2 Hydrodynamique des micromélangeurs Caterpillar et StarLaminator

6.2.1 Présentation des micromélangeurs

Deux micromélangeurs sont utilisés : le Caterpillar et le StarLaminator (présentation du montage d'émulsification et de la géométrie des microsystèmes au paragraphe 2.2.2).

En termes de mélange, le Caterpillar est adapté à une utilisation à débits élevés, ce qui permet d'augmenter les capacités de production (Panic *et al.* (2004)). Ce micromélangeur a également été utilisé par Choe *et al.* (2008a) pour effectuer une réaction en deux étapes en améliorant le rendement.

Le type d'écoulement dans le micromélangeur Caterpillar dépend fortement des débits des phases continue et dispersée. En outre, des écoulements secondaires sont également présents en plus de la multilamination apportée par les éléments de mélange en série, ce qui renforce la diminution de taille des gouttelettes formées à l'entrée du micromélangeur (Debas (2009); Schönfeld *et al.* (2004)). Dans le cadre de la dispersion de gaz ou de liquide, l'utilisation de ce micromélangeur permet de réduire l'énergie consommée par le procédé (Choe *et al.* (2008b)).

Les micromélangeurs StarLaminator sont également performants en termes de mélange pour des débits de fluides importants (Werner *et al.* (2005)).

Une comparaison très limitée entre ces micromélangeurs a été réalisée par Löb *et al.* (2008). Deux points (deux débits pour lesquels une émulsion est formée) seulement ont montré une plus faible efficacité du système StarLaminator pour l'émulsification et ce pour une seule formulation.

Nous allons nous appliquer ici à comparer dans un premier temps les performances en termes de cisaillement et pertes de charge effectives dans ces systèmes, avant de présenter des résultats d'émulsification sous différentes conditions de débits, de tension interfaciale entre les phases et différentes formules d'émulsion. Les produits utilisés ici sont utilisés dans l'industrie cosmétique, ce qui les différencie des formulations académiques des études précédentes.

6.2.2 Application du principe de Metzner-Otto

Pour les fluides non-newtoniens, la viscosité dépend du cisaillement auquel le fluide est soumis. En reliant la viscosité apparente de fluides non-newtoniens en circulation dans

un système de mélange aux autres variables, il est donc possible de déterminer la gamme de vitesses de cisaillement dans le système.

Le concept de Metzner-Otto est une technique permettant de relier le cisaillement effectif dans une cuve agitée à la vitesse de rotation de l'agitateur, par l'intermédiaire d'un coefficient K_p (appelé coefficient de Metzner-Otto) dépendant de la configuration de la cuve (type d'agitateur, géométrie...) (Metzner et Otto (1957); Metzner *et al.* (1961)). Une telle relation se révèle intéressante pour prévoir l'énergie à fournir au système pour une bonne agitation à partir de la viscosité des fluides utilisés.

Metzner et Otto ont pour cela étudié un fluide newtonien et l'autre non, agités tous deux dans les mêmes conditions. La viscosité du fluide newtonien est ajustée de manière à ce que la puissance mesurée sur l'agitateur soit la même pour les deux fluides : ils ont alors la même viscosité. La viscosité apparente du fluide non-newtonien dans les conditions d'agitation du système est ainsi déterminée. Avec le rhéogramme du fluide (viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement) il est possible de déterminer le cisaillement moyen du système. En traçant ce cisaillement en fonction de la vitesse de rotation du système, la constante K_p est déterminée. Il est ainsi possible de relier le nombre de puissance au nombre de Reynolds défini suivant la viscosité du procédé. Ce concept est toutefois valable uniquement en régime laminaire. Metzner et Otto ont ainsi déterminé les valeurs de K_p pour différents types d'agitateur. La constante de Metzner-Otto K_p dépend de l'agitateur mais pas des fluides en circulation. K_p relie le nombre de Reynolds au nombre de puissance suivant :

$$N_p = \frac{K_p}{Re} \tag{6.1}$$

Cette technique a par la suite largement été utilisée pour caractériser des systèmes d'agitation, en particulier en terme de consommation de puissance en présence de fluides non-newtoniens (pseudo-plastiques et fluides de Bingham) (Calderbank et Moo-Young (1959); Aubin *et al.* (2000); Tanguy *et al.* (1996)).

Le concept de Metzner-Otto peut ainsi être utilisé pour caractériser les mélangeurs statiques macroscopiques et déterminer le cisaillement effectif dans ces systèmes (Li *et al.* (1997); Arzate *et al.* (2004). La relation généralisée

$$K_p = 4C_f Re \tag{6.2}$$

a ainsi été définie pour les mélangeurs statiques, C_f étant le coefficient de frottement (Rauline *et al.* (1998); Fradette *et al.* (2006)). Quelques valeurs de cette constante sont présentées dans le tableau 6.1. Les valeurs peuvent être particulièrement différentes, allant de 32 pour une conduite circulaire à plusieurs milliers pour des systèmes plus complexes aboutissant à une perte de charge plus importante.

Dans le cas de micromélangeurs, ce concept peut être adapté afin de relier le coefficient de frottement intervenant à une vitesse de cisaillement effective.

6.2.2.1 Pertes de charge : fluides newtoniens

Les pertes de charge dans les micromélangeurs ont d'abord été déterminées lors de l'écoulement de fluides newtoniens plus ou moins visqueux. Pour réaliser les mesures, une seule entrée a été alimentée, la seconde a été fermée.

Système	K_p	Source
Tube vide	32	Écoulement de Hagen-Poiseuille
Mélangeur statique Kenics	170	Documentation Chemineer
Mélangeur statique SMX	1200	Documentation Sulzer
Mélangeur statique SMX	618	Li *et al.* (1997)
Micromélangeur V-type (FZK)	46	Debas (2009)

TABLE 6.1 – Coefficient K_p de mélangeurs statiques

Caterpillar La figure 6.1 présente les pertes de charge dans le micromélangeur Caterpillar en fonction de la vitesse du fluide newtonien y circulant. Les équations caractéristiques des droites présentées ici sont données en annexe C.1.1.

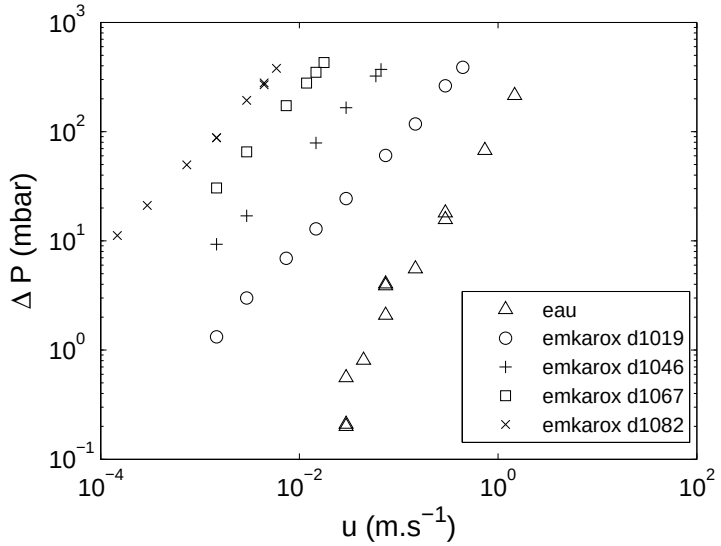


FIGURE 6.1 – Perte de charge dans le micromélangeur Caterpillar pour différents fluides newtoniens

StarLaminator La figure 6.2 présente les pertes de charge mesurées dans le micromélangeur StarLaminator pour des fluides newtoniens. Les deux entrées du micromélangeur ne sont pas situées à la même hauteur : la phase dispersée et la phase continue n'ont pas le même parcours dans le micromélangeur d'où une mesure pour les deux entrées contrairement aux mesures du Caterpillar. Les symboles pleins correspondent aux mesures de l'entrée haute et les symboles vides de l'entrée basse. La différence entre la perte de charge pour les deux entrée reste minime et peut être considérée comme étant dans l'imprécision des mesures plus que comme une réelle différence.

Pour les mêmes gammes de nombres de Reynolds, la perte de charge est bien plus élevée dans le StarLaminator. Toutefois, la valeur du Reynolds va dépendre fortement du choix du diamètre de section de passage du fluide (1,2 mm pour le Caterpillar et 8 mm pour le StarLaminator). Alors que le diamètre est relativement proche de la réalité pour

le Caterpillar, la valeur choisie pour le StarLaminator est bien plus sujette à discussion en raison de la structure extrêmement complexe du StarLaminator. Une réelle comparaison entre les coefficients de perte de charge déterminés est donc peu fiable.

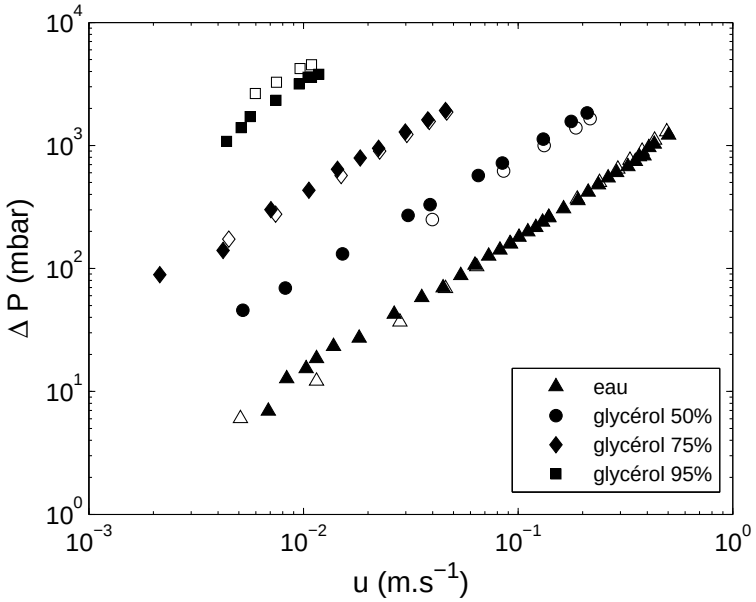


FIGURE 6.2 – Perte de charge dans le micromélangeur StarLaminator pour différents fluides newtoniens (symboles pleins : entrée haute ; symboles vides : entrée basse)

6.2.2.2 Détermination des coefficients de Metzner-Otto

A partir des résultats obtenus pour des fluides newtoniens, la courbe décrivant l'évolution du coefficient de frottement dans le micromélangeur en fonction du nombre de Reynolds peut être tracée et représentée sur la figure 6.3 pour le Caterpillar. Le coefficient de frottement est défini comme suit :

$$C_f = \frac{\Delta P}{4\rho u^2} \cdot \frac{D}{L_m} \tag{6.3}$$

En régime laminaire, le coefficient de frottement peut s'exprimer par :

$$C_f = \frac{K}{Re} \tag{6.4}$$

Dans le micromélangeur Caterpillar, le régime laminaire s'étend jusqu'à $Re \approx 100$, le régime intermédiaire apparaissant pour des nombres de Reynolds supérieurs. Cette valeur est légèrement supérieure à $Re = 15$ obtenue par Schönfeld *et al.* (2004) et en dessous de laquelle une multilamination quasi-idéale est obtenue par CFD dans le Caterpillar. Cette valeur de $Re = 15$ avait également été obtenue par Li *et al.* (1996) comme limite du régime laminaire dans des mélangeurs statiques Sulzer SMX.

Pour ce micromélangeur, la corrélation suivante est obtenue, avec un écart moyen entre les valeurs expérimentales et la corrélation de 16% :

$$C_f = \frac{24}{Re} \tag{6.5}$$

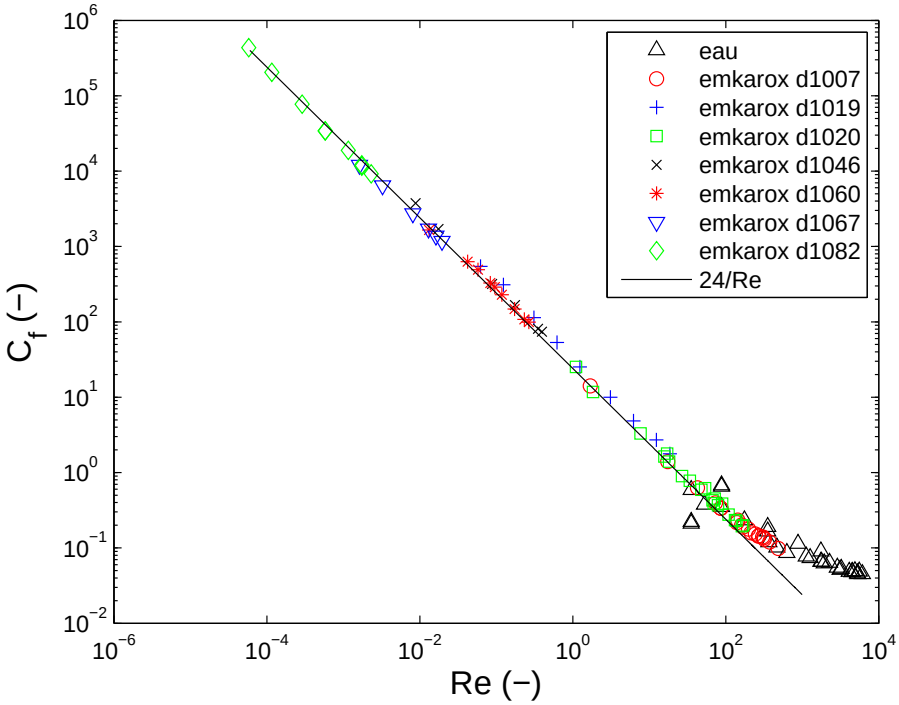


FIGURE 6.3 – Évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds lors de l'écoulement de fluides newtoniens dans le Caterpillar

Pour des conduites circulaires en régime laminaire, l'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds jusqu'à $Re = 2100$ est :

$$C_f = \frac{8}{Re} \tag{6.6}$$

Pour le Caterpillar, la fin du régime laminaire se situe ainsi bien en-dessous de cette limite. Cette transition a cependant lieu à un nombre de Reynolds plus élevé que pour les mélangeurs statiques utilisés classiquement.

Les pertes de charge engendrées dans le micromélangeur Caterpillar sont, en régime laminaire, trois fois supérieures à celles qui seraient engendrées dans une conduite cylindrique de mêmes caractéristiques géométriques. La différence s'explique par la géométrie du microsystème, plus complexe qu'une simple conduite circulaire et incluant une entrée et des sorties plus complexes. Cette différence est néanmoins relativement faible, en comparaison avec ce qui peut être obtenu dans des mélangeurs statiques de type Sulzer SMX, où la perte de charge peut atteindre plusieurs dizaines de fois celle observée dans une conduite circulaire (Li *et al.* (1996)). La structure des éléments de mélange du Caterpillar n'est pas très dense par rapport à celle d'un mélangeur statique Sulzer SMX.

Le coefficient de Metzner-Otto s'obtient à partir de l'équation 6.2. Pour le Caterpillar, ce coefficient est $K_p = 96$. En comparaison avec les valeurs données dans le tableau 6.1 pour différents mélangeurs statiques, cette valeur moins élevée témoigne de la perte de charge significativement moins élevée dans le Caterpillar que dans ces systèmes.

Pour le StarLaminator, le coefficient de Metzner-Otto est $K_p \approx 3,4.10^5$. La représentation du coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds ayant permis d'aboutir à cette valeur est donnée en annexe C.1.2. Cette valeur dépend toutefois forte-

ment de l'aire de référence de la section de passage du fluide comme nous l'avons présenté précédemment. Le coefficient très élevé obtenu en comparaison avec celui des mélangeurs statiques (tableau 6.1) témoigne de la complexité de la circulation des fluides dans le Starlaminator, avec de nombreux élargissements et rétrécissements de la section de passage du fluide ainsi que le passage dans de petits orifices et vient probablement également du choix peu précis de la dimension caractéristique dans le nombre de Reynolds.

6.2.2.3 Pertes de charge : fluides non-newtoniens

Les pertes de charge ont ensuite été mesurées lors de l'écoulement de fluides non-newtoniens. Trois solutions de polyacrylamide ont été utilisées dans le micromélangeur Caterpillar. Des solutions de carboxyméthylcellulose ont été utilisées avec le StarLaminator, car les pertes de charge très importantes engendrées par l'élasticité des solutions de PAAm dépassaient les capacités des pompes seringues. Or, l'utilisation en remplacement de pompes à engrenages dégrade les solutions de PAAm, d'où l'utilisation de carboxyméthylcellulose. La stabilité des fluides non-newtoniens a été vérifiée par des mesures de viscosité avant et après passage dans les micromélangeurs.

Caterpillar Comme pour les fluides newtoniens, les pertes de charge augmentent avec la vitesse des fluides non-newtoniens et donc les frottements dans le microsystème (figure 6.4).

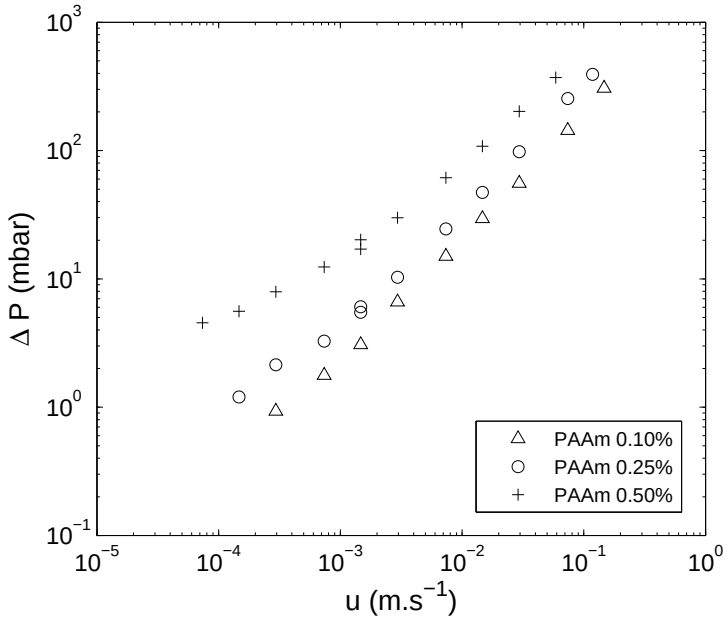


FIGURE 6.4 – Perte de charge dans le micromélangeur Caterpillar pour différents fluides non-newtoniens

StarLaminator La figure 6.5 présente les pertes de charge mesurées dans le micromélangeur StarLaminator pour les fluides non-newtoniens. Les symboles pleins correspondent à nouveau aux mesures de l'entrée haute et les symboles vides de l'entrée basse du micromélangeur. Des différences plus marquées qu'en fluide newtonien sont observées, en

particulier pour les fluides les plus visqueux et rhéofluidifiants et pour des vitesses supérieures à 10^{-2} m.s^{-1}. Pour de telles vitesses, la perte de charge est plus élevée avec l'entrée haute qu'avec l'entrée basse. Ce résultat provient à la fois du schéma complexe d'introduction des fluides et de la rhéofluidification différente qui entre en jeu suivant l'entrée des fluides. Le trajet plus long par l'entrée basse induit une rhéofluidification plus prononcée, d'où une viscosité plus faible pour traverser ensuite les orifices. Un tel phénomène n'a pas été observé avec le fluide le moins visqueux (CMCmv 1%), faiblement non-newtonien, de même que pour les fluides newtoniens, sauf le glycérol à 95% pour lequel la tendance était contraire (figure 6.2). Ainsi, cette différence de perte de charge provient à la fois de la viscosité des fluides - les pertes de charge plus importantes renforcent la différence entre les entrées - et de la rhéofluidification des fluides non-newtoniens.

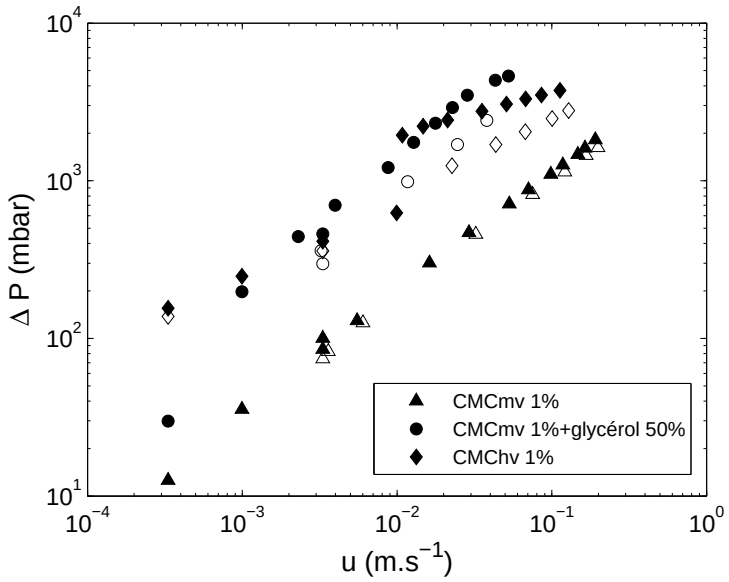


FIGURE 6.5 – Perte de charge dans le micromélangeur StarLaminator pour différents fluides non-newtoniens (symboles pleins : entrée haute ; symboles vides : entrée basse)

6.2.2.4 Cisaillement effectif

A l'aide des courbes présentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds pour des fluides newtoniens - et du coefficient K de l'équation 6.4 déterminé à partir de la courbe obtenue - la gamme de Reynolds effective lors de l'écoulement des fluides non-newtoniens est déterminée :

$$Re_{eff} = \frac{K}{C_f} \tag{6.7}$$

La viscosité effective des fluides non-newtoniens en est déduite à partir de la définition du nombre de Reynolds pour les fluides newtoniens :

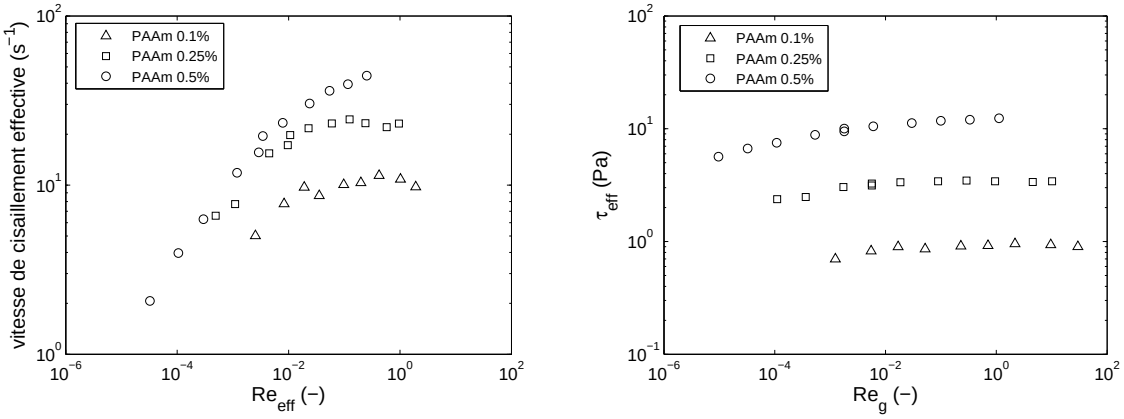
$$\mu_{eff} = \frac{\rho u D}{Re_{eff}} \tag{6.8}$$

Enfin, à partir des rhéogrammes des fluides non-newtoniens dont l'évolution de la viscosité avec la vitesse de cisaillement peut être modélisée par une loi de puissance (solutions

de polyacrylamide), il est possible de déterminer la gamme de vitesses de cisaillement mise en jeu dans le micromélangeur (avec ici K et n les coefficients de la loi de puissance) :

$$\dot{\gamma}_{eff} = \left(\frac{\mu_{eff}}{K}\right)^{\frac{1}{n-1}} \tag{6.9}$$

La figure 6.6a présente la vitesse de cisaillement effective dans le micromélangeur Caterpillar. Les vitesses de cisaillement varient ainsi entre 2 et 50 s^{-1} pour la gamme de Reynolds étudiée. Il est intéressant de noter qu'un palier est rapidement atteint quand le nombre de Reynolds augmente.



(a) Évolution de la vitesse de cisaillement effective en fonction du nombre de Reynolds effectif

(b) Évolution de la contrainte de cisaillement effective en fonction du nombre de Reynolds généralisé

FIGURE 6.6 – Cisaillement dans le micromélangeur Caterpillar pour les trois solutions de PAAm

La contrainte de cisaillement évolue quant à elle relativement peu avec le nombre de Reynolds généralisé (défini par l'équation 3.5) : elle augmente légèrement avec le nombre de Reynolds (figure 6.6b). L'évolution est sensiblement la même pour les trois solutions de PAAm, mais dans des gammes de cisaillement différentes : plus la solution est viscoélastique, plus les contraintes de cisaillement sont importantes.

Pour le micromélangeur StarLaminator, l'utilisation des solutions de carboxyméthylcellulose - dont la rhéologie ne peut être décrite par une loi de puissance du fait notamment de la présence d'un grand premier plateau newtonien mais qui peut être décrite par un modèle de Cross (équation 2.13) - ne permet pas la définition de la vitesse de cisaillement effective par l'équation 6.9 mais par :

$$\dot{\gamma}_{eff} = \dot{\gamma}_{1/2}\left(\frac{\mu_0}{\mu_{eff}} - 1\right)^{\frac{1}{c}} \tag{6.10}$$

Sur la gamme de Reynolds, la contrainte de cisaillement augmente dans le micromélangeur StarLaminator avec le nombre de Reynolds sans atteindre de palier comme mesuré pour le Caterpillar. La contrainte de cisaillement passe de 5 à 120 Pa quand le nombre de Reynolds effectif augmente de 10^{-3} à 10.

6.2.2.5 Élongation dans le Caterpillar

En traçant l'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds généralisé (défini par l'équation 3.5 dans des conduites circulaires), le régime laminaire semble s'arrêter bien plus tôt lors de l'écoulement des solutions de PAAm dans le micromélangeur Caterpillar (figure 6.7).

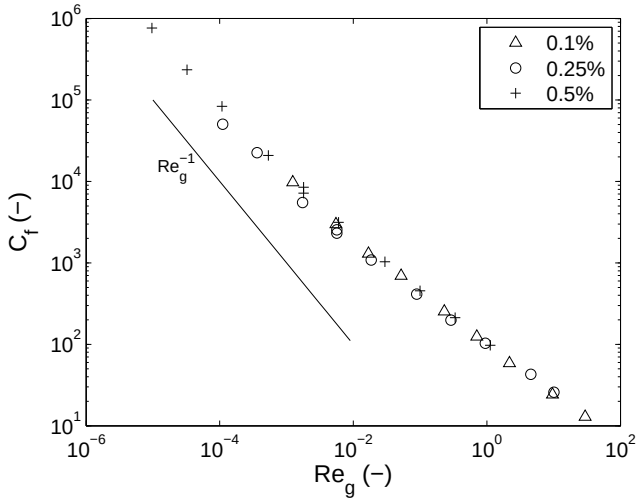


FIGURE 6.7 – Évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds généralisé lors de l'écoulement de solutions de PAAm de différentes concentrations dans le Caterpillar

Même si le nombre de Reynolds généralisé est encore faible, quand $Re_g > 2.10^{-3}$, le coefficient de frottement dévie d'une évolution du type $C_f \propto \frac{1}{Re}$.

Une telle évolution du coefficient de frottement lors de l'écoulement de fluides non-newtoniens viscoélastiques a déjà été observée dans le cas d'écoulements en milieux poreux (billes de garnissages - Bendová *et al.* (2009); Marshall et Metzner (1967)). Haas et Durst (1982) ont expliqué l'augmentation du coefficient de frottement par l'élongation à laquelle sont soumis les fluides viscoélastiques qui passent à travers de nombreux rétrécissements et élargissements de section. Deiber et Schrowalter (1981) et Koshiba *et al.* (2000) ont ainsi observé le rôle de l'élongation dans l'augmentation du coefficient de frottement lors de l'écoulement de fluides dans une conduite dont le diamètre varie. Dans le Caterpillar, la modification de diamètre de la section est assez restreinte (passage de 1,44 mm^2 à 1,48 mm^2 au maximum), mais la séparation du flux huit fois de suite renforce l'élongation par la modification de la distance parcourue par l'écoulement.

Ainsi, la formation de gouttelettes s'effectue par élongation et cisaillement en plus de la lamination engendrée par les éléments de mélange dans le micromélangeur Caterpillar. La structure complexe du StarLaminator ne permet pas d'affirmer avec certitude que de tels mécanismes sont également présents, mais le cisaillement reste élevé dans ce microsystème. La différence de comportement en termes d'émuslification va être présentée dans la suite de ce chapitre.

6.3 Émulsification des formulations cosmétiques

Les formulations du type cosmétique présentées dans le paragraphe 2.1.3.4 ont été testées dans les micromélangeurs Caterpillar et StarLaminator. L'influence du débit total et de la concentration en tensioactif a été étudiée avec les formules basiques alors que seule l'influence du débit a été testée avec le simplexe cosmétique.

Les tailles de gouttelettes formées vont tout d'abord être présentées avant d'aborder les performances énergétiques de ces micromélangeurs, de les comparer entre eux et par rapports aux procédés d'émulsification actuellement utilisés dans l'industrie.

6.3.1 Influence du débit : formule basique

Les deux phases huileuses (MC30 ou phytosqualane PSq) ont été utilisées dans le Caterpillar et le StarLaminator sur une gamme de débit total de l'émulsion comprise entre 200 et 800 g.min^{-1}. Ces deux huiles sont utilisées en cosmétique. Le phytosqualane correspond à une utilisation plus haut de gamme en raison de son origine naturelle (huile d'olive). Les cosmétiques tendent aujourd'hui vers l'utilisation de produits naturels tels que ces huiles ou encore du miel.

Les débits des deux phases sont identiques pour obtenir des émulsions 50% phase organique/50% phase aqueuse. Les nombres de Reynolds mis en jeu ici sont donc importants (10^2). L'énergie dissipée à des débits inférieurs ne permet pas une émulsification efficace.

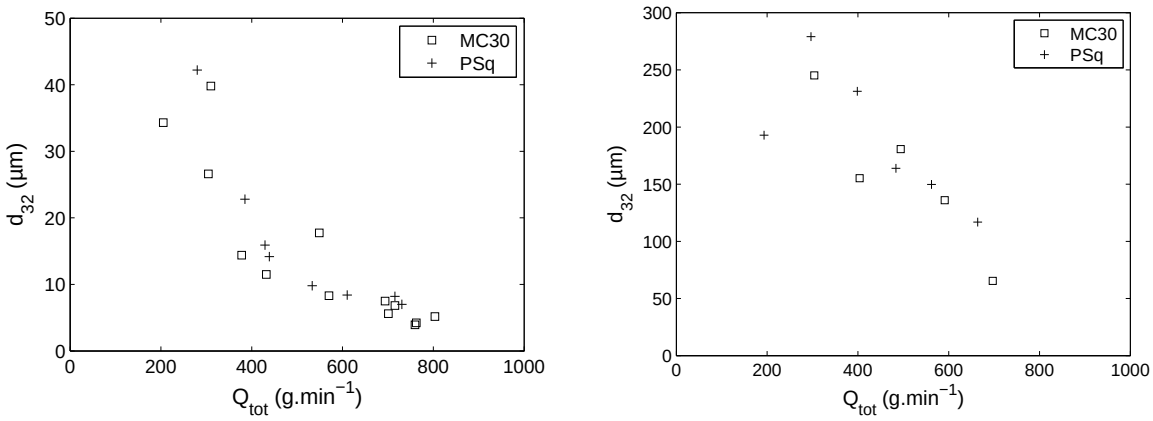
Lors de l'émulsification dans le Caterpillar, une taille de gouttelettes de 3-5 µm environ est atteinte pour les débits les plus importants (figure 6.8a). Cette taille de gouttelettes a été mesurée environ 15 minutes après la formation de l'émulsion (noté jour J). Conformément à ce qui est attendu, la taille des gouttelettes diminue avec le débit total de l'émulsion : les phénomènes de rupture des gouttelettes (élongation, cisaillement) sont plus importants.

Pour le StarLaminator, l'émulsification est beaucoup moins efficace (figure 6.8b). Au même débit total, la taille des gouttelettes est bien plus grosse, et, au débit le plus important (750 g.min^{-1}), la taille minimale obtenue est de l'ordre de 50 µm, soit 10 fois plus grosse que la taille obtenue avec le Caterpillar. Les deux micromélangeurs possèdent donc leur propre dynamique de fragmentation des gouttelettes qui ne coïncide pas forcément avec celle de la formule physico-chimique d'une émulsion.

De plus, la diminution de taille des gouttelettes quand le débit augmente est plus importante pour le Caterpillar que pour le StarLaminator : la diminution de taille des gouttelettes suit plutôt une évolution exponentielle pour le Caterpillar et plutôt linéaire pour le StarLaminator.

La taille des gouttelettes de phytosqualane est très légèrement supérieure à celle des gouttelettes de MC30 pour les émulsions formées dans le Caterpillar. La différence est cependant très faible, même si la viscosité du phytosqualane est plus importante que celle du MC30 (respectivement 47 et 31 mPa.s). Cette tendance correspond toutefois à celle qui a été observée dans les microsystèmes flow-focusing : les gouttelettes formées sont plus grosses quand la viscosité de la phase dispersée augmente.

Les émulsions sont formées ici à des nombres de Reynolds assez élevés, dans un régime qui tend plutôt vers l'intermédiaire que le laminaire. L'évolution de la taille des gouttelettes montre l'obligation de travailler à forts débits pour obtenir des émulsions constituées de gouttelettes de faible taille. L'observation à de tels nombres de Reynolds



(a) Caterpillar (b) StarLaminator

FIGURE 6.8 – Évolution de la taille des gouttelettes en fonction du débit total traversant les micromélangeurs industriels suivant la phase huileuse, jour J

dans les systèmes transparents n'aurait pas été possible, étant donné les vitesses extrêmement importantes qu'il faudrait atteindre et la rapidité de la formation des gouttelettes qui en découlent. Une comparaison entre les systèmes transparents flow-focusing ou jonctions T et les systèmes industriels s'avère donc difficile par une similitude dynamique avec un nombre de Reynolds constant.

La différence de taille de gouttelettes entre les deux phases huileuses est plus marquée pour l'émulsification dans le Starlaminator, en particulier à faibles débits. L'émulsification y est en effet moins efficace, et, même si le rapport des débits est le même, l'énergie globale apportée au système est moins importante : l'influence de la viscosité est renforcée.

Les émulsions dont les gouttelettes sont les plus grosses sont instables ($d_{32} > 50$ µm) et coalescent rapidement. Les émulsions possédant les tailles de gouttelettes les plus petites sont bien blanches par diffraction de lumière importante ($d_{32} \approx 10$ µm, figure 6.9a), et plus grises pour les tailles plus grosses. Les émulsions formées crèment après quelques heures (figure 6.9b).

(a) Émulsion (b) Émulsion crémée (c) Émulsion coalescée (d) Émulsion cassée

FIGURE 6.9 – Vieillissements des émulsions (formule basique à base de MC30)

Ce résultat était attendu. En effet, la vitesse de crémage (équation 1.8) d'une goutte-

lette de MC30 de 5 µm de diamètre est d'environ 9 mm.h^{-1}. Pour que l'émulsion crème sur 2 cm, 2h15 suffisent (en faisant l'hypothèse simplificatrice que la dilution de l'émulsion ne change pas localement au cours du temps). Les gouttelettes plus grosses le font quant à elles encore plus rapidement. Les formulations cosmétiques plus complexes font souvent intervenir des phases de type cires, limitant ce phénomène (augmentation de la viscosité de la phase dispersée).

La viscosité des émulsions a également été mesurée immédiatement après l'émulsification avec le rhéomètre muni d'un ruban (afin d'éviter de casser l'émulsion dans un système à faible entrefer). La figure 6.10 présente les résultats obtenus. Des résultats similaires ont été obtenus pour les émulsions de phytosqualane. Plus la taille des gouttelettes est petite, plus le fluide a un comportement proche de celui d'un fluide newtonien. Or, d'après Otsubo et Prud'homme (1994), pour des émulsions possédant un taux de phase dispersée de 0,5, plus la taille des gouttelettes d'émulsions est petite, plus l'émulsion est visqueuse. Cette différence provient certainement du phénomène de crémage, qui malgré l'utilisation d'un ruban censé limiter ce phénomène, ne parvient pas à le contrer, en particulier à faibles vitesses de cisaillement. La durée de la mesure étant d'une quarantaine de minutes (durée nécessaire pour des mesures précises) entraîne une ségrégation des gouttelettes et donc une modification spatiale du taux de phase dispersée, d'où les résultats obtenus ici.

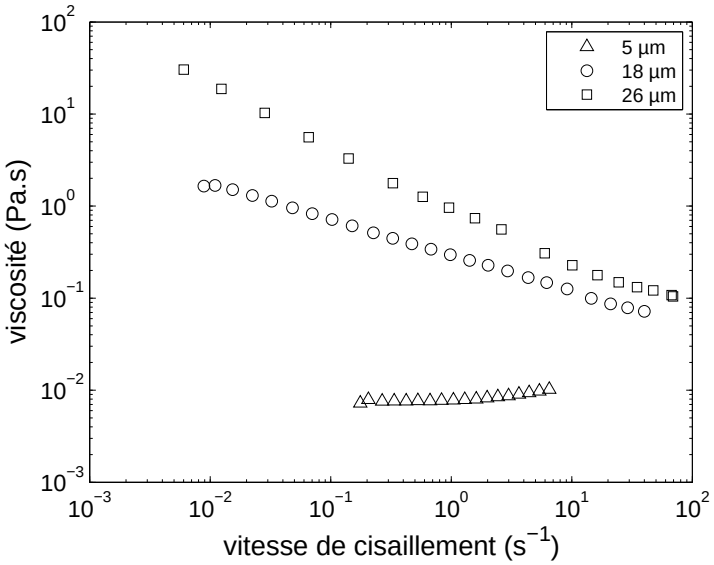
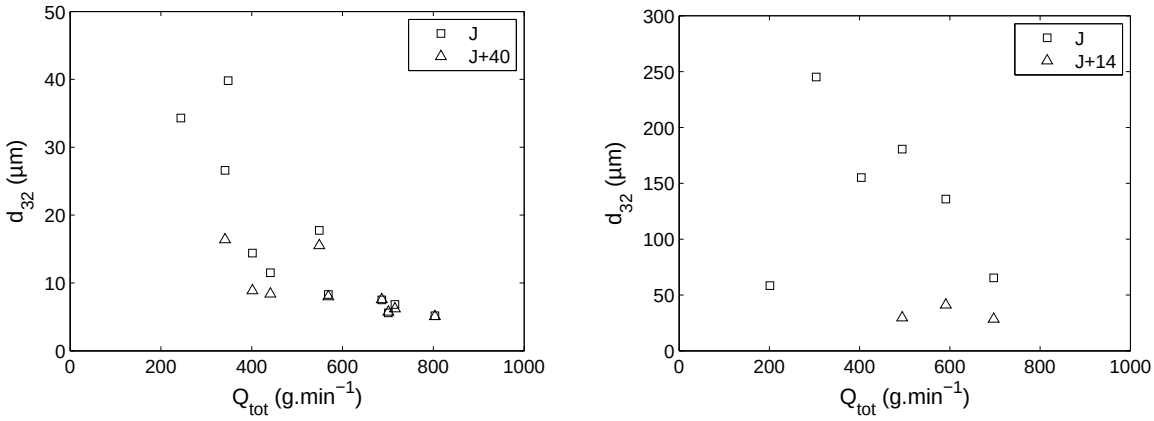


FIGURE 6.10 – Viscosité d'émulsions MC30/eau mesurée dans l'heure qui a suivi leur fabrication pour différentes diamètres d_{32} de gouttelettes

La taille des gouttelettes a été à nouveau mesurée après plusieurs dizaines de jours (noté J+n, avec n le nombre de jours après la formation de l'émulsion). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.11. Pour les débits les plus faibles - et les tailles de gouttelettes les plus grosses ($d_{32} > 10$ µm) - une partie des gouttelettes a coalescé et elles forment une couche supérieure de phase huileuse (figure 6.9c). Ultimement, les émulsions dont les tailles sont les plus grosses sont totalement séparées en deux phases (figure 6.9d). Pour cette raison, il n'y a pas de tailles de gouttelettes correspondantes pour la mesure à plusieurs jours.

Pour les émulsions formées dans le Caterpillar, la taille des gouttelettes est très stable - malgré le crémage. Lorsque la taille des gouttelettes est inférieure à $d_{32} = 10$ µm, il n'y a



(a) Caterpillar (b) StarLaminator

FIGURE 6.11 – Évolution de la taille des gouttelettes au cours du temps en fonction du débit total traversant les micromélangeurs industriels (phase huileuse : MC30)

aucune évolution de la taille. Lorsque la taille est supérieure à cette limite, la taille obtenue après 40 jours est plus petite : il n'y a pas de répartition homogène des gouttelettes dans l'échantillon et une partie des plus grosses gouttelettes a coalescé. Il reste donc plus de petites gouttelettes que de grosses gouttelettes.

En conséquence, pour les émulsions provenant du StarLaminator et possédant une taille de gouttelettes bien plus grosse, la taille de la phase non cassée est plus petite qu'immédiatement après l'émulsification.

En termes de performances, le Caterpillar est donc plus efficace que le StarLaminator, à débit de production d'émulsion égal.

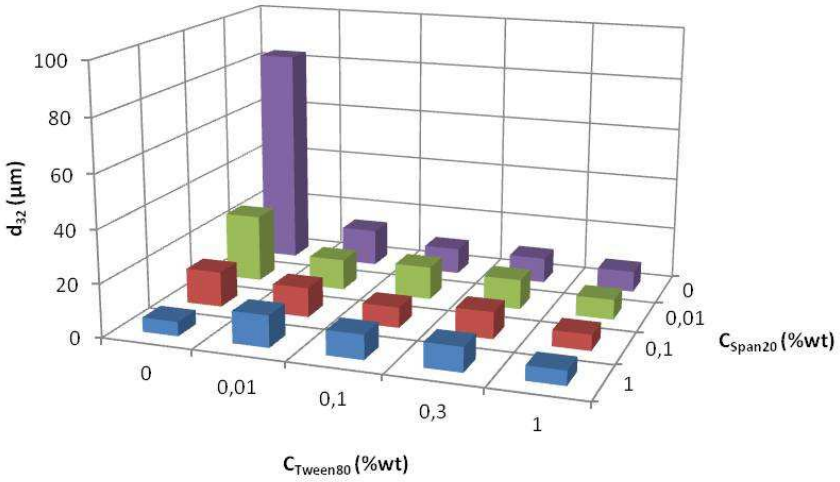
Le débit le plus important, de l'ordre de 800 g.min^{-1}, représente une production d'émulsion de 50 kg.h^{-1}. Sachant que les cuves industrielles utilisées en cosmétiques sont souvent d'une centaine de kilos à quelques tonnes, il est tout à fait envisageable de faire fonctionner une dizaine de micromélangeurs en parallèle pour être compétitif en termes de productivité.

6.3.2 Influence de la concentration en tensioactif : formule basique

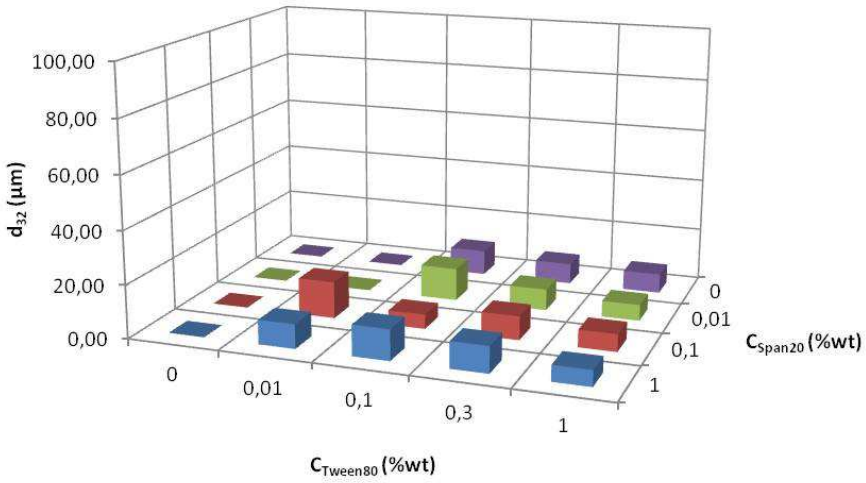
Comme nous l'avons vu dans les jonctions flow-focusing dans le chapitre 4, la concentration en tensioactif joue un rôle assez faible sur la taille des gouttelettes principales quand elle est élevée et que le tensioactif est mobile. Toutefois, les conditions de mouillages - lorsque la concentration en tensioactif est plus faible - peut conduire à la formation d'écoulements désordonnés et la non-formation de gouttelettes. L'utilisation très répandue de tensioactif en large excès est un problème économique (coût important des tensioactifs), environnemental et de santé (nocivité potentielle), d'où cette étude de l'influence de la concentration en tensioactif dans un procédé semi-industriel. Nous allons ici étudier l'influence de la concentration en tensioactifs présents dans les deux phases sur la taille des gouttelettes dans les systèmes industriels afin de voir si de tels effets sont observés. Le débit total d'émulsion est gardé constant pour toutes les concentrations : 600 g.min^{-1}.

Des émulsions à base d'une phase huileuse de MC30 ont été réalisées pour différentes concentrations en tensioactif (concentrations présentées dans le tableau 2.10).

Le détail des diamètres d_{32} des émulsions formées pour les différentes concentrations est donné sur la figure 6.12 pour le Caterpillar et sur la figure 6.13 pour le StarLaminator.

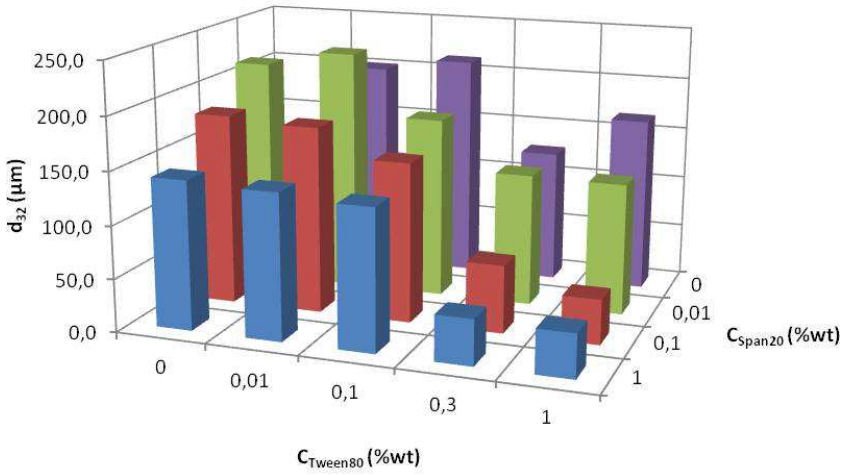


(a) J

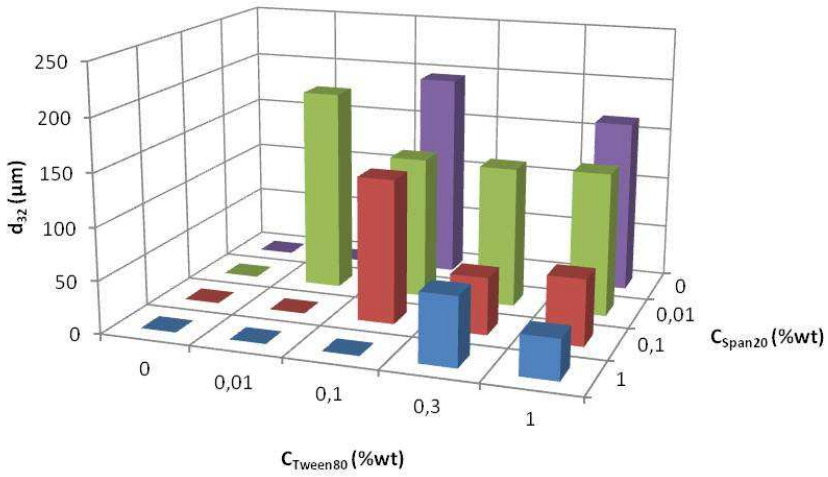


(b) J+40

FIGURE 6.12 – Influence de la concentration en tensioactif sur l'émulsification dans le Caterpillar



(a) J



(b) J+40

FIGURE 6.13 – Influence de la concentration en tensioactif sur l'émulsification dans le StarLaminator

Plus la concentration en tensiaoctif est importante, plus les gouttelettes formées sont petites. Pour le Caterpillar, une faible concentration en tensiaoctif permet d'atteindre des tailles de gouttelettes tout à fait satisfaisantes (inférieures à 10 µm). Ces émulsions sont relativement stables au cours du temps, sauf pour les concentrations les plus faibles en tensioactif dans la phase continue. Les tailles de gouttelettes de 0 µm pour les concen-

trations les plus faibles en Tween80 correspondent en réalité à des mesures qui n'ont pas été réalisées, l'émulsion étant cassée : même si l'émulsion a pu être réalisée, le manque de tensioactif dans la phase continue a conduit à sa déstabilisation au cours du temps.

La figure 6.14 présente l'évolution du diamètre moyen avec la tension interfaciale. Pour les deux micromélangeurs - Caterpillar et StarLaminator - cette évolution est semblable malgré la différence de taille entre les émulsions formées dans les microsystèmes : sachant que l'énergie apportée pour former les émulsions est identique dans un même système, la concentration en tensioactif a une forte influence.

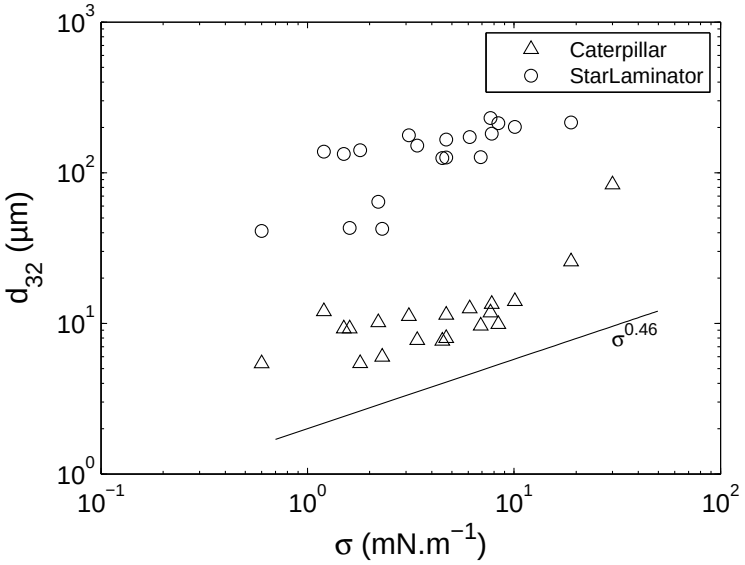


FIGURE 6.14 – Évolution du diamètre moyen des gouttelettes de MC30 en fonction de la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée

Même si de manière absolue la taille des gouttelettes juste après l'émulsification n'évolue pas de manière très prononcée pour le Caterpillar - la plupart des diamètres moyens sont compris entre 5 et 10 µm - les émulsions les moins concentrées en tensioactif ne sont pas stables après 40 jours : la taille obtenue en sortie du micromélangeur n'est pas un gage de la stabilité de ces émulsions au cours du temps. Toutefois, le fait que les émulsions provenant du Caterpillar restent souvent beaucoup plus stables après 40 jours que celles issues du StarLaminator montre qu'une petite taille de gouttelettes en sortie de micromélangeurs n'est pas suffisante pour avoir une émulsion stable au cours du temps si la concentration en tensioactif est trop faible pour la stabiliser.

6.3.3 Émulsification d'une formulation cosmétique simplexe

Des émulsions de la formulation cosmétique simplexe présentée au paragraphe 2.1.3.4 ont également été réalisées dans le Caterpillar et le StarLaminator. Cependant, il n'a pas été possible de mesurer les distributions granulométriques de ces émulsions inverses avec le granulomètre laser. Il aurait fallu faire une mesure de l'échantillon en diluant l'émulsion dans la phase continue, trop visqueuse pour être mise en circulation dans la cellule de mesure par l'échantillonneur du Malvern Mastersizer 2000. Des images des émulsions ont alors été prises avec un microscope muni d'un objectif ×40.

Les tailles d'un millier de gouttelettes - prises à partir de 10 images de trois échantillons différents afin de limiter l'effet d'échantillonnage - ont ensuite été mesurées à l'aide du logiciel ImageJ après émulsification (2h environ) et un jour plus tard (J+1). Les distributions résultantes ont été traitées à l'aide de Matlab pour déterminer les diamètres d_{32} et d_{43} des émulsions définis à partir des moments :

$$M_k = \sum_i f_i d_i^k \Delta d_i \tag{6.11}$$

Avec f_i la fréquence avec laquelle des gouttelettes de diamètre d_i sont rencontrées dans la classe Δd_i,

d'où les diamètres :

$$d_{ij} = \frac{M_i}{M_j} \tag{6.12}$$

Les conditions opératoires et les principaux résultats sont présentés dans le tableau 6.2. Les distributions granulométriques et des échantillons d'images traitées sont présentées pour l'essai 2 (le plus concluant en termes de taille de gouttelettes) sur la figure 6.15. Les résultats des autres essais sont présentés en annexe C.2.1.

N ° Essai		1	2	3	4
Micromélangeur		Caterpillar		StarLaminator	
Débit total		420 g/min	470 g/min	850 g/min	(> Essai 3)
d_{32} (µm)	J	7,0	6,2	47,6	20,9
	J+1	5,3	5,6	39,0	34,3
d_{43} (µm)	J	9,1	8,0	57,3	23,7
	J+1	6,5	7,8	52,5	41,0
E_v (J.m^{-3})		$6{,}7.10^5$	$6{,}8.10^5$	$1{,}8.10^5$	-

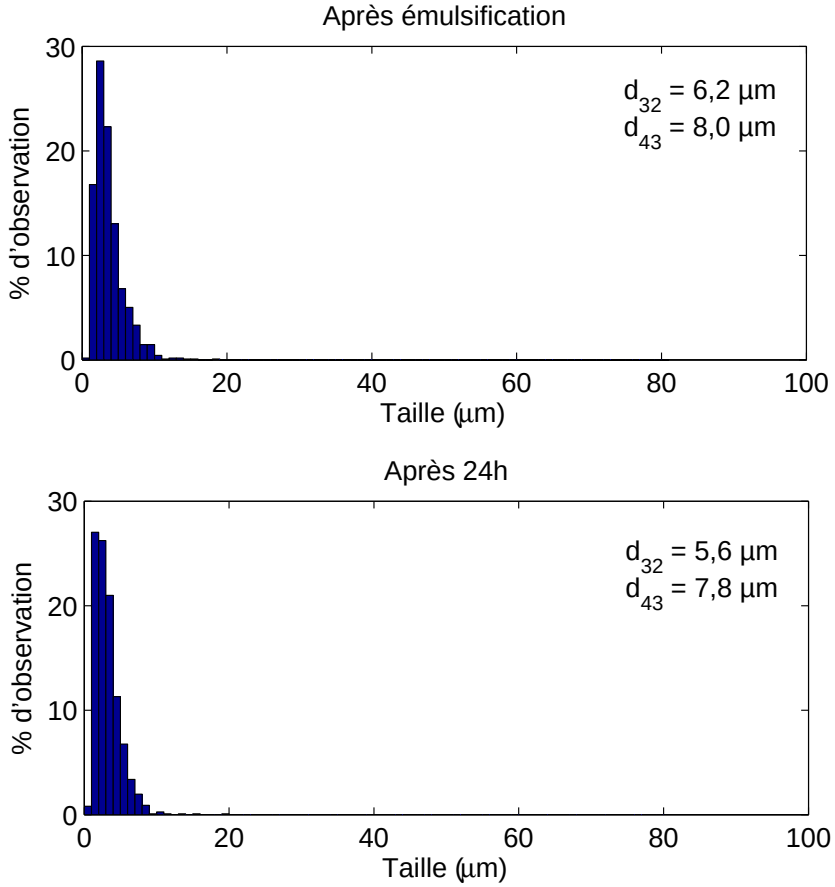
TABLE 6.2 – Émulsification du simplexe cosmétique

Les émulsions formées à partir de la formulation cosmétique simplexe ne sont pas stables au cours du temps. Elles cassent rapidement (après quelques heures) et celles formées avec le StarLaminator sont totalement cassées après 5 jours, les phases huileuse et aqueuse étant totalement séparées.

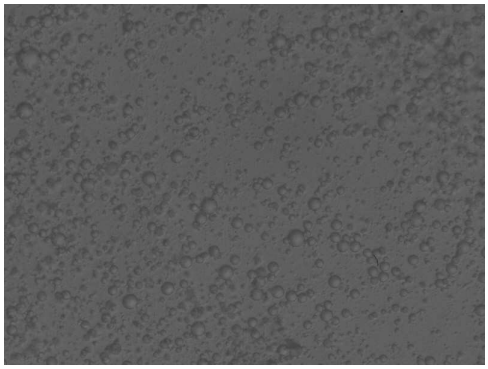
Le Caterpillar permet de former des distributions beaucoup plus étroites et les gouttelettes formées sont plus petites, d'où une meilleure stabilité. Les performances observées sont très proches de celles obtenues avec les formulations basiques présentées ci-avant. Les gouttelettes ne sont cependant pas aussi monodisperses que celles formées avec les systèmes transparents dans les chapitres 3 et 4. Les débits impliqués plus importants (régime non laminaire mais plutôt intermédiaire) pourraient expliquer cette différence. De plus, des phénomènes parasites tels que la formation de gouttelettes satellites sont également possibles.

Même s'il est difficile d'optimiser l'émulsification avec la quantité limitée de produits que nous avions à notre disposition, la spécification de taille 1-3 µm atteinte avec des

procédés classiques (turbines en ligne) semble tout à fait réalisable pour ce simplexe cosmétique avec le micromélangeur Caterpillar.



(a) Distribution de taille des gouttelettes



(b) Après émulsification (×40)

(c) Après 24 heures (×40)

FIGURE 6.15 – Émulsion du simplexe cosmétique : essai 2

6.4 Performances comparées des micromélangeurs

Il aurait été intéressant d'étudier l'émulsification de ces formules cosmétiques dans les micromélangeurs transparents afin de comparer la taille des gouttelettes et la distribution de taille. Toutefois, des problèmes de mouillage des parois n'ont pas permis de l'effectuer, la formation des gouttelettes se faisant difficilement. De plus, il n'a pas été possible de tester les formulations simples étudiées avec les systèmes transparents dans les micromélangeurs en inox, ces formulations n'étant pas assez stables au cours du temps. La modification de l'hydrophilicité des parois des systèmes en PMMA n'a pas pu être réalisée faute de temps, mais serait une perspective tout à fait intéressante pour tenter la comparaison entre ces systèmes.

L'émulsification des formules basiques a donc finalement été testée en émulsification avec un système rotor-stator afin d'effectuer une comparaison simplifiée avec un outil utilisé en industrie.

6.4.1 Émulsification avec un UltraTurrax

6.4.1.1 Influence de la vitesse de rotation et du temps d'agitation

L'UltraTurrax T25 basic LABORTECHNIK est un système rotor-stator à utiliser en batch qui possède 6 vitesses de rotation allant de 11000 à 24000 tr.min^{-1} variant quasi-linéairement, la vitesse 1 étant la moins rapide. Un volume de 30 mL d'émulsion est formé pour chaque essai.

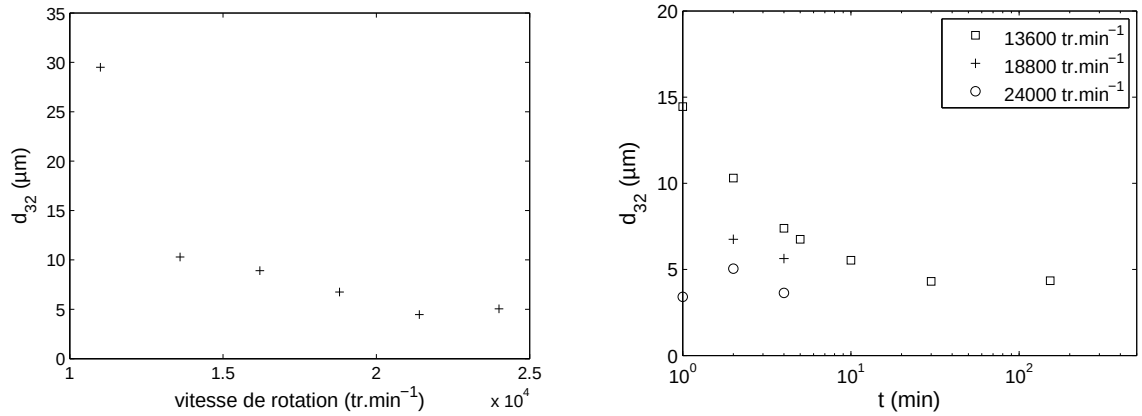
Les émulsions formées avec le phytosqualane donnant des tailles de gouttelettes très proches de celles du MC30, seuls les paramètres influençant ces dernières vont être présentés ici.

Pour une durée d'agitation de 2 min, la taille de gouttelettes diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente (figure 6.16a). Cependant, l'influence est assez faible dès que la vitesse 1 (11000 tr.min^{-1}) est dépassée. Cette influence de la vitesse de rotation diminue avec la durée d'agitation : la vitesse de rotation a une influence d'autant plus importante que les temps d'agitation sont courts (quelques minutes), et cette influence diminue lorsque les durées d'agitation augmentent (figure 6.16b). Avec la vitesse la plus importante (24000 tr.min^{-1}) il est possible d'atteindre de faibles tailles de gouttelettes d'environ 4 µm avec des durées d'agitation courtes.

La taille des gouttelettes semble atteindre une valeur minimale asymptotique lorsque les durées d'agitation deviennent très longues : cette limitation doit provenir de la formulation de l'émulsion. Cette valeur minimale est ainsi atteinte à faibles temps d'agitation pour la vitesse de rotation la plus élevées. Il est nécessaire d'apporter de l'énergie plus longtemps pour obtenir une même taille de gouttelettes à vitesse de rotation de l'UltraTurrax plus faible.

La taille minimale des gouttelettes correspond à la même taille que celle atteinte avec le Caterpillar : le Caterpillar semble ainsi permettre d'obtenir les mêmes tailles de gouttelettes qu'un outil rotor-stator classique.

Le *span* (équation 2.14) des distributions granulométriques augmente avec la durée d'agitation, alors que pour une durée d'agitation fixée, il ne montre pas de comportement particulier, mais reste proche. Il est nécessaire d'en tenir compte pour avoir une taille de gouttelettes acceptables mais également stable : plus une émulsion est monodisperse, moins le vieillissement par mûrissement d'Ostwald est favorisé.



(a) Influence de la vitesse de rotation (b) Influence du temps d'agitation

FIGURE 6.16 – Évolution de la taille des gouttelettes en fonction des paramètres d'émulsification avec l'UltraTurrax

6.4.1.2 Dépense énergétique pour une cuve d'émulsification industrielle

En considérant une émulsification dans une cuve industrielle de 0,1 m^3 en une heure, et avec une puissance d'agitation du couple homogénéiseur + rotor-stator de 10 kW (ces données proviennent d'une cuve d'émulsion installée en milieu industriel), l'énergie dissipée serait de :

$$\begin{aligned} E &= P \times t \\ &= 10.10^3 \times 3600 \\ &= 3,6.10^7 \text{J} \end{aligned} \tag{6.13}$$

Soit une énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite de $3{,}6.10^8$ J.m^{-3}. Avec des systèmes industriels, des émulsions possédant une taille de gouttelettes moyenne de quelques micromètres peuvent être fabriquées.

6.4.2 Performances énergétiques des micromélangeurs industriels

La puissance dissipée dans une conduite est donnée par :

$$P = \Delta P \times Q \tag{6.14}$$

Avec ΔP les pertes de charge dans la conduite
Q le débit volumique
Ainsi, la puissance volumique dissipée dans le micromélangeur est estimée selon :

$$P_v = \frac{\Delta P_c Q_c + \Delta P_d Q_d}{V_{mél}} \tag{6.15}$$

et l'énergie volumique par :

$$E_v = \frac{\Delta P_c Q_c + \Delta P_d Q_d}{Q_c + Q_d} \tag{6.16}$$

La puissance volumique dissipée est de l'ordre de 10^8 W.m^{-3}. La taille des gouttelettes diminue avec la puissance volumique dissipée. La comparaison entre plusieurs systèmes d'émulsification se fait le plus souvent en termes d'énergie dissipée.

L'évolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite est quant à elle représentée sur la figure 6.17 pour le micromélangeur Caterpillar. La courbe correspondante pour le StarLaminator est donné en annexe C.2.2. Cette énergie dissipée pour les deux microsystèmes ($E_v < 10^6$ J.m^{-3}) est plutôt basse en comparaison avec les valeurs des procédés présentées dans le tableau 1.2. Pour ces systèmes industriels, l'énergie dissipée est souvent supérieure à 10^6 J.m^{-3}. Elle est de plus bien inférieure à celle obtenue par calcul simplifié avec l'UltraTurrax pour une performance de taille et de dispersion des gouttelettes semblable.

En reprenant l'équation 1.9 exprimant le diamètre de Sauter d_{32} des gouttelettes comme dépendant d'une loi de puissance de l'énergie dissipée, l'exposant pour le Caterpillar est $1,0 < b < 1,2$. Cela correspond à la valeur obtenue dans le cadre d'une émulsification membranaire. Dans le StarLaminator, cet exposant se rapproche des valeurs obtenues pour des systèmes plus classiques mettant en jeu la turbulence (de l'ordre de 0,5).

Les performances sont proches de celles observées par Löb *et al.* (2008) pour le micromélangeur Caterpillar avec une autre formulation, en termes de taille de gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite.

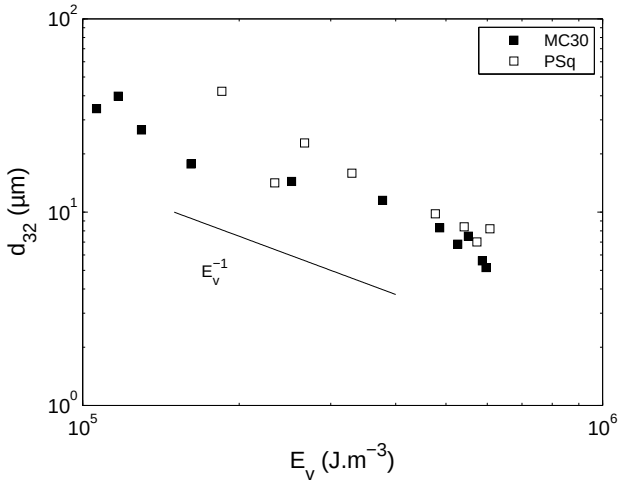


FIGURE 6.17 – Évolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite dans le Caterpillar

Ainsi, le Caterpillar permet d'atteindre les spécifications d'émulsions industrielles tout en limitant l'énergie dissipée. Ce n'est néanmoins pas le cas pour le StarLaminator, qui serait peut être plus adapté pour des formulations spécifiques à sa géométrie.

L'influence de la taille des gouttelettes avec l'énergie dissipée témoigne de l'importance de la géométrie de ces microsystèmes dans la formation des gouttelettes. Cette formation se fait ainsi plus par cisaillement et élongation combinés dans le Caterpillar.

6.5 Bilan

Nous avons ici étudié deux micromélangeurs industriels dans l'optique de les utiliser en émulsification. Une étude de type Metzner-Otto nous a permis de caractériser le cisaillement moyen dans le Caterpillar et le StarLaminator à partir des mesures de pertes de charge. La contrainte de cisaillement effective dans ces systèmes a ainsi été déterminée : elle est de l'ordre de l'unité à la centaine de Pa. De plus, le passage de fluides viscoélastiques dans le Caterpillar nous a permis d'avancer l'hypothèse que l'élongation peut jouer un rôle important dans ce micromélangeur en plus du cisaillement, même pour des nombres de Reynolds relativement faibles : le passage de molécules sensibles à ce facteur devra être fait avec précautions pour éviter toute dégradation.

Avec les différentes formulations testées, une conclusion s'impose : à un même débit massique, le micromélangeur Caterpillar est plus efficace, en termes de taille moyenne des gouttelettes, que le StarLaminator. De plus, le micromélangeur Caterpillar permet d'atteindre les mêmes tailles de gouttelettes qu'un outil classique (émulsification en discontinu avec un UltraTurrax) et ce pour différentes formulations.

L'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite dans les micromélangeurs, de l'ordre de 10^5-10^6 J.m^{-3}, est plus faible que celle dissipée dans les outils classiques d'émulsification (jusqu'à 10^8 J.m^{-3}) tout en permettant d'atteindre des qualités d'émulsions semblables. Le micromélangeur Caterpillar a ainsi une évolution de taille des gouttelettes avec l'énergie dissipée plus proche de celle d'un outil d'émulsification membranaire que des procédés classiques à fort cisaillement. Il peut y avoir jusqu'à deux ordres de grandeurs de différence entre l'énergie dissipée dans les procédés classiques et les microsystèmes. De plus, de par l'utilisation d'un procédé continu, la reproductibilité des émulsions devrait être meilleure que celle des procédés en batch. Néanmoins, l'investissement de départ n'est pas négligeable pour un tel changement de technologie (micromélangeurs, pompes, ...), d'où son utilisation encore confidentielle en industrie à l'heure actuelle.

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'améliorer la compréhension des phénomènes impliqués dans l'émulsification à microéchelle. L'émulsification en microsystèmes représente aujourd'hui un enjeu particulièrement important en industries cosmétique et pharmaceutique, pour les analyses biologiques et en recherche sur l'ADN, mais son utilisation reste à l'heure actuelle encore restreinte. La compréhension des phénomènes à l'origine de la formation des gouttelettes se place ainsi à la fois sur un plan industriel, mais également sur un plan fondamental en raison du changement d'échelle intervenant par rapport aux procédés classiques d'émulsification.

La formation de gouttelettes a été étudiée en mesurant les champs de vitesse par μPIV ainsi que par analyse d'images obtenues avec des caméras rapides dans des jonctions de géométries simples : jonctions flow-focusing (chapitre 4) et jonctions T (chapitre 5). Après l'établissement d'une cartographie des régimes d'écoulements pour des fluides de propriétés rhéologiques variées, l'étude s'est focalisée sur le régime de type « dripping » : des gouttelettes satellites se forment à la suite de la gouttelette principale, augmentant la polydispersité des distributions qui sont alors bimodales. La taille des gouttelettes principales dépend principalement, d'un point de vue hydrodynamique, du rapport des débits des deux phases et de la vitesse de la phase continue dans le microsystème. Les propriétés des fluides interviennent également et en particulier le rapport de viscosités des deux phases. Une valeur seuil de la taille des gouttelettes $V_g/a^3 = 0,5$ apparaît. Elle s'interprète comme une limite de confinement / non confinement. Deux corrélations de la taille des gouttelettes ont été données en deçà et au-delà de cette valeur critique. La configuration d'entrée des fluides en jonction T a peu d'influence sur la taille des gouttelettes principales, alors qu'elle intervient pour les gouttelettes satellites.

La différence entre les fluides newtoniens et les fluides non-newtoniens viscoélastiques est nettement marquée en termes de champs de vitesse lors de la formation de gouttelettes. Les champs de vitesse dans la phase continue sont très proches de ceux observés lors de la formation de bulles. À l'intérieur des gouttelettes en formation, des boucles de recirculation entraînées par la phase continue se forment lors de l'arrivée de la phase dispersée dans l'intersection avant de connaître une poussée vers la sortie puis de réapparaître avant la rupture à l'arrière du cou de la gouttelette sur le point de se rompre. Pour une phase dispersée non-newtonienne, les boucles de recirculation peuvent être plus nombreuses et moins symétriques, et de plus nombreuses instabilités sont présentes. Les résultats présentés permettent d'obtenir une base concrète quant à la prédiction de la taille et de la polydispersité d'émulsions formées en jonctions flow-focusing.

La formation des gouttelettes satellites est directement liée à la rupture du cou de la

gouttelette principale. La taille des gouttelettes satellites augmente avec le débit de la phase continue et dépend peu du débit de la phase dispersée. Un nombre capillaire critique a été mis en évidence $Ca_{cCR} = 10^{-2}$. Le même nombre capillaire critique que pour les jonctions flow-focusing a pu être mis en évidence pour les jonctions T. En dessous de cette valeur, la taille des gouttelettes satellites évolue peu et dépend principalement du rapport de viscosités entre les deux phases. Au-dessus de ce nombre capillaire critique, cette taille augmente, jusqu'au régime de type « tip-streaming ». Le nombre des gouttelettes satellites est principalement influencé par le rapport de viscosités des deux phases et par le caractère newtonien ou non des phases. Pour la gouttelette satellite formée en jonction T, le confinement lors de la formation des gouttelettes n'entre pas en compte. Par contre, la géométrie de rupture intervient.

La concentration en tensioactif de faible masse moléculaire, donc à migration plutôt rapide, n'a pas d'influence sur la taille des gouttelettes principales, sauf lorsque cette concentration est proche de la concentration micellaire critique et la fréquence de formation des gouttelettes élevée. Dans ce cas, la taille des gouttelettes principales diminue légèrement. Par contre, la taille des gouttelettes satellites est influencée par cette concentration proche de la CMC : ceci est à mettre en parallèle avec la dynamique de rupture du cou de la gouttelette en formation qui est elle aussi modifiée.

Enfin, le chapitre 6 présente l'étude de deux micromélangeurs industriels utilisés en émulsification : le Caterpillar et le StarLaminator. Les caractéristiques hydrodynamiques des deux systèmes ont été présentées et le cisaillement effectif quantifié. Deux formulations de type cosmétique ont été utilisées, apportant une originalité par rapport aux formulations académiques habituelles. Avec ces formulations, les performances du micromélangeur Caterpillar sont très satisfaisantes et permettent d'atteindre des tailles de gouttelettes sensiblement identiques à celles obtenues avec des procédés d'émulsification classiques avec une faible dispersion de tailles. Pour le Caterpillar, la taille des gouttelettes diminue avec l'énergie dissipée jusqu'à une valeur seuil $E_v = 6.10^5$ J.m^{-3} au-delà de laquelle la taille des gouttelettes évolue peu. Avec ces formulations, les performances du StarLaminator sont un peu moindres. Les rendements énergétiques des micromélangeurs sont nettement meilleurs que ceux des procédés classiques, l'énergie volumique dissipée y étant d'au moins un ordre de grandeur plus faible.

Perspectives

Nous venons de présenter les principaux résultats obtenus au cours de ce travail mené sur la formation de gouttelettes et l'émulsification à microéchelle. Nous allons maintenant présenter quelques perspectives de recherches qui permettraient de compléter certains travaux et d'ouvrir de nouvelles voies d'étude sur ce sujet.

Une quantité importante de résultats expérimentaux très détaillés a été obtenue (évolution au cours du temps des champs de vitesse, des interfaces et de leur forme, etc...) pour des variations de conditions expérimentales comme les débits, la viscosité ou encore les propriétés rhéologiques des fluides. Ces résultats pourraient être utilisés pour valider des simulations numériques aussi bien pour les cas académiques tels que la cavité ouverte que pour le cas de la formation de gouttelettes. Notre équipe réalise actuellement des simulations de lattice Boltzmann avec les fluides non-newtoniens. Cette alternative à la méthode « volume of fluid » permet de tenir compte de telles propriétés rhéologiques et pour lesquelles les écoulements à microéchelle sont moins bien connus.

La mesure simultanée du champ de vitesse à l'intérieur et à l'extérieur d'une gouttelette en formation pourrait apporter des informations sur l'interface : transmet-elle toutes les contraintes tangentielles qu'elle subit ? Quelle est l'importance du drainage lors de la rupture du cou ? Quand commence-t-il ? Le greffage d'une molécule fluorescente au tensioactif permettrait quant à lui de localiser le tensioactif sur l'interface. Par exemple, en régime de « tip-streaming », la formation de gouttelettes est interprétée comme résultant d'un cisaillement important de l'interface où se concentrent les molécules de tensioactif près de la pointe. En régime de type « dripping » ou « jetting » et notamment lors de l'extension du cou ou de la formation de filaments, des instants de sur- ou sous-concentration en tensioactif pourraient également intervenir, ce qui modifierait localement la tension interfaciale. Le suivi de ces molécules tracées nous apporterait ces informations.

Les observations d'instabilités transitoires dans la jonction T permettent d'observer le comportement d'un film fortement cisaillé en régime transitoire lors d'un changement brutal du cisaillement à travers la modification du rapport des débits. L'ampleur de ce phénomène devrait pouvoir être déterminée avec une étude dans d'autres tailles de canaux et avec une gamme plus étendue de propriétés de fluides afin d'affiner l'influence des paramètres qui ont été observés ici. Un travail de modélisation théorique de ces instabilités pourrait être complémentaire à cette étude. Cela pourrait apporter des informations importantes à caractère fondamental pour la compréhension des films cisaillés tels que ceux présents dans les contacteurs gaz-liquide, par exemple des colonnes à garnissage.

La rupture et sa dynamique ont été étudiées avec la jonction flow-focusing. Une telle étude réalisée lors de la formation d'émulsions doubles, utiles en applications pharma-

ceutiques, pourrait, par une compréhension des phénomènes intervenant à la rupture de chaque phase, apporter des données utiles à la formulation de ces composés et à leur stabilisation. Il est de plus possible que la régularité de la distribution de taille des gouttelettes satellites formées en fluides non-newtoniens apporte des caractéristiques tout à fait particulières aux émulsions formées, en termes de propriétés physico-chimiques. Il serait intéressant de les étudier de manière plus approfondie pour en tirer éventuellement une application nouvelle.

Concernant l'utilisation des micromélangeurs industriels, l'étude de l'émulsification avec de plus nombreuses formulations cosmétiques pourrait permettre de confirmer la tendance observée en termes de performances pour le Caterpillar et le StarLaminator. Néanmoins, l'investissement de départ pour effectuer un tel changement de technologie en industrie n'est pas négligeable (achat de micromélangeurs, pompes, études préliminaires, pureté des produits, etc...), d'où son utilisation encore confidentielle en industrie à l'heure actuelle. Le changement d'échelle entre un système pilote et un système industriel est tout de même plus simple et moins coûteux, car se faisant par mise en parallèle de systèmes identiques et non plus par un scale-up classique. Une comparaison technico-économique complète entre ces microsystèmes et les procédés d'émulsification tels que des homogénéiseurs haute pression, des cuves agitées et des moulins colloïdaux pourrait permettre de déterminer les gains réels qui peuvent être apportés par l'utilisation de micromélangeurs à la place d'outils à haut cisaillement.

L'étude d'écoulements diphasiques dans ces microsystèmes s'est faite ici dans le cadre de l'émulsification avec un système liquide/liquide. L'utilisation d'émulsions en absorption de gaz se développe à l'heure actuelle et les microsystèmes sont ainsi concernés par cet enjeu. Une étude préliminaire a été réalisée en diphasique sur ce sujet, montrant l'absorption de gaz dans des jonctions flow-focusing (figure 6.18). L'utilisation des micromélangeurs industriels pourrait permettre d'augmenter les capacités développées. Il est également envisageable de développer un système triphasique liquide/liquide/gaz permettant de les augmenter davantage. Les phénomènes interfaciaux seraient cependant plus complexes et leur visualisation par caméra rapide dans des systèmes transparents pourrait être un avantage conséquent pour leur compréhension.

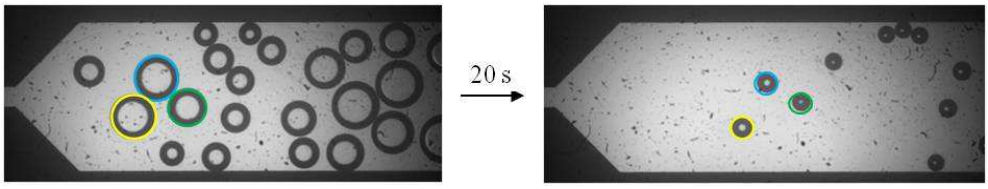


FIGURE 6.18 – Évolution de la taille de bulles de CO_2 dans une solution de SDS 2% (20 $\mu L.min^{-1}$) en 20 s (O. Carrier, non publié)

Bibliographie

A.R. Abate, A. Poitzsch, Y. Hwang, J. Lee, J. Czerwinska et D.A. Weitz : Impact of inlet channel geometry on microfluidic drop formation. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(2):026310, 2009.

A.R. Abate, J. Thiele et D.A. Weitz : One-step formation of multiple emulsions in microfluidics. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 11(2):253–258, 2011.

B.J. Adzima et S.S. Velankar : Pressure drops for droplet flows in microfluidic channels. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(8):1504–1510, 2006.

J.J. Agresti, E. Antipov, A.R. Abate, K. Ahn, A.C. Rowat, J.-C. Baret, M. Marquez, A.M. Klibanov, A.D. Griffiths et D.A. Weitz : Ultrahigh-throughput screening in drop-based microfluidics for directed evolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(9):4004–4009, 2010.

S.L. Anna, N. Bontoux et H.A. Stone : Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3):364–366, 2003.

S.L. Anna et H.C. Mayer : Microscale tipstreaming in a microfluidic flow focusing device. *Physics of Fluids*, 18(12):121512, 2006.

P.E. Arratia, J.P. Gollub et D.J. Durian : Polymer drop breakup in microchannels. *Chaos*, 17(4):041102, 2007.

A. Arzate, O. Réglat et P.A. Tanguy : Determination of in-line process viscosity using static mixers. *Flow Measurement and Instrumentation*, 15(2):77–85, 2004.

J. Atencia et D.J. Beebe : Controlled microfluidic interfaces. *Nature*, 437(7059):648–655, 2005.

J. Aubin, I. Naude, J. Bertrand et C. Xuereb : Blending of Newtonian and shear-thinning fluids in a tank stirred with a helical screw agitator. *Chemical Engineering Research and Design*, 78(8):1105–1114, 2000.

J. Aubin et C. Xuereb : Micromixers. *In* T.R. Dietrich, éditeur : *Microchemical engineering in practice*, chapitre 4, pages 65–86. John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-23956-8.

V. Barbier, M. Tatoulian, H. Li, F. Arefi-Khonsari, A. Ajdari et P. Tabeling : Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization : Application to the formation of double emulsions in microfluidic systems. *Langmuir*, 22(12):5230–5232, 2006a.

V. Barbier, H. Willaime, P. Tabeling et F. Jousse : Producing droplets in parallel microfluidic systems. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 74(4):046306, 2006b.

J.-C. Baret, F. Kleinschmidt, A.E. Harrak et A.D. Griffiths : Kinetic aspects of emulsion stabilization by surfactants : A microfluidic analysis. *Langmuir*, 25(11):6088–6093, 2009.

C.N. Baroud et H. Willaime : Multiphase flows in microfluidics. *Comptes Rendus Physique*, 5(5):547–555, 2004.

A.S. Basu et Y.B. Gianchandani : Virtual microfluidic traps, filters, channels and pumps using marangoni flows. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18 (11):115031, 2008.

H. Bendová, S. Bedřich et I. Machač : Pressure drop excess in flow of viscoelastic liquids through fixed beds of particles. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48:29–37, 2009.

A. Benichou, A. Aserin et N. Garti : Double emulsions stabilized with hybrids of natural polymers for entrapment and slow release of active matters. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108-109:29–41, 2004.

B.P. Binks : Emulsions - recent advances in understanding. *In Modern Aspects of Emulsion Science*, chapitre 1, pages 1–55. The Royal Society of Chemistry, 1998. ISBN 0-85404-439-6.

R.B. Bird, R.C. Armstrong et O. Hassager : *Dynamics of Polymeric Liquids : Fluid mechanics*. John Wiley & Sons, 1987. ISBN 0-471-80245-X.

J. D. Bozeman et C. Dalton : Numerical study of viscous flow in a cavity. *Journal of Computational Physics*, 12:348–363, 1973.

D. Brutin et L. Tadrist : Experimental friction factor of a liquid flow in microtubes. *Physics of Fluids*, 15(3):653–661, 2003.

O. R. Burggraf : Analytical and numerical studies of the structure of steady separated flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 24(1):113–151, 1966.

P.H. Calderbank et M.B. Moo-Young : The predication of power consumption in the agitation of non-Newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 37:26–33, 1959.

J.R. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm et B. Abismail : Ultrasound emulsification - an overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23(1-3):333–349, 2002.

H.N. Chang, H.W. Ryu, D.H. Park, Y.S. Park et J.K. Park : Effect of external laminar channel flow on mass transfer in a cavity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30(10):2137–2149, 1987.

F. Charru : *Instabilités hydrodynamiques*. Savoirs actuels. Série Physique. EDP Sciences, 2007. ISBN 9782868839855.

J. Chatelet : Systèmes optroniques semi-actifs. Application du laser à la granulométrie. *Techniques de l'Ingénieur*, E4410, 1996.

Z. Che, N.-T. Nguyen et T.N. Wong : Hydrodynamically mediated breakup of droplets in microchannels. *Applied Physics Letters*, 98(5):054102, 2011.

J. Choe, J.H. Seo, Y. Kwon et K.H. Song : Lithium-halogen exchange reaction using microreaction technology. *Chemical Engineering Journal*, 135(1):S17–S20, 2008a.

J. Choe, I.-H. Song, J.H. Kim, S.G. Lee, S.M. Lee et K.H. Song : Gas/liquid dispersion in a sequential split micromixer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2):161–165, 2008b.

G.F. Christopher et S.L. Anna : Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(19):R319–R336, 2007.

L.-Y. Chu, A.S. Utada, R.K. Shah, J.-W. Kim et D.A. Weitz : Controllable monodisperse multiple emulsions. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(47):8970–8974, 2007.

B.A. Cicciarelli, T.A. Hatton et K.A. Smith : Dynamic surface tension behavior in a photoresponsive surfactant system. *Langmuir*, 23(9):4753–4764, 2007.

C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger et E. Charlaix : Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces : Intrinsic effects and possible artifacts. *Physical Review Letters*, 94(5):056102, 2005.

V. Cristini, S. Guido, A. Alfani, J. Blawzdziewicz et M. Loewenberg : Drop breakup and fragment size distribution in shear flow. *Journal of Rheology*, 47(5):1283–1298, 2003.

V. Cristini et Y.-C. Tan : Theory and numerical simulation of droplet dynamics in complex flows - a review. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 4(4):257–264, 2004.

T. Cubaud et T.G. Mason : Capillary threads and viscous droplets in square microchannels. *Physics of Fluids*, 20(5):053302, 2008.

T. Cubaud, M. Tatineni, X. Zhong et C.-M. Ho : Bubble dispenser in microfluidic devices. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 72(3): 037302, 2005.

C. Dalmazzone : Génération mécanique des emulsions. *Oil and Gas Science and Technology*, 55(3):281–305, 2000.

M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse et H.A. Stone : Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction. *Journal of Fluid Mechanics*, 595:141–161, 2008.

H. Debas : *Émulsification en systèmes microstructurés*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.

J.A. Deiber et W.R. Schrowalter : Modeling the flow of viscoelastic fluids through porous media. *AIChE Journal*, 27(6):912–920, 1981.

N. Dietrich, S. Poncin, N. Midoux et H.Z. Li : Bubble formation dynamics in various flow-focusing microdevices. *Langmuir*, 24(24):13904–13911, 2008.

B. Dollet, W. Van Hoeve, J.-P. Raven, P. Marmottant et M. Versluis : Role of the channel geometry on the bubble pinch-off in flow-focusing devices. *Physical Review Letters*, 100(3):034504, 2008.

R. Dreyfus, P. Tabeling et H. Willaime : Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels. *Physical Review Letters*, 90(14):144505, 2003.

W. Ehrfeld, V. Hessel et H. Löwe : *Microreactors : new technology for modern chemistry*. Wiley-VCH, 2000. ISBN 3-527-29590-9.

W. Engl, M. Roche, A. Colin, P. Panizza et A. Ajdari : Droplet traffic at a simple junction at low capillary numbers. *Physical Review Letters*, 95(20):208304, 2005.

R.H. Farahi, A. Passian, T.L. Ferrell et T. Thundat : Microfluidic manipulation via Marangoni forces. *Applied Physics Letters*, 85(18):4237–4239, 2004.

T.M. Faure, P. Adrianos, F. Lusseyran et L. Pastur : Visualizations of the flow inside an open cavity at medium range Reynolds numbers. *Experiments in Fluids*, 42 (2):169–184, 2007.

R.P. Feynman : There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1):60–66, 1992.

L. Fradette, H.Z. Li, L. Choplin et P. Tanguy : Gas/liquid dispersions with a SMX static mixer in the laminar regime. *Chemical Engineering Science*, 61(11):3506–3518, 2006.

L. Fradette, P. Tanguy, H. Z. Li et L. Choplin : Liquid/liquid viscous dispersions with a SMX static mixer. *Chemical Engineering Research & Design*, 85(A3):395–405, 2007.

T. Fu, D. Funfschilling, Y. Ma et H.Z. Li : Scaling the formation of slug bubbles in microfluidic flow-focusing devices. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8(4):467–475, 2010.

T. Fu, Y. Ma, D. Funfschilling et H.Z. Li : Bubble formation and breakup mechanism in a microfluidic flow-focusing device. *Chemical Engineering Science*, 64(10):2392–2400, 2009.

M.J. Fuerstman, A. Lai, M.E. Thurlow, S.S. Shevkoplyas, H.A. Stone et G.M. Whitesides : The pressure drop along rectangular microchannels containing bubbles. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 7(11):1479–1489, 2007.

D. Funfschilling, H. Debas, H.-Z. Li et T.G. Mason : Flow-field dynamics during droplet formation by dripping in hydrodynamic-focusing microfluidics. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 80(1):015301, 2009.

P. Garstecki, M.J. Fuerstman, H.A. Stone et G.M. Whitesides : Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - Scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 6(3):437–446, 2006.

P. Garstecki, I. Gitlin, W. Diluzio, G.M. Whitesides, E. Kumacheva et H.A. Stone : Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Applied Physics Letters*, 85(13):2649–2651, 2004.

P. Garstecki, H.A. Stone et G.M. Whitesides : Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries : A route to monodisperse emulsions. *Physical Review Letters*, 94(16):164501, 2005.

N. Garti et A. Aserin : Double emulsions stabilized by macromolecular surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 65:37–69, 1996.

A. Günther et K.F. Jensen : Multiphase microfluidics : From flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 6(12):1487–1503, 2006.

A. Groisman et V. Steinberg : Elastic turbulence in a polymer solution flow. *Nature*, 405(6782):53–55, 2000.

P. Guillot, A. Ajdari, J. Goyon, M. Joanicot et A. Colin : Droplets and jets in microfluidic devices. *Comptes Rendus Chimie*, 12(1-2):247–257, 2009.

P. Guillot et A. Colin : Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 72(6):066301, 2005.

P. Guillot, A. Colin, A.S. Utada et A. Ajdari : Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low Reynolds numbers. *Physical Review Letters*, 99(10):104502, 2007.

P. Guillot, P. Panizza, J.-B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, C.-H. Bruneau et T. Colin : Viscosimeter on a microfluidic chip. *Langmuir*, 22(14):6438–6445, 2006.

S. Gulati, S.J. Muller et D. Liepmann : Direct measurements of viscoelastic flows of DNA in a 2 : 1 abrupt planar micro-contraction. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 155(1-2):51–66, 2008.

A. Gupta et R. Kumar : Effect of geometry on droplet formation in the squeezing regime in a microfluidic T-junction. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8(6):799–812, 2010.

A. Gupta, S.M.S. Murshed et R. Kumar : Droplet formation and stability of flows in a microfluidic T-junction. *Applied Physics Letters*, 94(16):164107, 2009.

É. Guyon, J.-P. Hulin et L. Petit : Instabilités hydrodynamiques. *In Hydrodynamique Physique*, Savoirs actuels, chapitre 10, pages 580–588. EDP Sciences, 2001. ISBN 9782868835024.

R. Haas et F. Durst : Viscoelastic flow of dilute polymer solutions in regularly packed beds. *Rheologica Acta*, 21:566–671, 1982.

J. Hammacher, A. Fuelle, J. Flaemig, J. Saupe, B. Loechel et J. Grimm : Stress engineering and mechanical properties of SU-8-layers for mechanical applications. *Microsystem Technologies Micro- and Nanosystems Information Storage and Processing Systems*, 14(9):1515–1523, 2008.

J. Harting, C. Kunert et J. Hyväluoma : Lattice Boltzmann simulations in microfluidics : Probing the no-slip boundary condition in hydrophobic, rough, and surface nanobubble laden microchannels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8(1):1–10, 2010.

J.P. Hartnett et M. Kostic : Heat transfer to Newtonian and non-Newtonian fluids in rectangular ducts. *Advances in Heat Transfer*, 19(C):247–356, 1989.

D.J.E. Harvie, J.J. Cooper-White et M.R. Davidson : Deformation of a viscoelastic droplet passing through a microfluidic contraction. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 155(1-2):67–79, 2008.

M. Hashimoto, S.S. Shevkoplyas, B. Zasonska, T. Szymborski, P. Garstecki et G.M. Whitesides : Formation of bubbles and droplets in parallel, coupled flow-focusing geometries. *Small*, 4(10):1795–1805, 2008.

V. Haverkamp, W. Ehrfeld, K. Gebauer, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter et C. Wille : The potential of micromixers for contacting of disperse liquid phases. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364(7):617–624, 1999.

P. He, D. Barthès-Biesel et E. Leclerc : Flow of two immiscible liquids with low viscosity in Y shaped microfluidic systems : Effect of geometry. *Microfluidics and Nanofluidics*, 9(2-3):293–301, 2010.

Y. Hennequin, N. Pannacci, C.P. De Torres, G. Tetradis-Meris, S. Chapuliot, E. Bouchaud et P. Tabeling : Synthesizing microcapsules with controlled geometrical and mechanical properties with microfluidic double emulsion technology. *Langmuir*, 25 (14):7857–7861, 2009.

V. Hessel, C. Hofmann, H. Lowe, A. Meudt, S. Scherer, F. Schonfeld et B. Werner : Selectivity gains and energy savings for the industrial phenyl boronic acid process using micromixer/tubular reactors. *Organic Process Research & Development*, 8(3):511–523, 2004.

G. Hetsroni, A. Mosyak, E. Pogrebnyak et L.P. Yarin : Fluid flow in microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(10):1982–1998, 2005.

T.-P. Hou, P.P. Tong et L. De Vargas : On the origin of the hole pressure. *Rheologica Acta*, 16(5):544–547, 1977.

A. Huebner, S. Sharma, M. Srisa-Art, F. Hollfelder, J.B. Edel et A.J. DeMello : Microdroplets : A sea of applications ? *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 8(8):1244–1254, 2008.

S. Inoué et K.R. Spring : *Video microscopy : the fundamentals*. Plenum Press, New-York, 2nd édition, 1997. ISBN 0-306-45531-5.

D. Janasek, J. Franzke et A. Manz : Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems. *Nature*, 442(7101):374–380, 2006.

M.J. Jensen, H.A. Stone et H. Bruus : A numerical study of two-phase Stokes flow in an axisymmetric flow-focusing device. *Physics of Fluids*, 18(7):077103, 2006.

F. Jin et K.J. Stebe : The effects of a diffusion controlled surfactant on a viscous drop injected into a viscous medium. *Physics of Fluids*, 19(11):112103, 2007.

S.M. Joscelyne et G. Trägårdh : Membrane emulsification - a literature review. *Journal Of Membrane Science*, 169(1):107–117, 2000.

H. Karbstein et H. Schubert : Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 34(3):205–211, 1995.

G. Karniadakis et A. Beşkök : *Microflows : Fundamentals and Simulation*. Springer, 2001. ISBN 0-387-95324-8.

H. Kinoshita, S. Kaneda, T. Fujii et M. Oshima : Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving droplet using confocal micro-PIV. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 7(3):338–346, 2007.

T. Koshiba, N. Mori, K. Nakamura et S. Sugiyama : Measurement of pressure loss and observation of the flow field in viscoelastic flow through an undulating channel. *Journal of Rheology*, 44(1):65–78, 2000.

K.-L. Lao, J.-H. Wang et G.-B. Lee : A microfluidic platform for formation of double-emulsion droplets. *Microfluidics and Nanofluidics*, 7(5):709–719, 2009.

E. Lauga et H.A. Stone : Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 489:55–77, 2003.

P. Löb, V. Hessel, A. Hensel et A. Simoncelli : Micromixer based liquid/liquid-dispersion - in the context of consumer good production with focus on surfactant vesicle formation. *Chimica Oggi - Chemistry Today*, 26(1,S):30–32, 2008.

P. Löb, H. Pennemann, V. Hessel et Y. Men : Impact of fluid path geometry and operating parameters on l/l-dispersion in interdigital micromixers. *Chemical Engineering Science*, 61(9):2959–2967, 2006.

C.-Y. Lee, Y.-H. Lin et G.-B. Lee : A droplet-based microfluidic system capable of droplet formation and manipulation. *Microfluidics and Nanofluidics*, 6(5):599–610, 2009a.

W. Lee, L.M. Walker et S.L. Anna : Role of geometry and fluid properties in droplet and thread formation processes in planar flow focusing. *Physics of Fluids*, 21(3):032103, 2009b.

M.J. Lewis et N.J. Heppell : *Continuous thermal processing of foods : pasteurization and UHT sterilization*. Food engineering series. Springer, 2000. ISBN 0834212595.

H.Z. Li, C. Fasol et L. Choplin : Hydrodynamics and heat transfer of rheologically complex fluids in a sulzer SMX static mixer. *Chemical Engineering Science*, 51(10): 1947–1955, 1996.

H.Z. Li, C. Fasol et L. Choplin : Pressure drop of Newtonian and non-Newtonian fluids across a sulzer SMX static mixer. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(8):792–796, 1997.

W. Li, E.W.K. Young, M. Seo, Z. Nie, P. Garstecki, C.A. Simmons et E. Kumacheva : Simultaneous generation of droplets with different dimensions in parallel integrated microfluidic droplet generators. *Soft Matter*, 4(2):258–262, 2008.

R. Lindken, M. Rossi, S. GroSSe et J. Westerweel : Micro-Particle Image Velocimetry (μPIV) : Recent developments, applications, and guidelines. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 9(17):2551–2567, 2009.

D.R. Link, S.I. Anna, D.A. Weitz et H.A. Stone : Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Physical Review Letters*, 92(5):545031–545034, 2004.

H. Liu et Y. Zhang : Droplet formation in a T-shaped microfluidic junction. *Journal of Applied Physics*, 106(3):034906, 2009.

A.S. Lodge : On-line measurement of elasticity and viscosity in flowing polymeric liquids. *Rheologica Acta*, 35(2):110–116, 1996.

D. Malsch, N. Gleichmann, M. Kielpinski, G. Mayer, T. Henkel, D. Mueller, V. Van Steijn, C.R. Kleijn et M.T. Kreutzer : Dynamics of droplet formation at T-shaped nozzles with elastic feed lines. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8(4):497–507, 2010.

A. Manz, N. Graber et H.M. Widmer : Miniaturized total chemical analysis systems : A novel concept for chemical sensing. *Sensors and Actuators : B. Chemical*, 1(1-6):244–248, 1990a.

A. Manz, Y. Miyahara, J. Miura, Y. Watanabe, H. Miyagi et K. Sato : Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology. *Sensors and Actuators : B. Chemical*, 1(1-6):249–255, 1990b.

R.J. Marshall et A.B. Metzner : Flow of viscoelastic fluids through porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(3):393–400, 1967.

P. Mary, V. Studer et P. Tabeling : Microfluidic droplet-based liquid-liquid extraction. *Analytical Chemistry*, 80(8):2680–2687, 2008.

M. B. Mbanjwa, K. J. Land, L. Jewell, E. A. Moss et I. M. A. Gledhill : Experimental observation of capillary instabilities of two-phase flow in a microfluidic T-junction. *In Seventh South African Conference on Computational and Applied Mechanics*, 2010.

J.C. McDonald et G.M. Whitesides : Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Accounts of Chemical Research*, 35(7):491–499, 2002.

C.D. Meinhart, S. Wereley et M. Gray : Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry. *Measurement Science and Technology*, 11(6):809–814, 2000.

A.B. Metzner, R.H. Feehs, H.L. Ramos, R.E. Otto et J.D. Tuthill : Agitation of viscous Newtonian and non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*, 7(1):3–9, 1961.

A.B. Metzner et R.E. Otto : Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*, 3 (1):3–10, 1957.

A.B. Metzner et J.C. Reed : Flow of non-Newtonian fluids - Correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *AIChE Journal*, 1(4):434–440, 1955.

G. Mohiuddin Mala et D. Li : Flow characteristics of water in microtubes. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 20(2):142–148, 1999.

M. Muradoglu et G. Tryggvason : A front-tracking method for computation of interfacial flows with soluble surfactants. *Journal of Computational Physics*, 227(4): 2238–2262, 2008.

P. Nghe, P. Tabeling et A. Ajdari : Flow-induced polymer degradation probed by a high throughput microfluidic set-up. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165 (7-8):313–322, 2010.

N.-M. Nguyen, C. Wang, T.N. Wong, L.N. Low et S.S. Ho : A silicon/glass-based microfluidic device for investigation of Lagrangian velocity fields in microdroplets. *Journal of Physics : Conference Series*, 34:130–135, 2006.

N.-T. Nguyen, S. Lassemono, F.A. Chollet et C. Yang : Interfacial tension measurement with an optofluidic sensor. *IEEE Sensors Journal*, 7(5):692–697, 2007.

N.-T. Nguyen et Z. Wu : Micromixers - a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(2):R1–R16, 2005.

N.-T. Nguyen, Y.-F. Yap et A. Sumargo : Microfluidic rheometer based on hydrodynamic focusing. *Measurement Science and Technology*, 19(8):085405, 2008.

Z. Nie, M. Seo, S. Xu, P.C. Lewis, M. Mok, E. Kumacheva, G.M. Whitesides, P. Garstecki et H.A. Stone : Emulsification in a microfluidic flow-focusing device : Effect of the viscosities of the liquids. *Microfluidics and Nanofluidics*, 5(5):585–594, 2008.

Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P.C. Lewis et E. Kumacheva : Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22):8058–8063, 2005.

T. Nisisako, T. Torii et T. Higuchi : Formation of liquid droplets in a microchannel network for microreactor applications. *In Proceedings of the 19th sensor symposium*, pages 131–134, 2002.

Y. Okubo, T. Maki, F. Nakanishi, T. Hayashi et K. Mae : Precise control of polymer particle properties using droplets in the microchannel. *Chemical Engineering Science*, 65(1):386–391, 2010.

S. Okushima, T. Nisisako, T. Torii et T. Higuchi : Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices. *Langmuir*, 20(23):9905–9908, 2004.

Y. Otsubo et R.K. Prud'homme : Rheology of oil-in-water emulsions. *Rheologica Acta*, 33(1):29–37, 1994.

P. Pakdel et G.H. McKinley : Digital particle imaging velocimetry of viscoelastic fluids. *AIChE Journal*, 43(2):289–302, 1997.

P. Pakdel et G.H. McKinley : Cavity flows of elastic liquids : Purely elastic instabilities. *Physics of Fluids*, 10(5):1058–1070, 1998.

F. Pan et A. Acrivos : Steady flows in rectangular cavities. *Journal of Fluid Mechanics*, 28(4):643–655, 1967.

S. Panic, S. Loebbecke, T. Tuercke, J. Antes et D. BoŽkovic : Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices. *Chemical Engineering Journal*, 101(1-3):409–419, 2004.

L.R. Pastur, F. Lusseyran, T.M. Faure, Y. Fraigneau, R. Pethieu et P. Debesse : Quantifying the nonlinear mode competition in the flow over an open cavity at medium Reynolds number. *Experiments in Fluids*, 44(4):597–608, 2008.

T.W. Patzek et D.B. Silin : Shape factor and hydraulic conductance in noncircular capillaries : I. One-phase creeping flow. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236 (2):295–304, 2001.

K. Pays, J. Giermanska-Kahn, B. Pouligny, J. Bibette et F. Leal-Calderon : Double emulsions : How does release occur ? *Journal of Controlled Release*, 79(1-3):193–205, 2002.

L. Peng, M. Yang, S.-S. Guo, W. Liu et X.-Z. Zhao : The effect of interfacial tension on droplet formation in flow-focusing microfluidic device. *Biomedical Microdevices*, 13 (3):559–564, 2011.

H. Pennemann, S. Hardt, V. Hessel, P. Löb et F. Weise : Micromixer based liquid/liquid dispersion. *Chemical Engineering & Technology*, 28(4):501–508, 2005.

M. Poux et J.P. Canselier : Procédés d'émulsification - Techniques et appareillage. *Techniques de l'Ingénieur*, J2153, 2004.

E.M. Purcell : Life at low Reynolds number. *American Journal of Physics*, 45:3–11, 1977.

D. Quéré : Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Techniques de l'Ingénieur*, J2140, 2003.

D. Rauline, P.A. Tanguy, J.-M. Le Blevec et J. Bousquet : Numerical investigation of the performance of several static mixers. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(3):527–535, 1998.

A. Renken, V. Hessel, P. Loeb, R. Miszczuk, M. Uerdingen et L. Kiwi-Minsker : Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification. *Chemical Engineering and Processing*, 46(9):840–845, 2007.

D.R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux et A. Manz : Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory, and technology. *Analytical Chemistry*, 74(12):2623–2636, 2002.

M. Roché, M. Aytouna, D. Bonn et H. Kellay : Effect of surface tension variations on the pinch-off behavior of small fluid drops in the presence of surfactants. *Physical Review Letters*, 103(26):264501, 2009.

E. Rondeau et J.J. Cooper-White : Biopolymer microparticle and nanoparticle formation within a microfluidic device. *Langmuir*, 24(13):6937–6945, 2008.

M. Saber, J.-M. Commenge et L. Falk : Rapid design of channel multi-scale networks with minimum flow maldistribution. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48(3):723–733, 2009.

L. Sang, Y. Hong et F. Wang : Investigation of viscosity effect on droplet formation in T-shaped microchannels by numerical and analytical methods. *Microfluidics and Nanofluidics*, 6(5):621–635, 2009.

J.G. Santiago, S.T. Wereley, C.D. Meinhart, D.J. Beebe et R.J. Adrian : A particle image velocimetry system for microfluidics. *Experiments in Fluids*, 25(4):316–319, 1998.

R.M. Santos et M. Kawaji : Numerical modeling and experimental investigation of gas-liquid slug formation in a microchannel T-junction. *International Journal of Multiphase Flow*, 36(4):314–323, 2010.

F. Sarrazin, K. Loubière, L. Prat, C. Gourdon, T. Bonometti et J. Magnaudet : Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannel. *AIChE Journal*, 52(12):4061–4070, 2006.

F. Schönfeld, V. Hessel et C. Hofmann : An optimised split-and-recombine micromixer with uniform 'chaotic' mixing. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 4(1):65–69, 2004.

H. Schubert, K. Ax et O. Behrend : Product engineering of dispersed systems. *Trends in Food Science and Technology*, 14(1-2):9–16, 2003.

S. Schultz, G. Wagner, K. Urban et J. Ulrich : High-pressure homogenization as a process for emulsion formation. *Chemical Engineering & Technology*, 27(4):361–368, 2004.

M. Seo, Z. Nie, S. Xu, M. Mok, P.C. Lewis, R. Graham et E. Kumacheva : Continuous microfluidic reactors for polymer particles. *Langmuir*, 21(25):11614–11622, 2005.

C.A. Serra et Z. Chang : Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles. *Chemical Engineering & Technology*, 31(8):1099–1115, 2008.

T. Shang, K.A. Smith et T.A. Hatton : Photoresponsive surfactants exhibiting unusually large, reversible surface tension changes under varying illumination conditions. *Langmuir*, 19(26):10764–10773, 2003.

T. Shang, K.A. Smith et T.A. Hatton : Self-assembly of a nonionic photoresponsive surfactant under varying irradiation conditions : A small-angle neutron scattering and cryo-TEM study. *Langmuir*, 22(4):1436–1442, 2006.

C. Shen et J.M. Floryan : Low reynolds number flow over cavities. *Physics of Fluids*, 28(11):3191–3202, 1985.

J.Y. Shin et N.L. Abbott : Using light to control dynamic surface tensions of aqueous solutions of water soluble surfactants. *Langmuir*, 15(13):4404–4410, 1999.

L. Shui, S. Pennathur, J.C.T. Eijkel et A. Van Den Berg : Multiphase flow in lab on chip devices : A real tool for the future ? *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 8(7):1010–1014, 2008.

D.A. Siginer et M.F. Letelier : Laminar flow of non-linear viscoelastic fluids in straight tubes of arbitrary contour. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(9-10):2188–2202, 2011.

Z. Silber-Li, H. Cui, Y. Tan et P. Tabeling : Flow characteristics of liquid with pressure-dependent viscosities in microtubes. *Acta Mechanica Sinica/Lixue Xuebao*, 22 (1):17–21, 2006.

H. Song, D.L. Chen et R.F. Ismagilov : Reactions in droplets in microfluidic channels. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(44):7336–7356, 2006.

T.M. Squires et S.R. Quake : Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 77(3):977–1026, 2005.

M.L.J. Steegmans, A. Warmerdam, K.G.P.H. Schroen et R.M. Boom : Dynamic interfacial tension measurements with microfluidic Y-junctions. *Langmuir*, 25(17):9751–9758, 2009.

H.A. Stone, A.D. Stroock et A. Ajdari : Engineering flows in small devices : Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 36:381–411, 2004.

Y. Su, G. Chen, Y. Zhao et Q. Yuan : Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by gas agitation in a microchannel. *AIChE Journal*, 55(8):1948–1958, 2009.

S. Sugiura, M. Nakajima, S. Iwamoto et M. Seki : Interfacial tension driven monodispersed droplet formation from microfabricated channel array. *Langmuir*, 17(18):5562–5566, 2001.

S. Sugiura, M. Nakajima, T. Oda, M. Satake et M. Seki : Effect of interfacial tension on the dynamic behavior of droplet formation during microchannel emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(1):178–185, 2004.

V. Symeonidis et B. Caswell : The limiting hole pressure in three dimensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 145(2-3):57–68, 2007.

P. Tabeling : *Introduction à la microfluidique*. Échelles (Paris). Belin, 2003. ISBN 9782701135007.

P. Tabeling : Slip phenomena at liquid-solid interfaces [Phénomènes de glissement à l'interface liquide-solide]. *Comptes Rendus Physique*, 5(5):531–537, 2004.

P. Tabeling : A brief introduction to slippage, droplets and mixing in microfluidic systems. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 9(17):2428–2436, 2009.

T. Tadros : Polymeric surfactants in disperse systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147-48:281–299, 2009.

T.F. Tadros : *Applied surfactants : principles and applications*. Wiley-VCH, 2005. ISBN 9783527306299.

T.F. Tadros, A. Vandamme, B. Levecke, K. Booten et C.V. Stevens : Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108:207–226, 2004.

J. Tan, J.H. Xu, S.W. Li et G.S. Luo : Drop dispenser in a cross-junction microfluidic device : Scaling and mechanism of break-up. *Chemical Engineering Journal*, 136(2-3):306–311, 2008.

Y.-C. Tan, V. Cristini et A.P. Lee : Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 114(1):350–356, 2006.

Y.-C. Tan, J.S. Fisher, A.I. Lee, V. Cristini et A.P. Lee : Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 4(4):292–298, 2004.

Y.-C. Tan et A.P. Lee : Microfluidic separation of satellite droplets as the basis of a monodispersed micron and submicron emulsification system. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 5(10):1178–1183, 2005.

S. Taneda : Visualization of separating Stokes flows. *Journal of the Physical Society of Japan*, 46(6):1935–1942, 1979.

P.A. Tanguy, F. Thibault et E.B. DelaFuente : A new investigation of the Metzner-Otto concept for anchor mixing impellers. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74(2):222–228, 1996.

R.I. Tanner et A.C. Pipkin : Intrinsic errors in pressure-hole measurements. *Journal of Rheology*, 13(4):471–484, 1969.

G.I. Taylor : The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 146(858):501–523, 1934.

S.-Y. Teh, R. Lin, L.-H. Hung et A.P. Lee : Droplet microfluidics. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 8(2):198–220, 2008.

T. Thorsen, R.W. Roberts, F.H. Arnold et S.R. Quake : Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86(18):4163–4166, 2001.

A. Timgren, G. Trägårdh et C. Trägårdh : Application of the PIV technique to measurements around and inside a forming drop in a liquid-liquid system. *Experiments in Fluids*, 44(4):565–575, 2008.

M. Tjahjadi, H.A. Stone et J.M. Ottino : Satellite and subsatellite formation in capillary breakup. *Journal of Fluid Mechanics*, 243:297–317, 1992.

S. Tomotika : On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 150(870):322–337, 1935.

K.A. Triplett, S.M. Ghiaasiaan, S.I. Abdel-Khalik et D.L. Sadowski : Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I : Two-phase flow patterns. *International Journal of Multiphase Flow*, 25(3):377–394, 1999.

M. Tromeur, C. Mahé, N. Schwesinger et J.-F. Tranchant : Micromixers to produce cosmetic emulsions. *International Journal of Cosmetic Science*, 25(1-2):1–4, 2003.

P.B. Umbanhowar, V. Prasad et D.A. Weitz : Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream. *Langmuir*, 16(2):347–351, 2000.

A.S. Utada, E. Lorenceau, D.R. Link, P.D. Kaplan, H.A. Stone et D.A. Weitz : Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 308 (5721):537–541, 2005.

S. Van Der Graaf, T. Nisisako, C.G.P.H. Schroën, R.G.M. Van Der Sman et R.M. Boom : Lattice Boltzmann simulations of droplet formation in a T-shaped microchannel. *Langmuir*, 22(9):4144–4152, 2006.

S. Van Der Graaf, M.L.J. Steegmans, R.G.M. Van Der Sman, C.G.P.H. Schroën et R.M. Boom : Droplet formation in a T-shaped microchannel junction : A model system for membrane emulsification. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 266(1-3):106–116, 2005.

V. Van Steijn, M.T. Kreutzer et C.R. Kleijn : μ-PIV study of the formation of segmented flow in microfluidic T-junctions. *Chemical Engineering Science*, 62(24):7505–7514, 2007.

S.A. Vanapalli, A.G. Banpurkar, D. Van Den Ende, M.H.G. Duits et F. Mugele : Hydrodynamic resistance of single confined moving drops in rectangular microchannels. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 9(7):982–990, 2009.

G. Veser : Experimental and theoretical investigation of H_2 oxidation in a high-temperature catalytic microreactor. *Chemical Engineering Science*, 56(4):1265–1273, 2001.

T. Vilkner, D. Janasek et A. Manz : Micro total analysis systems. Recent developments. *Analytical Chemistry*, 76(12):3373–3386, 2004.

P. Walstra et P.E.A. Smulders : Emulsion formation. *In* B.P. Binks, éditeur : *Modern Aspects of Emulsion Science*, chapitre 2, pages 56–99. The Royal Society of Chemistry, 1998. ISBN 0-85404-439-6.

H. Wang et Y. Wang : Measurement of water flow rate in microchannels based on the microfluidic particle image velocimetry. *Measurement : Journal of the International Measurement Confederation*, 42(1):119–126, 2009.

K. Wang, Y.C. Lu, J.H. Xu et G.S. Luo : Determination of dynamic interfacial tension and its effect on droplet formation in the T-shaped microdispersion process. *Langmuir*, 25(4):2153–2158, 2009.

T. Ward, M. Faivre, M. Abkarian et H.A. Stone : Microfluidic flow focusing : Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping. *Electrophoresis*, 26 (19):3716–3724, 2005.

T. Ward, M. Faivre et H.A. Stone : Drop production and tip-streaming phenomenon in a microfluidic flow-focusing device via an interfacial chemical reaction. *Langmuir*, 26 (12):9233–9239, 2010.

M.W. Weber et R. Shandas : Computational fluid dynamics analysis of microbubble formation in microfluidic flow-focusing devices. *Microfluidics and Nanofluidics*, 3(2): 195–206, 2007.

M.F. Webster : The hole-pressure problem. *Rheologica Acta*, 23(6):582–590, 1984.

B. Werner, V. Hessel et P. Löb : Mixers with microstructured foils for chemical production purposes. *Chemical Engineering & Technology*, 28(4):401–407, 2005.

G.M. Whitesides : The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101):368–373, 2006.

N. Wu, Y. Zhu, P.W. Leech, B.A. Sexton, S. Brown et C. Easton : Effects of surfactants on the formation of microdroplets in the flow focusing microfluidic device. *In Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proceedings of SPIE*, volume 6799, 2008.

R. Xiong, M. Bai et J.N. Chung : Formation of bubbles in a simple co-flowing microchannel. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(5):1002–1011, 2007.

J.H. Xu, S.W. Li, J. Tan, Y.J. Wang et G.S. Luo : Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device. *AIChE Journal*, 52(9):3005–3010, 2006a.

J.H. Xu, G.S. Luo, S.W. Li et G.G. Chen : Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties. *Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology*, 6(1):131–136, 2006b.

Q. Xu, M. Hashimoto, T.T. Dang, T. Hoare, Daniel S. Kohane, G.M. Whitesides, R. Langer et D.G. Anderson : Preparation of monodisperse biodegradable polymer microparticles using a microfluidic flow-focusing device for controlled drug delivery. *SMALL*, 5(13):1575–1581, 2009.

S.-C. Xue, N. Phan-Thien et R.I. Tanner : Numerical study of secondary flows of viscoelastic fluid in straight pipes by an implicit finite-volume method. *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*, 59(2-3):191–213, 1995.

T. Yamamoto : Numerical and experimental analyses of unsteady viscoelastic flow in complex flow field. *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 34(5):283–289, 2006.

T. Yamamoto, M. Ishiyama, M. Nakajima, K. Nakamura et N. Mori : Three-dimensional viscoelastic flows through a rectangular channel with a cavity. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 114(1):13–31, 2003.

X. Zhang : Dynamics of drop formation in viscous flows. *Chemical Engineering Science*, 54(12):1759–1774, 1999.

Annexes

Annexe A

Propriétés des fluides : compléments

A.1 Propriétés des solutions de polyacrylamide

A.1.1 Forces normales

La première différence des contraintes normales a été mesurée pour trois solutions de polyacrylamide. Son évolution en fonction de la vitesse de cisaillement est présentée sur la figure A.1.

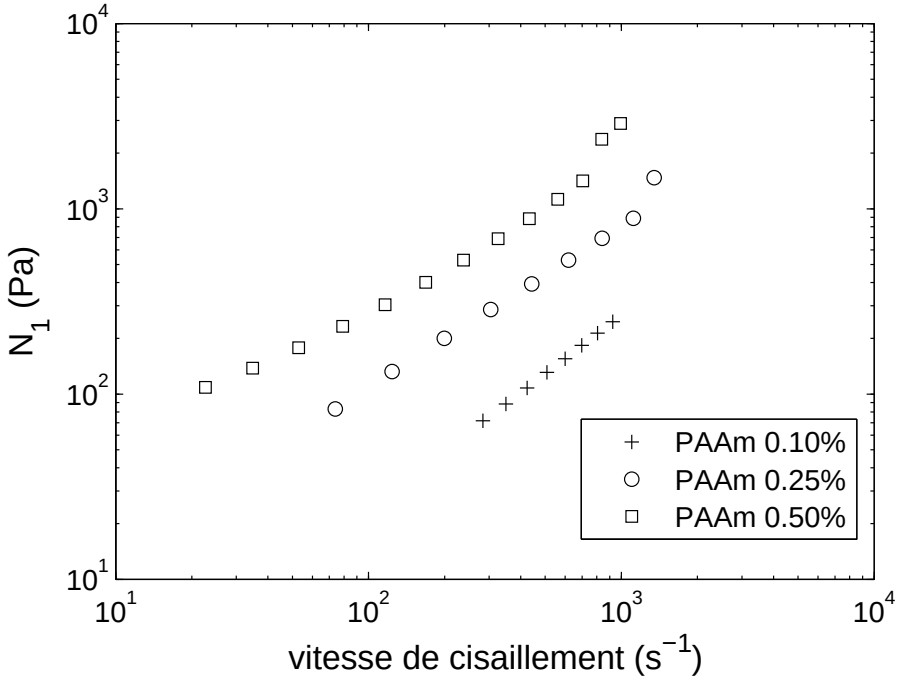


FIGURE A.1 – Évolution de la première différence des contraintes normales pour trois solutions de PAAm

A.1.2 Module élastique

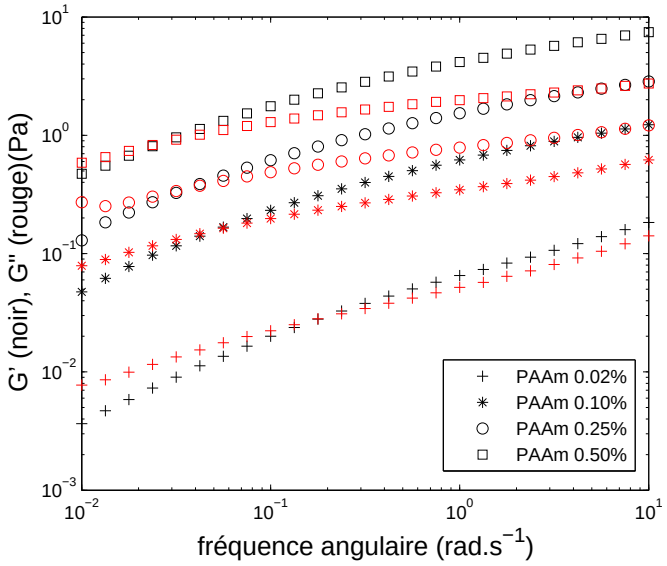


FIGURE A.2 – Modules viscoélastiques des solutions de PAAm pour 10% de contrainte

A.2 Le dodécylsulfate de sodium

A.2.1 Concentration micellaire critique

Le tensioactif hydrosoluble le plus utilisé au cours ces travaux est le dodécylsulfate de sodium, noté SDS. La concentration micellaire critique de 0,2%wt a été déterminée par mesure de la tension superficielle de solutions de SDS à différentes concentration (figure A.3).

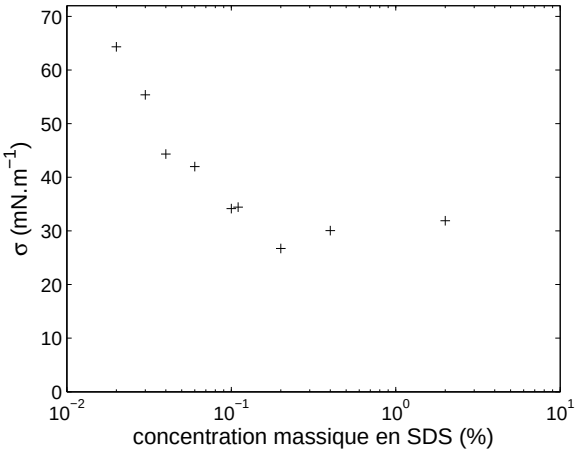


FIGURE A.3 – Évolution de la tension interfaciale de solutions de SDS en fonction de la concentration en SDS

A.2.2 Influence sur les propriétés rhéologiques du PAAm

Les interactions tensioactif/polymère sont très complexes. La concentration en SDS étant 10 fois supérieure à la CMC, il est possible de considérer que c'est encore le cas en présence de PAAm. Mis en solution avec le polyacrylamide, le SDS possède une influence sur la viscosité de ces solutions non-newtoniennes, comme cela a été présenté dans le tableau 2.4 : la concentration élevée en tensioactif provoque par sa force ionique une contraction des chaînes des PAAm sur elles-mêmes d'où une diminution de la viscosité et de l'élasticité (figure A.4) de la solution.

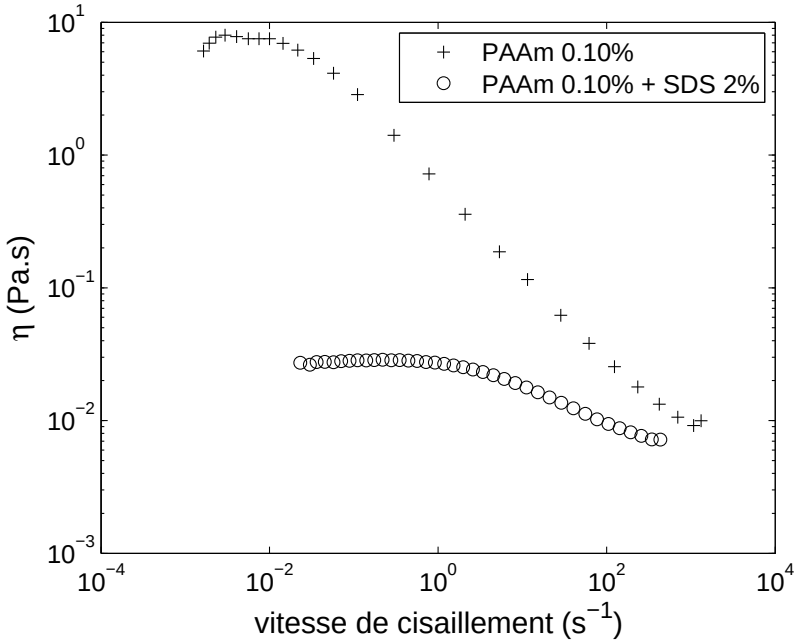


FIGURE A.4 – Influence de la présence de tensioactif sur la courbe d'écoulement du PAAm 0,1%

A.3 Théorie de la diffraction

Des particules traversant un faisceau lumineux diffractent la lumière selon un angle qui dépend de leur taille. Les grosses particules diffractent à petits angles de diffraction alors que les petites particules diffractent sur une gamme d'angles de diffraction plus large : l'angle de diffraction augmente de manière logarithmique lorsque la taille de la particule diminue. De plus, l'intensité lumineuse peut également être corrélée avec la taille de la particule, les grosses particules déviant des quantités de lumière plus importantes que les petites particules. L'interprétation de la relation directe entre l'image de diffraction et la taille des particules permet de déterminer une distribution de tailles.

Deux théories existent (Chatelet (1996)) :

Théorie de Mie Lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde du faisceau diffracté, la théorie de Mie est la plus adaptée. En effet, cette théorie, basée sur les équations de Maxwell, prend en compte le fait que l'onde lumineuse traverse

la particule. Les effets optiques d'absorption lumineuse et de variations d'indices de réfractions entre le milieu dispersé et le milieu continu doivent être considérés.

Approximation de Fraunhofer Cette approximation de la théorie de Mie est valable lorsque la taille des particules est supérieure à la longueur d'onde du faisceau diffracté. Seule l'énergie diffractée est prise en compte.

Les tailles des gouttelettes étant supérieures à la longueur d'onde du faisceau laser diffracté, la théorie de Fraunhofer a été utilisée pour l'ensemble des résultats donnés par la suite.

Cette théorie peut également s'appliquer aux émulsions afin de déterminer la taille des gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue.

Annexe B

Jonctions T : compléments

B.1 Paramètres d'évolution de la longueur d'onde des ondulations

La figure B.1 présente des régressions correspondant à l'équation 5.4 et le tableau B.1 donne les valeurs obtenues pour le paramètre de décroissance τ pour les conditions expérimentales qui ont été étudiées.

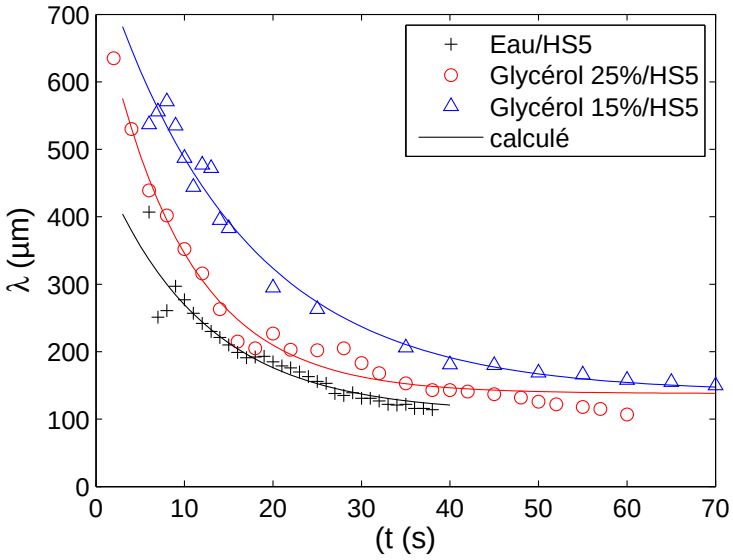


FIGURE B.1 – Décroissance de la longueur d'onde en fonction du temps restant avant la formation des gouttes pour un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $300/5$

Phase continue	Phase dispersée	Q_c/Q_d initial $\mu l.min^{-1}/\mu l.min^{-1}$	Q_c/Q_d final $\mu l.min^{-1}/\mu l.min^{-1}$	λ_0 µm	λ_r µm	τ s
eau	HS5	5/5	300/5	492	109	11,5
eau	HS5	10/10	300/10	1207	130	9,3
eau	HS5	5/10	300/10	1062	225	4,2
eau	HS5	7,5/7,5	300/7,5	951	142	8,9
eau	HS10	5/5	200/5	783	88	22,0
Gly25	HS5	5/5	300/5	740	138	9,4
Gly25	HS5	5/5	200/5	784	151	13,2
Gly25	HS5	5/5	100/5	1100	204	29,4
Gly15	HS5	5/5	300/5	796	140	15,7
Gly15	HS5	5/5	200/5	1162	182	21,6
Gly15	HS5	5/5	100/5	742	189	59,9

TABLE B.1 – Constante de décroissance de la longueur d'onde

Annexe C

Micromélangeurs industriels : compléments

C.1 Hydrodynamique des micromélangeurs

C.1.1 Pertes de charge dans les micromélangeurs industriels

Sur la gamme de débits $[0\,;Q_{max}]$, la perte de charge en régime laminaire peut s'écrire :

$$\Delta P = k_{\Delta P} \times Q \tag{C.1}$$

Avec ΔP la perte de charge en Pa,
Q le débit en $m^3.s^{-1}$

Fluide	Q_{max} ($ml.min^{-1}$)	$k_{\Delta P}$ ($Pa.s.m^{-3}$)
Emkarox 1019	30	$7,74 \times 10^{10}$
Emkarox 1046	4,5	$4,90 \times 10^{11}$
Emkarox 1067	1,2	$2,11 \times 10^{12}$
Emkarox 1082	0,4	$5,59 \times 10^{12}$

Table C.1 – Caterpillar

Fluide	Q_{max} ($ml.min^{-1}$)	$k_{\Delta P}$ ($Pa.s.m^{-3}$)
Glycérol 50%	630	$1,74 \times 10^{10}$
Glycérol 75%	138	$8,46 \times 10^{10}$
Glycérol 95%	35	$6,42 \times 10^{11}$

Table C.2 – StarLaminator

C.1.2 Coefficient de frottement dans le StarLaminator

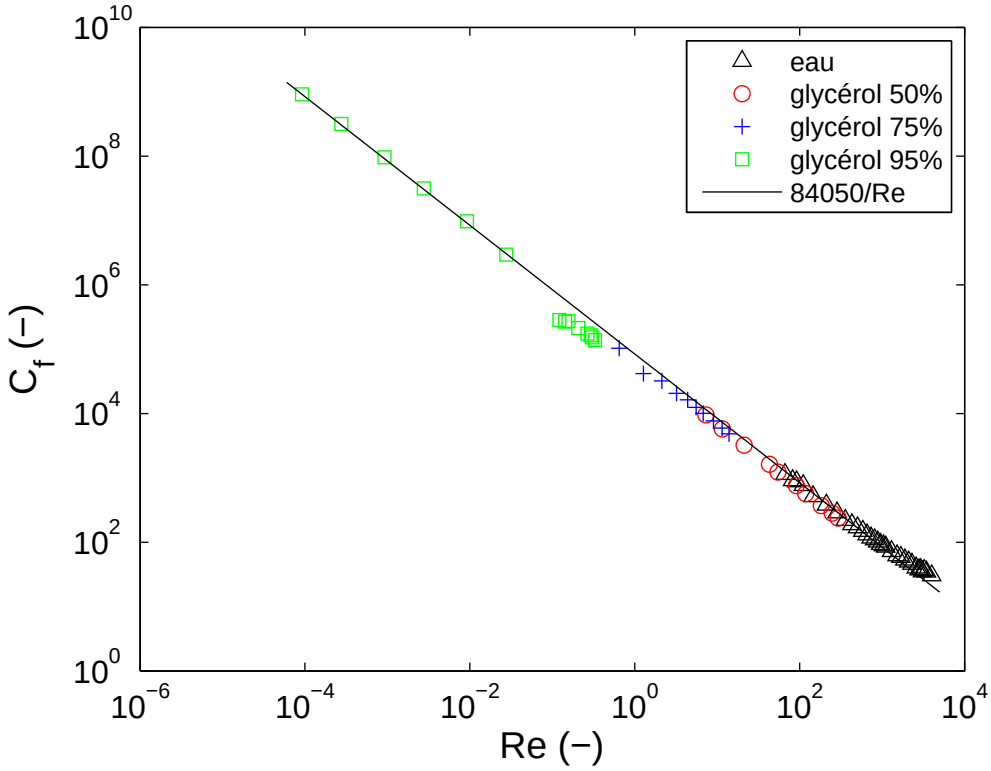
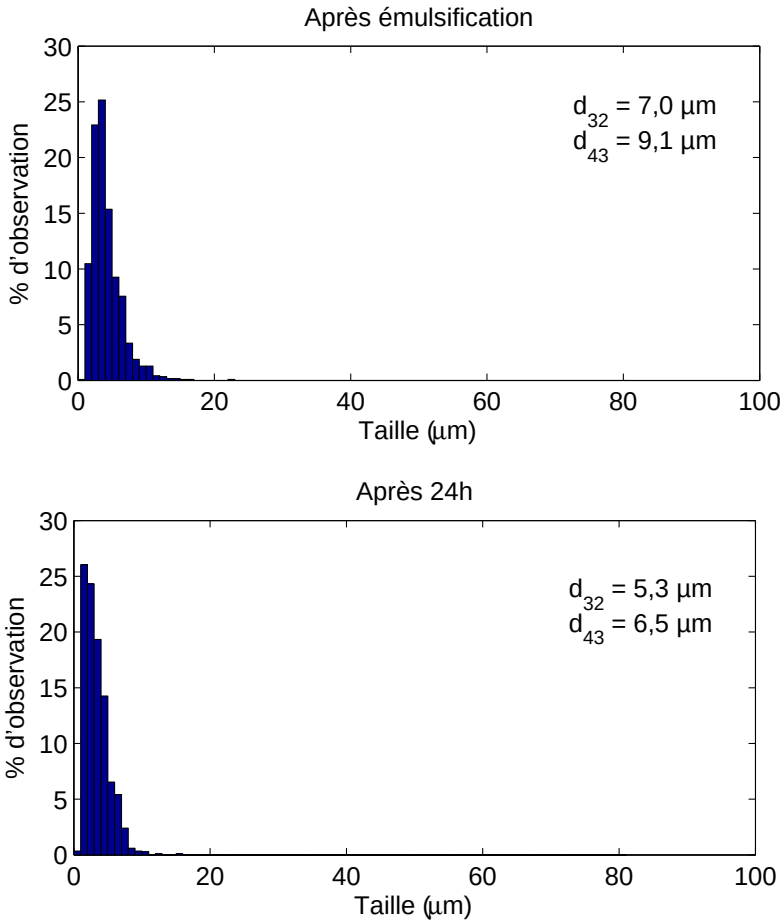


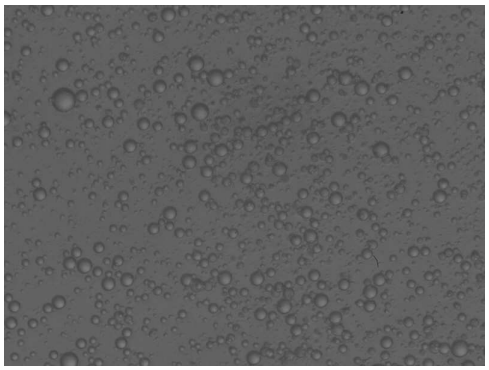
FIGURE C.1 – Évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds lors de l'écoulement de fluides newtoniens dans le StarLaminator

C.2 Émulsification des formulations cosmétiques

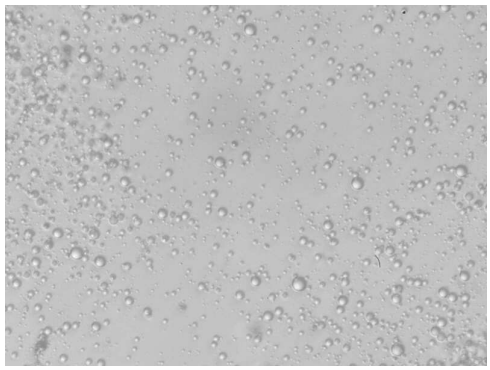
C.2.1 Simplexe cosmétique : taille des gouttelettes



(a) Distribution de taille des gouttelettes

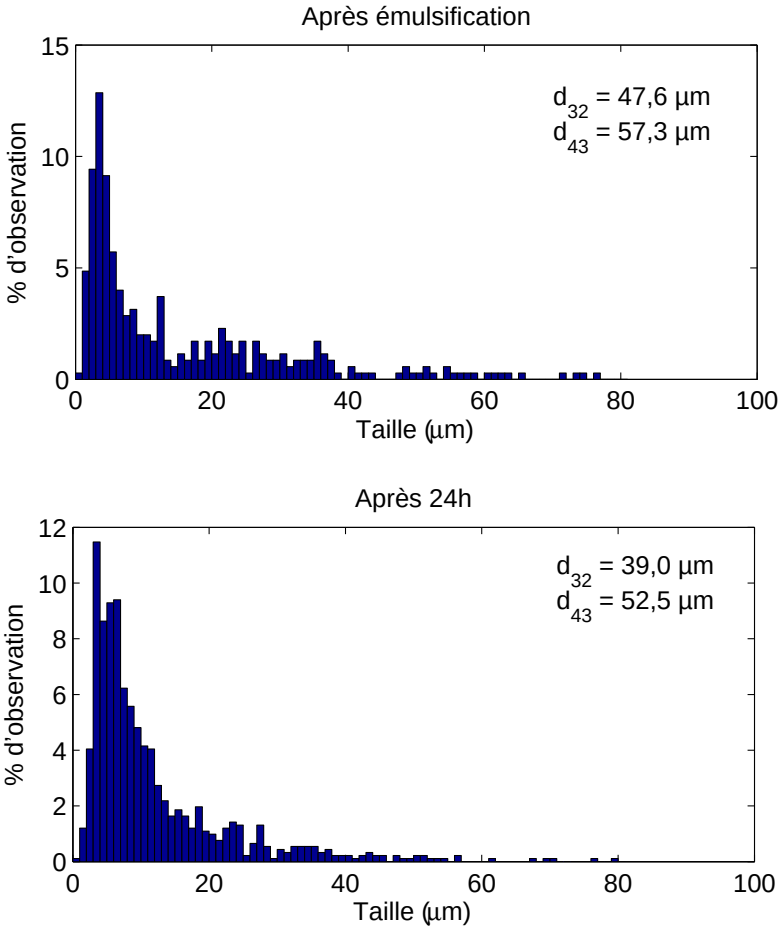


(b) Après émulsification (×40)

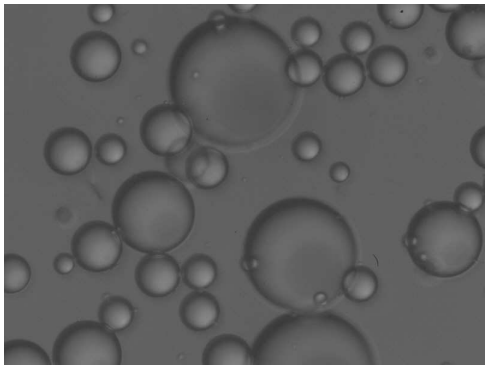


(c) Après 24 heures (×40)

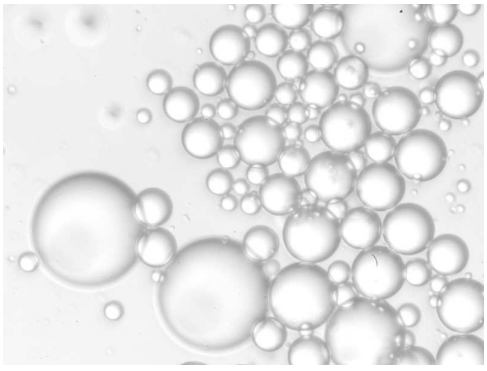
FIGURE C.2 – Émulsion du simplexe cosmétique : essai 1



(a) Distribution de taille des gouttelettes

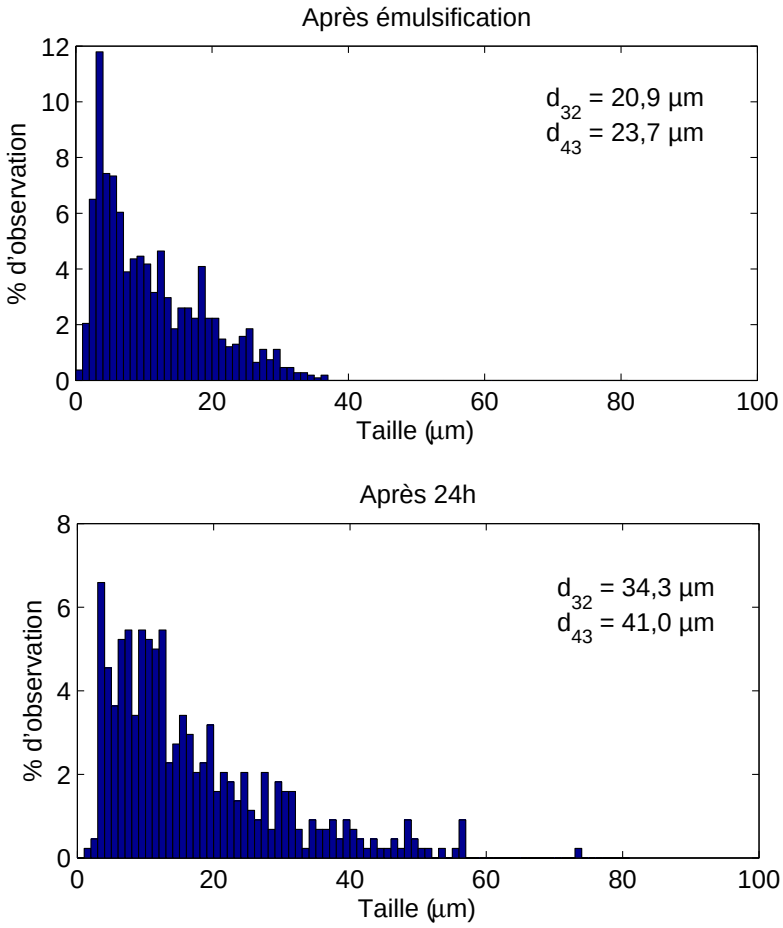


(b) Après émulsification (×40)

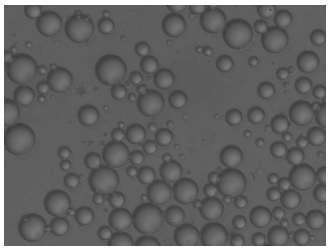


(c) Après 24 heures (×40)

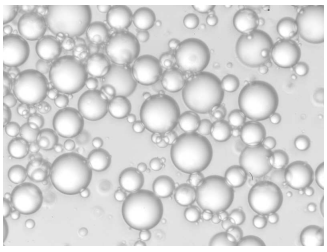
FIGURE C.3 – Émulsion du simplexe cosmétique : essai 3



(a) Distribution de taille des gouttelettes



(b) Après émulsification (×40)



(c) Après 24 heures (×40)

(d) Surnageant après 24 heures (×40)

FIGURE C.4 – Émulsion du simplexe cosmétique : essai 4

C.2.2 Simplexe cosmétique : énergie dissipée dans le StarLaminator

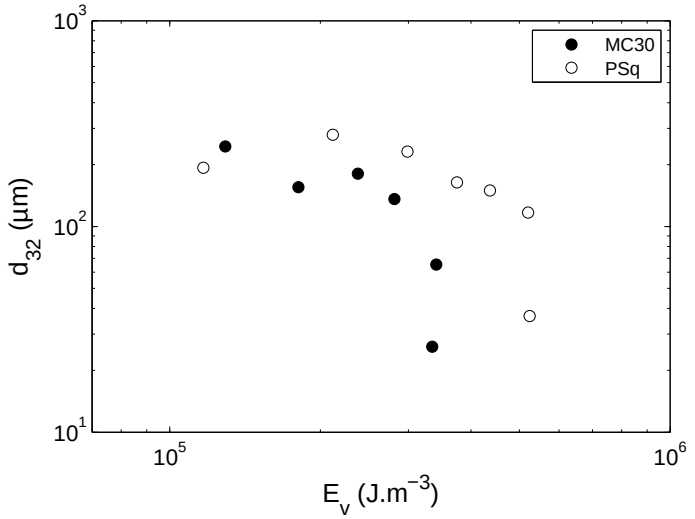


FIGURE C.5 – Évolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite dans le StarLaminator

Table des figures

1.1 Influence de l'inertie, de la gravité et des forces visqueuses par rapport aux forces interfaciales en fonction de l'échelle du système et de la vitesse de la phase dispersée (Günther et Jensen (2006)) 11
1.2 Angle de contact 12
1.3 Influence de la quantité de tensioactif SDS sur l'écoulement de gouttelettes de n-octane dans l'eau en microcanaux (Xu *et al.* (2006a)) 14
1.4 Formation de gouttelettes en microcanaux (Christopher et Anna (2007)) . 16
1.5 Formation d'une bulle (3 $ml.h^{-1}$) dans l'eau (15 $ml.h^{-1}$) en co-écoulement (profondeur du canal : 70 µm ; largeur des entrées : 545 µm) et la simulation CFD de cet écoulement (Xiong *et al.* (2007)) 17
1.6 Formation de gouttelettes en flow-focusing : formation d'une gouttelette satellite (Anna *et al.* (2003)) 19
1.7 Mécanismes de vieillissement des émulsions 22
1.8 Structure des émulsions doubles 25
1.9 Quelques procédés d'émulsification 27
1.10 Emulsions formées dans les micromélangeurs Standard Slit Interdigital Micromixer de 60 µm (images supérieures : multi-canal ; images inférieures : 3 canaux) pour différents débits (en ml/h) eau/n-heptane et pertes de charge (bar) eau/n-heptane (Löb *et al.* (2006)) 29
1.11 Principe de la double émulsification dans deux jonctions T successives (Okushima *et al.* (2004)) 29
1.12 Émulsions triples réalisées dans des systèmes co-écoulements successifs (Chu *et al.* (2007)) 30

2.1 Rayons de courbures sur une interface 32
2.2 Représentation schématique de l'évolution de la tension de surface avec la concentration en tensioactif 33
2.3 Rhéologie : volume élémentaire 34
2.4 Comportements rhéologiques 34
2.5 Courbe d'écoulement d'un fluide rhéofluidifiant 35
2.6 Courbes d'écoulement des solutions de polyacrylamide 39
2.7 Courbes d'écoulement de solutions de CMCmv et CMChv 40
2.8 Jonction flow-focusing 250 µm 46
2.9 Micromélangeur Caterpillar (Source : IMM) 47

2.10 Représentation tridimensionnelle d'un élément de mélange du micromélangeur Caterpillar (Source : IMM) 47
2.11 StarLaminator (Source : IMM) 48
2.12 Montage expérimental d'émulsification en micromélangeurs industriels . . . 48
2.13 Représentation schématique du système de µPIV 49
2.14 µPIV 50
2.15 Photographies en lumière blanche de particules calibrées $d_p = 3,53$ µm, pour un grossissement $M = 20$ et une ouverture numérique $NA = 0,40$ à différentes distances du plan focal (0 µm) 53
2.16 Analyse des images 55

3.1 Représentation schématique du microsystème cavité 59
3.2 Section de la géométrie rectangulaire 60
3.3 Profil de vitesse dans le canal de section droite lors de la circulation d'eau : comparaison des mesures expérimentales ($Re = 2$) et des valeurs calculées (Hartnett et Kostic (1989)) 61
3.4 Profils de vitesse sur une section droite du canal : circulation d'eau distillée à différents débits 61
3.5 Profils de vitesse adimensionnels dans le canal de section droite : circulation d'eau distillée et d'huile minérale à même nombre de Reynolds ($Re = 1$) . . 62
3.6 Champs de vitesse dans la profondeur du canal sur une section droite, écoulement d'eau 62
3.7 Profils de vitesse dans le canal de section droite : écoulements de solutions de PAAm non-newtoniennes 63
3.8 Profils de vitesse dans le canal de section droite : écoulement de PAAm 0,5% 64
3.9 Lignes de courant au niveau de la cavité de 800 µm, pour une circulation d'eau à 200 µL.min^{-1} 65
3.10 Lignes de courant dans le canal de 800 µm à côté de la cavité lors d'un écoulement d'eau 66
3.11 Champs de vitesse dans le canal à côté de la cavité de 800 µm lors d'un écoulement d'eau pour $Re = 18$ 66
3.12 Champs de vitesse dans le canal à côté de la cavité de 800 µm lors de l'écoulement d'huile minérale pour $Re = 1$ 67
3.13 Champs de vitesse dans la cavité de 800 µm pour une circulation d'eau à Re =2 67
3.14 Repère des coordonnées du vortex dans la cavité 68
3.15 Évolution de la position du ventre du vortex dans la cavité en fonction du nombre de Reynolds dans le canal principal pour une circulation d'eau . . 68
3.16 Simulation numérique de lattice Boltzmann d'un écoulement newtonien à côté d'une cavité dans un canal 69
3.17 Lignes de courant au niveau de la cavité de 800 µm, pour une circulation de PAAm 0,25% à 60 µL.min^{-1} 70
3.18 Champs de vitesse dans le canal à côté de la cavité de 800 µm lors d'un écoulement de PAAm 0,1% pour $Re_g = 1$ 70
3.19 Champs de vitesse dans la cavité de 800 µm pour les solutions de polyacrylamide à $Re_g = 1$ 71

3.20 Principe de l'erreur du trou de pression (N : fluide newtonien ; P : polymère) : la circulation de polymère entraîne l'apparition d'une erreur de pression en raison de la présence de contraintes normales (Bird *et al.* (1987)) 73
3.21 Vitesse de cisaillement dans la cavité 800 µm lors de l'écoulement de PAAm 0,5% ($Re_g = 0,1$) 74

4.1 Formation de gouttelettes en géométrie flow-focusing 78
4.2 Diagramme des régimes d'écoulement : eau distillée dans HS5 en présence de Span85 1% (P : bouchons ; D : petites gouttelettes ; T : filaments) . . . 83
4.3 Formation d'une gouttelette d'eau ($Q_d = 5$ µL.min^{-1}) dans HS5 ($Q_c = 50$ µL.min^{-1}) : (a) $t = 0$ s ; (b) $t = 0,124$ s ; (c) $t = 0,172$ s ; (d) $t = 0,194$ s ; (e) $t = 0,208$ s ; (f) $t = 0,22$ s ; (g) $t = 0,224$ s ; (h) $t = 0,226$ s 83
4.4 Avancée de la phase dispersée aqueuse ($Q_d = 1$ µL.min^{-1}) dans HS5 ($Q_c = 100$ µL.min^{-1}) 83
4.5 Diagramme des régimes d'écoulement : solution de PAAm dans HS5 en présence de Span85 1% (J : jets ; T : filaments) 85
4.6 Formation d'une gouttelette de PAAm 0,02% ($Q_d = 1$ µL.min^{-1}) dans HS5 ($Q_c = 100$ µL.min^{-1}) en régime de jet : (a) $t = 0$ s ; (b) $t = 0,132$ s ; (c) $t = 0,148$ s ; (d) $t = 0,158$ s ; (e) $t = 0,18$ s ; (f) $t = 0,5$ s ; (g) $t = 0,598$ s . 86
4.7 Formation d'une myriade de gouttelettes satellites de PAAm 0,02% dans HS5 86
4.8 Filament de PAAm 87
4.9 Régime intermédiaire entre formation de gouttelettes de PAAm / filaments de PAAm, dit de « perles » 87
4.10 Évolution de la fréquence de formation de gouttelettes de PAAm 0,02% dans HS5 en fonction du rapport des débits 87
4.11 Formation de gouttelettes de HS5 dans PAAm 0,01% en présence de SDS 2% en régime de tip-streaming 89
4.12 Diagramme des régimes d'écoulement : HS5 dans PAAm en présence de SDS 2% (P : plug droplet ; D : droplet ; TS : tip-streaming ; T : threading) 90
4.13 Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans l'eau en présence de SDS 2% ($Q_c = 100$ µL.min^{-1} ; $Q_d = 20$ µL.min^{-1}) 92
4.14 Vitesse de cisaillement lors de l'amincissement du cou (étape de la figure 4.13d) 93
4.15 Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans une solution de PAAm 0,1% en présence de SDS 2% ($Q_c = 300$ µL.min^{-1} ; $Q_d = 4$ µL.min^{-1}) 94
4.16 Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes aqueuses dans l'huile : avancée dans l'intersection 96
4.17 Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes d'eau dans l'huile : entrée dans le canal de sortie 97
4.18 Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes de PAAm 0,02% dans l'huile : entrée dans le canal de sortie 98
4.19 Champs de vitesse dans la phase dispersée lors de la formation de gouttelettes d'eau dans l'huile : décroissance du cou avant rupture 98

4.20 Champ de vitesse lors de la formation d'une gouttelette d'eau (1 mL/min) dans l'huile minérale (100 mL/min) 99
4.21 Formation de gouttelettes de HS5 dans une solution de SDS 2% en géométrie flow-focusing FF400 ($Q_c = 100$ µL.min^{-1} et $Q_d = 100$ µL.min^{-1}) . . . 100
4.22 Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de SDS 2% dans le canal FF400 en fonction du débit de la phase dispersée 101
4.23 Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de SDS 2% dans le canal FF400 en fonction du débit de la phase continue 102
4.24 Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans dans une solution de SDS 2% pour différentes tailles de canal de section carrée pour $10^{-2} < Re_d < 10^{-1}$ 102
4.25 Évolution de la taille de gouttelettes principales de HS5 en formation dans des solutions de SDS de différentes concentrations dans la jonction FF400 en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour $Ca_d = 8.10^{-3}$ 104
4.26 Comparaison du volume des gouttelettes principales expérimental et calculé 105
4.27 Comparaison du volume des gouttelettes principales expérimental et calculé pour les petites gouttelettes 106
4.28 Formation de gouttelettes satellites de HS5 ($Q_d = 100$µL.min^{-1}) dans une solution de SDS 2% en géométrie flow-focusing FF400 (2000 images par seconde) pour différents débits 107
4.29 Évolution de la largeur du cou de la gouttelette en fonction du temps restant avant la rupture lors de la formation de gouttelettes de HS5 ($Q_d =$ 75 µL.min^{-1}) dans une solution de SDS 2% ($Q_c = 75$ µL.min^{-1}) dans la jonction FF300 : comparaison pour différentes gouttelettes à différentes fréquences de prise d'images 108
4.30 Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 formées dans une solution de SDS 2% ($Q_c = 800$ µL.min^{-1}) dans le système FF800 109
4.31 Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 en formation dans une solution de SDS 2% dans le système FF400 pour différents rapports de débits Q_c/Q_d (en µL.min^{-1}/µL.min^{-1}) 110
4.32 Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 4$ µL.min^{-1}) en formation dans une solution de SDS 2% dans le système FF400 lors de l'étape 1 de décroissance du cou 111
4.33 Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 formées dans une solution de SDS 2% dans le système FF800 111
4.34 Évolution du diamètre du cou de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 4$ µL.min^{-1}) en formation dans des solutions de SDS dans le système FF400 112
4.35 Comparaison du rayon des gouttelettes satellites expérimental et théorique 114
4.36 Évolution de la taille des gouttelettes satellites de HS5 en formation dans une solution de SDS 2% en fonction du débit de phase dispersée dans le canal de 400 µm 115
4.37 Évolution de la taille des gouttelettes satellites en fonction du nombre capillaire dans la phase continue 116

4.38 Formation de gouttelettes satellites de HS5 (Q_d = 75 µL.min^{-1}, d_{sat} = 32 µm) dans une solution de SDS 2% (Q_c = 75 µL.min^{-1}) en géométrie flow-focusing FF300 (séquence d'images divisées par une image moyenne de l'écoulement) 117
4.39 Formation de gouttelettes satellites de HS5 (Q_d = 75 µL.min^{-1}, d_{sat} = 68 µm) dans une solution de SDS 2% (Q_c = 675 µL.min^{-1}) en géométrie flow-focusing FF300 (séquence d'images divisées par une image moyenne de l'écoulement) 118
4.40 Évolution de la taille de gouttelettes satellites de HS5 en formation dans une solution de SDS 2% pour différentes tailles de canal de section carrée . 119
4.41 Évolution de la taille de gouttelettes principales de HS5 en formation dans des solutions de SDS de différentes concentrations dans la jonction FF400 en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour $Ca_d = 1,7.10^{-3}$ 119
4.42 Évolution du rapport du volume de la gouttelette satellite sur celui de la gouttelette principale de HS5 (Q_d = 20 µL.min^{-1}) en fonction du nombre capillaire dans la phase continue (solution de SDS 2%) dans le système FF400 121
4.43 Évolution de la taille des gouttelettes satellites en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour différents rapports de viscosités des deux phases 122
4.44 Défauts de filaments en FF300 124
4.45 Comparaison de la largeur des filaments expérimentaux et calculés 125
4.46 Évolution de la taille des gouttelettes principales (eau, PAAm 200 ppm et PAAm 1000 ppm) dans HM en fonction du rapport des débits 125
4.47 Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 formées dans une solution de PAAm 1000 ppm + SDS 2% dans le canal FF250 en fonction du débit de la phase dispersée 126
4.48 Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 dans PAAm 0,1%+SDS 2% dans le système FF250 en fonction du rapport des débits . 126
4.49 Formation de gouttelettes satellites multiples de HS5 (Q_d = 1 µL.min^{-1}) dans une solution de PAAm 1000 ppm + SDS 2% (Q_c = 50 µL.min^{-1}) (séquence d'images divisées par une image moyenne de l'écoulement) : (a) : 4,0 ms ; (b) : -2,0 ms ; (c) : -1,5 ms ; (d) : -1,0 ms ; (e) : -0,5 ms ; (f) : 0,0 ms ; (g) : 0,5 ms ; (h) : 1,0 ms ; (i) : 1,5 ms ; (j) : 3,0 ms 127
4.50 Évolution de la taille de la plus grosse gouttelette satellite de HS5 (Q_d = 40 µL.min^{-1}) dans des solutions de PAAm dans le système FF400 en fonction du nombre capillaire dans la phase continue 128
4.51 Formation de gouttelettes satellites multiples 129
4.52 Évolution du volume moyen des gouttelettes satellites de HS5 formées dans des solutions de PAAm + SDS 2% classées par volume décroissant (n ° 1 : gouttelette la plus grosse ; n ° 2 : gouttelette de taille inférieure à celle de la n ° 1 mais de taille supérieure à celle de la n ° 3 ; etc...) 130

5.1 (a) : régime squeezing ; (b)-(c) : régime dripping ; (d) : formation d'un jet (De Menech *et al.* (2008)) 135
5.2 Configuration des entrées et sortie dans la jonction T 136

5.3 Évolution de la taille des gouttelettes principales d'huile de silicone en formation dans l'eau en présence de SDS 2% dans la jonction T300 pour 3 modes d'entrée des 2 phases 137
5.4 Évolution de la taille de gouttelettes satellites de HS5 dans l'eau en fonction du nombre capillaire dans la phase continue pour différentes configurations d'entrées des fluides 138
5.5 Formation de gouttelettes de HS5 ($Q_d = 4$ µL.min^{-1}) dans une solution de SDS 2% ($Q_c = 100$ µL.min^{-1}) dans une jonction T pour différentes configurations d'entrées : étapes précédant la rupture 139
5.6 Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans l'eau en présence de SDS 2% ($Q_c = 100$ µL.min^{-1} ; $Q_d = 10$ µL.min^{-1}) dans la jonction T300 en configuration perpendiculaire 140
5.7 Champs de vitesse dans la phase continue lors de la formation de gouttelettes d'huile de silicone HS5 dans l'eau en présence de SDS 2% ($Q_c = 900$ µL.min^{-1} ; $Q_d = 10$ µL.min^{-1}) dans la jonction T300 en configuration perpendiculaire 141
5.8 Évolution de la taille des gouttelettes principales de HS5 ($Ca_d = 10^{-3}$) en fonction du nombre capillaire dans la phase continue : comparaison jonction T / flow-focusing 142
5.9 Évolution de la taille des gouttelettes satellites de HS5 ($Ca_d = 10^{-3}$) en fonction du nombre capillaire dans la phase continue : comparaison jonction T / flow-focusing 143
5.10 Écoulements instables en jonction T 144
5.11 Diagrammes de régimes d'écoulements dans la jonction T120 d'une phase dispersée HS5 dans une phase continue eau distillée 145
5.12 Régimes d'écoulement dans la jonction T ($Q_d = 5$ µL.min^{-1}) - (a) : Régime stratifié, $Q_c = 5$ µL.min^{-1} ; (b) : Formation de gouttelettes, $Q_c = 300$ µL.min^{-1} ; (c) : Transition de débit de (a) vers (b) 145
5.13 Évolution temporelle du maximum d'amplitude des ondes à trois positions spatiales données pour un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $300/5$ lors d'écoulements d'HS5 dans l'eau 146
5.14 Évolution de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $300/5$ lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau pour trois essais différents 147
5.15 Évolution de l'ondulation au cours du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 7,5/7,5$ à $300/7,5$ lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau - (a) : 10 s ; (b) : 20 s ; (c) : 30 s 148
5.16 Évolution de la longueur d'onde moyenne en fonction du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 10/10$ à $300/10$ lors d'écoulement d'HS5 dans l'eau . . 148
5.17 Évolution de la constante de décroissance en fonction du débit final de phase continue lors d'un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $Q_{cf}/5$ 149
5.18 Amplitude de la surface ondulée 150
5.19 Évolution de l'amplitude des ondes en fonction du temps pour un passage de $Q_c/Q_d = 10/10$ à $300/10$ lors d'écoulements d'HS5 dans l'eau 150
5.20 Comparaison de l'amplitude maximale des ondes calculée et expérimentale 151
5.21 Évolution de l'amplitude des ondes au cours du temps 152

5.22 Évolution de la vitesse de décroissance de l'amplitude en fonction du rapport des viscosités des deux phases 152
5.23 Formation d'ondes : inversion des entrées d'huile et d'eau 153
5.24 Champs de vitesse dans la phase aqueuse circulant pour un rapport Débit d'eau / Débit d'HS5 = 5/5 à 300/5 - Temps après modification du débit (a) : 5,64 s ; (b) : 9,61 s ; (c) : 12,07 s ; (d) : 25,57 s 154

6.1 Perte de charge dans le micromélangeur Caterpillar pour différents fluides newtoniens 160
6.2 Perte de charge dans le micromélangeur StarLaminator pour différents fluides newtoniens (symboles pleins : entrée haute ; symboles vides : entrée basse) 161
6.3 Évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds lors de l'écoulement de fluides newtoniens dans le Caterpillar 162
6.4 Perte de charge dans le micromélangeur Caterpillar pour différents fluides non-newtoniens 163
6.5 Perte de charge dans le micromélangeur StarLaminator pour différents fluides non-newtoniens (symboles pleins : entrée haute ; symboles vides : entrée basse) 164
6.6 Cisaillement dans le micromélangeur Caterpillar pour les trois solutions de PAAm 165
6.7 Évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds généralisé lors de l'écoulement de solutions de PAAm de différentes concentrations dans le Caterpillar 166
6.8 Évolution de la taille des gouttelettes en fonction du débit total traversant les micromélangeurs industriels suivant la phase huileuse, jour J 168
6.9 Vieillissements des émulsions (formule basique à base de MC30) 168
6.10 Viscosité d'émulsions MC30/eau mesurée dans l'heure qui a suivi leur fabrication pour différentes diamètres d_{32} de gouttelettes 169
6.11 Évolution de la taille des gouttelettes au cours du temps en fonction du débit total traversant les micromélangeurs industriels (phase huileuse : MC30) 170
6.12 Influence de la concentration en tensioactif sur l'émulsification dans le Caterpillar 171
6.13 Influence de la concentration en tensioactif sur l'émulsification dans le StarLaminator 172
6.14 Évolution du diamètre moyen des gouttelettes de MC30 en fonction de la tension interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée 173
6.15 Émulsion du simplexe cosmétique : essai 2 175
6.16 Évolution de la taille des gouttelettes en fonction des paramètres d'émulsification avec l'UltraTurrax 177
6.17 Évolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite dans le Caterpillar 178
6.18 Évolution de la taille de bulles de CO_2 dans une solution de SDS 2% (20 $\mu L.min^{-1}$) en 20 s (O. Carrier, non publié) 184

A.1 Évolution de la première différence des contraintes normales pour trois solutions de PAAm 203

A.2 Modules viscoélastiques des solutions de PAAm pour 10% de contrainte . . 204
A.3 Évolution de la tension interfaciale de solutions de SDS en fonction de la concentration en SDS 204
A.4 Influence de la présence de tensioactif sur la courbe d'écoulement du PAAm 0,1% 205

B.1 Décroissance de la longueur d'onde en fonction du temps restant avant la formation des gouttes pour un passage de $Q_c/Q_d = 5/5$ à $300/5$ 207

C.1 Évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds lors de l'écoulement de fluides newtoniens dans le StarLaminator 210
C.2 Émulsion du simplexe cosmétique : essai 1 211
C.3 Émulsion du simplexe cosmétique : essai 3 212
C.4 Émulsion du simplexe cosmétique : essai 4 213
C.5 Évolution de la taille des gouttelettes en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume d'émulsion produite dans le StarLaminator 214

Liste des tableaux

1.1 Nombres adimensionnels 10
1.2 Énergie dissipée dans les systèmes d'émulsification (Schubert *et al.* (2003)) 28

2.1 Propriétés des solutions aqueuses de glycérol 37
2.2 Propriétés des solutions aqueuses d'Emkarox 38
2.3 Propriétés des huiles de silicone (HS) et minérale (HM) 38
2.4 Propriétés des solutions de polyacrylamide 39
2.5 Coefficients des forces normales N_1 pour les solutions de PAAm 40
2.6 Coefficients du modèle de Cross décrivant la viscosité des solutions de carboxyméthylcellulose 40
2.7 Tensioactifs 41
2.8 Tension interfaciale 42
2.9 Propriétés des huiles cosmétiques 43
2.10 Tension interfaciale pour la formule basique (en $\mathrm{mN.m^{-1}}$) 43
2.11 Formulation du simplexe d'émulsion eau dans huile 43
2.12 Diamètres 44
2.13 Microsystèmes en PMMA 45
2.14 Microsystèmes en verre 46
2.15 Profondeur de champ des mesures de µPIV 52

4.1 Influence de la viscosité sur la longueur d'onde des instabilités selon Tomotika (1935) 113

6.1 Coefficient K_p de mélangeurs statiques 160
6.2 Émulsification du simplexe cosmétique 174

B.1 Constante de décroissance de la longueur d'onde 208

C.1 Caterpillar 209
C.2 StarLaminator 209

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur BAROUD Charles, Professeur, Ecole Polytechnique Palaiseau,

Monsieur VIAL Christophe, Professeur, Institut Pascal - Université de Clermont Ferrand.

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

Mademoiselle CARRIER Odile

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"De la formation de gouttelettes à l'émulsification : approche expérimentale à microéchelle"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **" Génie des Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le **27 Août 2012**

Le Président de l'Université de Lorraine,

Pierre MUTZENHARDT

Université de Lorraine
Le Président

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD - CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

De la formation de gouttelettes à l'émulsification : approche expérimentale à microéchelle

Résumé

Ce travail s'est intéressé à l'étude de la formation de gouttelettes en microsystèmes à l'aide d'outils de visualisation tels que des caméras rapides et la microvélocimétrie par image de particules (μPIV).

La taille des gouttelettes principales et satellites formées en jonction flow-focusing est déterminée pour des fluides newtoniens et non-newtoniens. Les mêmes paramètres critiques sont mis en évidence pour ces jonctions flow-focusing et des jonctions T, illustrant l'influence du confinement sur la formation des gouttelettes. L'évolution de la taille des gouttelettes satellites dépend quant à elle d'un nombre capillaire critique. Les champs de vitesses ont été mesurés dans les gouttelettes en formation ainsi qu'autour de ces gouttelettes, de même que les trois étapes de la dynamique de rupture du cou des gouttelettes. Les liens entre cette dynamique, les champs de vitesse et la taille des gouttelettes ont été déterminés.

L'émulsification a également été étudiée dans deux micromélangeurs industriels : le Caterpillar et le StarLaminator, avec des formulations proches de celles cométiques. Les performances énergétiques sont particulièrement prometteuses pour le Caterpillar.

Mots-clés : écoulements diphasiques, microéchelle, émulsification, μPIV

From droplet formation to emulsification : Experimental investigation at microscale

Abstract

This work is focused on droplet formation in microsystems using visualization tools such as high-speed cameras and microparticle image velocimetry (μPIV).

The size of main and satellite droplets formed in flow-focusing junctions was determined for both Newtonian and non-Newtonian fluids. The same critical parameters were highlighted for both flow-focusing and T-junctions, illustrating walls' influence on the droplet formation. The size evolution of satellite droplets depends on a critical capillary number. The flow fields were measured inside and outside the forming droplets, as well as the three steps dynamics for droplet neck rupture. This dynamics was straightforwardly linked to the flow fields and the droplet size.

Emulsification was also investigated in two industrial micromixers, Caterpillar and StarLaminator respectively, with formulations close to cosmetic ones. The energetic performances of the Caterpillar are particularly promising.

Keywords : multiphase flows, microscale, emulsification, μPIV