

Développement de méthodologies pour l'acquisition de diagrammes de phases

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, le design des puces que nous avons utilisées. Nous verrons ensuite les méthodologies microfluidiques que nous avons utilisées pour l'étude des équilibres de phases liquide-vapeur de mélanges binaires modèles dans des conditions de haute pression et de haute température. Les résultats obtenus seront exploités pour déterminer les avantages et les inconvénients des approches utilisées, et pour développer de nouvelles méthodologies.

L'apparition fréquente d'états métastables durant les campagnes expérimentales nous a également permis d'identifier une limitation de la microfluidique pour l'étude des équilibres de phases. Nous discuterons du phénomène de sursaturation pour identifier des pistes en perspective de méthodologies innovantes.

1 Stratégie de design des puces microfluidiques

Le design des puces microfluidiques est réalisé dans le but de répondre à une problématique. Sa conception dépend :

- des contraintes géométriques liées au holder (dimensions extérieures maximum de $1,5\text{ cm} \times 4,5\text{ cm}$),
- du besoin par rapport à l'hydrodynamique de l'écoulement (production de goutte, co-écoulement, etc.),
- des appareils de caractérisation ou d'observation qui seront utilisés,
- de la résistance mécanique nécessaire (pression et température).

Dans le cas de l'étude du comportement de phases, et plus précisément l'étude des équilibres de phases liquide-vapeur, la puce devra présenter un maximum de surface de canal. En effet, la nucléation de bulles se faisant au niveau d'impuretés ou de déséquilibres locaux sur la surface des canaux, produire une puce microfluidique offrant une grande surface de canal augmente les chances de nucléation. Un exemple de design de telles puces est présenté Figure 86. La surface totale S_1 des canaux est d'environ 1 cm^2 . Entre deux canaux consécutifs de $200\text{ }\mu\text{m}$ de largeur, la distance est de $300\text{ }\mu\text{m}$. Cette distance a été choisie de façon à respecter la résistance mécanique des matériaux¹³⁷ (au moins $200\text{ }\mu\text{m}$ est nécessaire) et est suffisante pour permettre à la puce de tenir dans des conditions de haute pression. C'est-à-dire que la surface S_2 de collage entre le silicium et le Pyrex® compense la force $F = P * S_1$ exercée par la pression P dans le microsystème.

Le design de la puce présentée Figure 86 a été conçu pour réaliser un mélange binaire

directement dans la puce avec la sortie 1 ouverte et la sortie 2 fermée. Lorsque l'écoulement est stationnaire, la sortie 1 est fermée et le mélange peut donc remplir les canaux jusqu'à la sortie 2 ouverte. Cette méthode n'a finalement pas été utilisée pour obtenir les résultats présentés dans ce chapitre par souci de simplicité opératoire. Le mélange a été fait dans les lignes en amont du microsystème et injecté dans l'entrée 1. L'entrée 2 et la sortie 1 ont été bouchées.

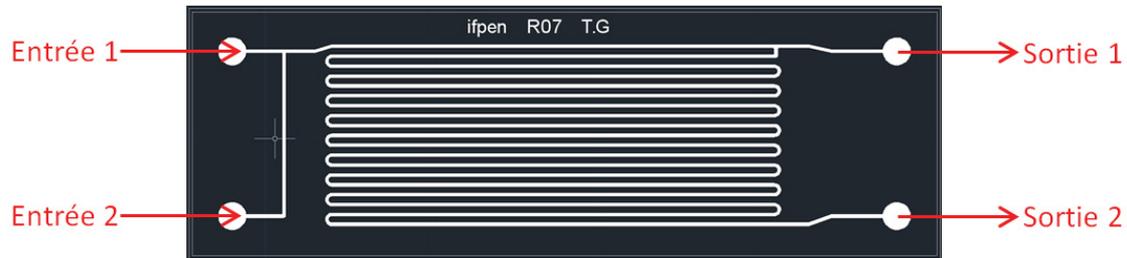


Figure 86 : Schéma d'une puce microfluidique utilisée pour la construction de diagrammes de phases liquide-vapeur. La longueur de la puce est de 4,5 cm.

Avant de travailler sur les équilibres de phases, il est nécessaire de s'assurer que le mélange est homogène sur la zone d'observation. Nous considérons que c'est le cas après un temps t_w mis par une molécule pour diffuser sur la largeur W du canal. Lorsque les expérimentations sur des mélanges sont faites en débit nul dans la puce, il faudra donc attendre ce temps t_w , défini dans le chapitre I, 2.4.3 *Transfert de masse et solubilité* comme :

$$t_w \approx \frac{W^2}{D} \quad (9)$$

avec D le coefficient de diffusion moléculaire. Lorsque les expérimentations sont effectuées sous écoulement dans le microsystème, la zone d'observation doit être choisie assez loin, après une distance d du point de mise en contact des différents fluides, pour s'assurer que le mélange est homogène. Cette distance d est définie comme :

$$d = t_w * u \quad (10)$$

avec u la vitesse du fluide dans le canal.

En conditions HP HT, les données sur les coefficients de diffusion sont pauvres dans la littérature. Dans le but de mesurer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de deux espèces, nous avons développé une puce microfluidique où la mise en contact des fluides se fait à une jonction Y et où le canal est gradué (Figure 87). Cette approche est régulièrement utilisée en microfluidique comme mentionnée dans le chapitre I à pression atmosphérique. A notre connaissance, de telles mesures n'ont pas été effectuées en condition HP HT. On constate que sur les quelques centaines de microns qui suivent la mise en contact des deux fluides, l'interface est nette.

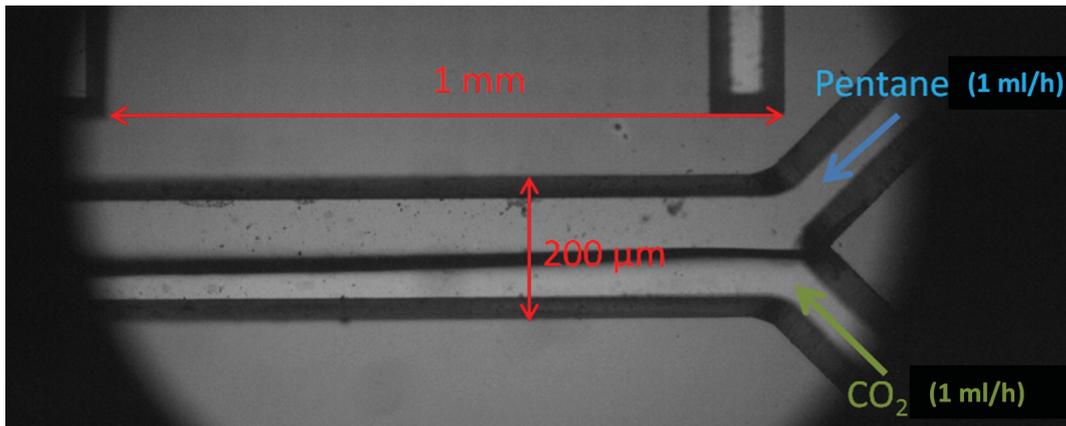
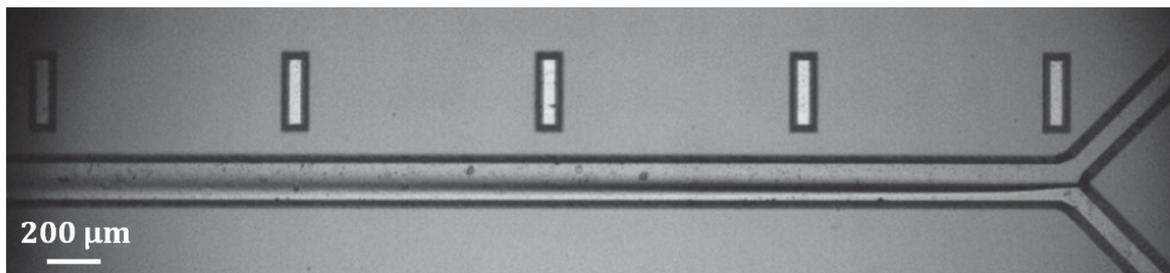


Figure 87 : Image prise au microscope de la jonction Y sous écoulement de CO₂ et de pentane à 75 bar et 26 °C. Les deux espèces débouchent en co-écoulement sur un canal principal. Au début du co-écoulement, l'interface est nette.

Le phénomène de diffusion est visible plus loin dans le canal (Figure 88), où la largeur de la zone d'interdiffusion s'apparente à un cône. Les photos présentées Figure 87 et Figure 88 ont été prises sans utilisation de marqueur. A l'image, la bande d'interdiffusion apparaît plus sombre que les deux phases liquides avant diffusion. Cette différence d'indice nous donne une indication sur la distance d à partir de laquelle nous pouvons considérer le mélange comme homogène.



Elargissement du cône de diffusion

Figure 88 : Image prise au microscope de la jonction Y et du canal qui suit, sous écoulement de CO₂ (1 ml/h) et de pentane (1 ml/h) à 75 bar et 26 °C. Les deux espèces débouchent en co-écoulement sur un canal principal pour pouvoir observer la diffusion. En s'éloignant de la jonction Y, l'interface est de plus en plus floue, illustrant le phénomène d'interdiffusion.

Nous pouvons déterminer cette distance visuellement, afin de remonter au coefficient de diffusion D , en combinant les équations (9) et (10) :

$$D = \frac{W * u}{d_w}$$

En raison des incertitudes sur la détection de la distance d_w (qu'on estime à 50 %), nous considérons le calcul du coefficient de diffusion comme donnant un ordre de grandeur sur sa valeur. Cette ordre de grandeur nous permet de faire des estimations sur les temps de diffusion à différentes valeurs de débit pour que le mélange soit homogène.

Pour le système CO₂ + pentane, nous avons calculé un ordre de grandeur du coefficient de diffusion de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Afin de réduire les incertitudes et de pouvoir calculer une valeur (et non un ordre de grandeur), nous pourrions déterminer de façon systématique et rigoureuse la distance à partir de laquelle le mélange est homogène par traitement d'image à l'aide d'une fonction erreur. Cette méthode est largement utilisée¹⁴⁴ mais nécessite l'ajout d'un marqueur dans une des phases. Cependant, en conditions HP HT, cette solution pourrait poser problème dans le cas de fluides supercritiques, où des phénomènes anti-solvants¹⁴⁵ pourraient entrer en jeu et ainsi faire précipiter le marqueur.

Cette méthode permet toutefois un premier dimensionnement de la puce, même dans le cas de fluides dont les propriétés de diffusion sont peu connues. L'approche permettant la mesure de coefficients de diffusion en pression et température est naturellement une perspective très riche à ce travail.

2 Vérification des méthodologies existantes sur fluides modèles

2.1 Protocole de travail avec du CO₂ liquide

Les campagnes expérimentales qui seront présentées dans ce chapitre impliquent la manipulation du CO₂. Il est donc nécessaire d'avoir un bon contrôle sur son débit car la composition des mélanges étudiés est déterminée par le ratio des débits. Le débit des pompes utilisées étant fixé par la vitesse d'avancée des pistons, si le fluide dans la pompe est à l'état gazeux, cela entraîne des fluctuations de débit dues à la compression et la détente du gaz. Afin d'avoir un meilleur contrôle du débit, l'idéal est de travailler avec un fluide incompressible. C'est pourquoi le CO₂ utilisé sera à l'état liquide dans les pompes (soit dans les conditions de température et pression de 0 °C et 60 bar). Pour ce faire, nous avons mis en place le protocole suivant :

- le corps de pompe est refroidi à 0 °C ;
- la pompe est remplie avec du CO₂ à partir d'une bouteille pressurisée à 40 bar ;
- la bouteille reste ouverte pendant au moins 2 heures, connectée à la pompe pour liquéfier progressivement le CO₂ gazeux (Figure 89) ;
- la pompe est isolée et est réglée en mode pression constante à 60 bar pour liquéfier le reste de CO₂ gazeux ;
- lorsque le débit d'ajustement de la pompe (pour conserver la pression de 60 bar) est nul et reste nul, cela signifie que l'intégralité du CO₂ dans le corps de pompe est à l'état liquide. Cette étape peut nécessiter plusieurs heures.

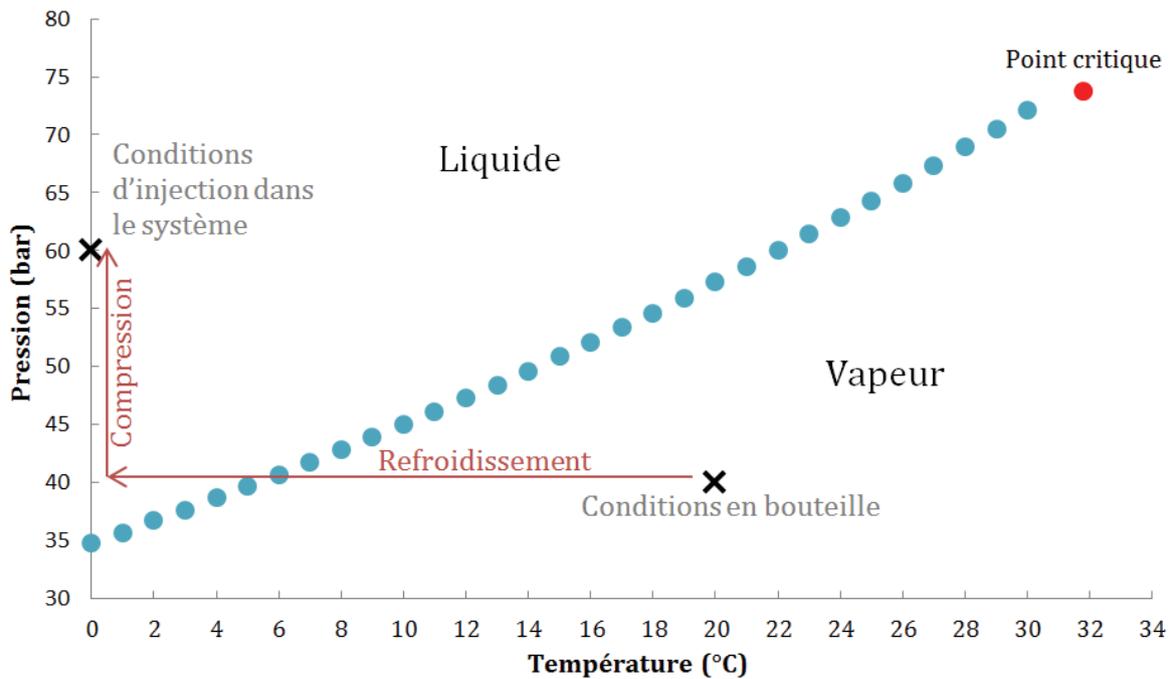


Figure 89 : Diagramme de phases P-T liquide-vapeur du CO₂ (ronds bleus)¹⁴⁶. Le protocole suit les flèches rouges afin de pouvoir travailler avec du CO₂ liquide.

2.2 Etudes préliminaires sur un montage à l'ICMCB

Le travail sur microsystèmes effectué à l'ICMCB avait pour but de me former à la manipulation des équipements sous pression (pompes, connectiques, etc.) ainsi qu'aux précautions à prendre liées à la sécurité, dans le but de pouvoir travailler sur le banc microfluidique HP HT en cours de montage durant cette période.

Le banc microfluidique de l'ICMCB est constitué de deux pompes Teledyne Isco pour fixer les débits, et d'un régulateur de pression à membrane dont la pression est ajustée avec une bouteille d'azote pressurisé (Figure 90). La température du microsystème est régulée par un talon chauffant électrique et les conditions opératoires sont fixées sur chaque élément.

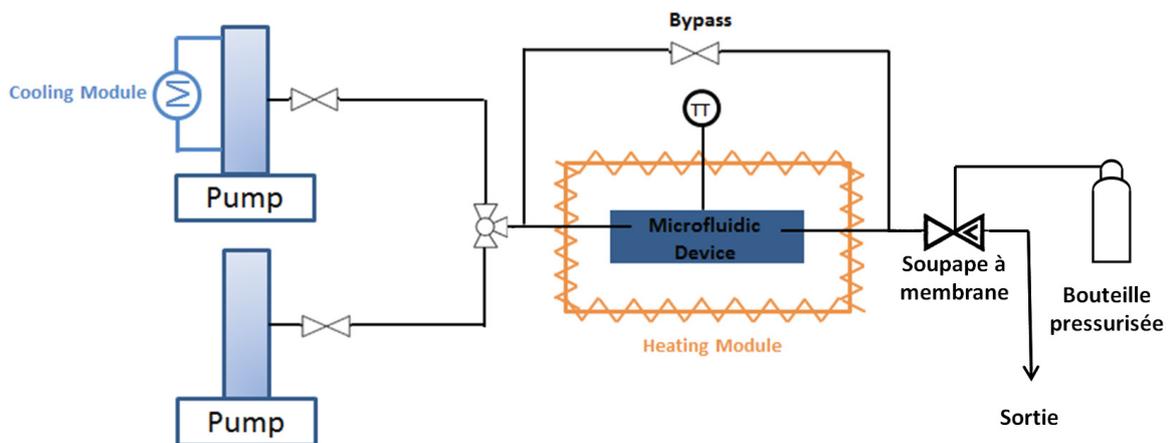


Figure 90 : Schéma du montage microfluidique HP HT à l'ICMCB.

Dans un premier temps, nous avons observé les points de transition liquide-vapeur (points de bulle) du pentane à pression atmosphérique puis sous haute pression. Cette étape ayant seulement pour but l'observation et l'identification de la transition, aucune donnée quant aux paramètres opératoires n'a été retranscrite. Les protocoles utilisés seront détaillés plus loin. Dans un second temps, nous avons observé les points de transition liquide-vapeur du système CO₂ + pentane. Ce système étant un mélange binaire, son diagramme de phase se présente sous la forme d'une enveloppe de phase, comme décrit dans le Chapitre I. Les points de bulles et de rosées ont été détectés avec succès sur des mélanges à concentrations arbitraires. Pour un mélange composé à 80 % molaire de CO₂, les conditions des points de transition ont été retranscrites sur 7 points. Ces points ont été reportés (Figure 91) sur un graphique issu des travaux de Poettmann et Katz¹³⁰ pour comparaison, où les mesures ont été faites sur une cellule PVT. Ces points sont en accord avec les données bibliographiques, ce qui valide l'outil et la méthode utilisés.

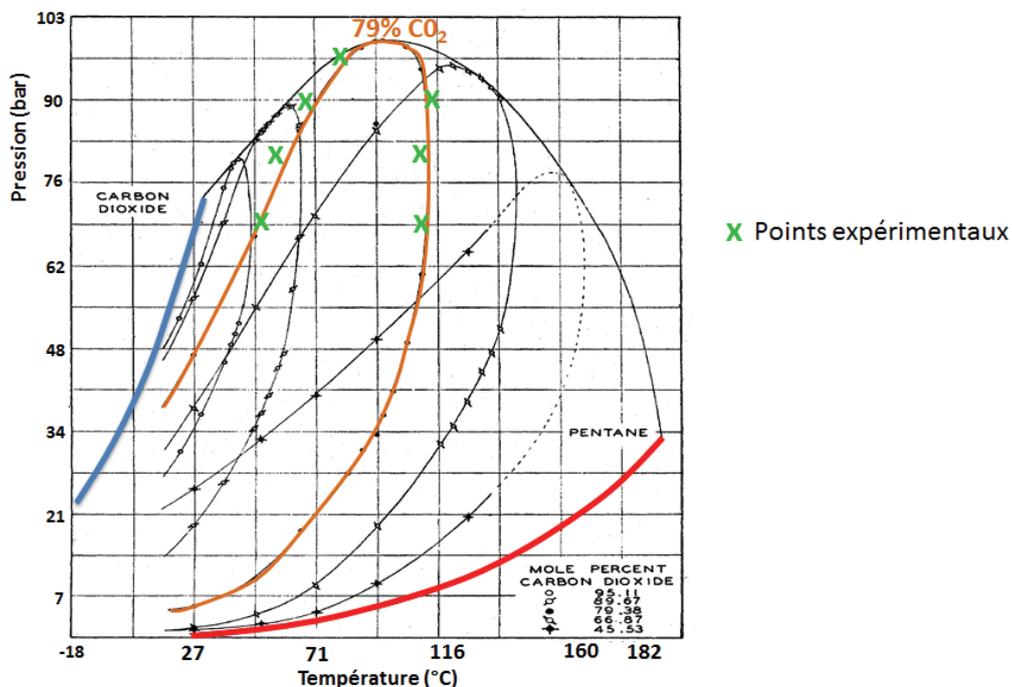


Figure 91 : Graphique représentant les enveloppes de phase du mélange CO₂ + pentane avec un pourcentage molaire en CO₂ de 95 %, 90 %, 79 %, 67 % et 46 %¹³⁰. Les croix vertes correspondent aux points de transition expérimentaux trouvés pour un pourcentage molaire en CO₂ de 80 %.

Le travail effectué à l'ICMCB a permis de maîtriser la méthode de fabrication des microsystèmes silicium-Pyrex® (vue dans le chapitre précédent), de monter un banc opératoire HP HT afin de les intégrer en conditions d'utilisation et de les utiliser en toute sécurité pour la détermination de propriétés thermodynamiques, ici les diagrammes de phases. Ce séjour a donc répondu aux objectifs initialement visés. Les puces microfluidiques seront, tout au long de la thèse, fabriquées à l'ICMCB, et la méthodologie appliquée à l'ICMCB sera développée sur le banc microfluidique à IFPEN. Les premiers résultats obtenus à IFPEN sont décrits ci-après.

2.3 Validation des méthodologies et du banc microfluidique HP HT à IFPEN

Pour rappel, nous avons fait le choix de fabriquer en interne les microsystèmes silicium-Pyrex®, utilisés pour ce travail de thèse, pour des raisons budgétaires, de délai, de contrôle thermique, de qualité et de liberté quant à la géométrie des canaux. Dans un premier temps, le travail effectué sur le banc microfluidique a concerné l'adaptation des puces fabriquées à l'ICMCB sur les holders IFPEN qui ont été conçus pour pouvoir accueillir des microsystèmes verre-verre de la marque « Micronit » ayant une architecture présentant des ports très proches les uns des autres. Une attention toute particulière devra être apportée à la découpe des microsystèmes en raison de la conception optimisée spatialement du système holder + pièce de compression. Lorsque le microsystème est correctement positionné sur le holder, aucune fuite n'a été détectée jusqu'à 100 bar , 350 °C et sous écoulement.

2.3.1 Validation avec le diagramme de phases du pentane

Les capacités du banc ont été vérifiées par la construction du diagramme de phases Pression-Température (P-T) du pentane, jusqu'à 100 °C et 5 bar . Les manipulations pour la détection des points de transition liquide-vapeur ont été réalisées en suivant un protocole similaire à celui décrit dans les travaux de Pinho *et al.*¹³² :

- à pression atmosphérique, by-pass fermé, un microsystème simple en serpentin (Figure 92) présentant une grande longueur de canal (largeur : $200 \mu\text{m}$, profondeur : $30 \mu\text{m}$, longueur : 50 cm) est rempli de pentane liquide avec un débit choisi arbitrairement ;

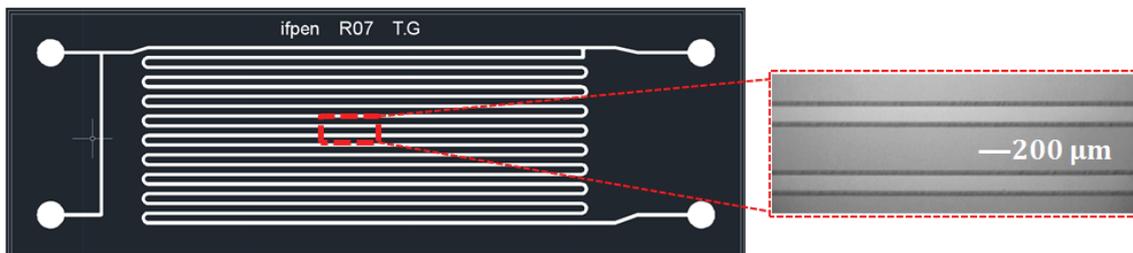


Figure 92 : Plan de la puce microfluidique utilisée avec une photo de la zone d'observation encadré en rouge.

- le débit est ajusté à 1 ml/h et le by-pass est ouvert : le fluide dans le serpentin est considéré sans vitesse ;
- la température est lentement augmentée par pas de 1 °C et de 3 minutes par pas ;
- l'apparition visuelle d'une interface liquide-vapeur marque la transition du pentane de l'état liquide à l'état gazeux (Figure 93) : les conditions de pression et température marquent un point de transition d'état liquide-vapeur sur le diagramme de phases pression-température (P-T).

Le même protocole est réalisé à une pression de 2 bar , puis de 3 , 4 et 5 bar .

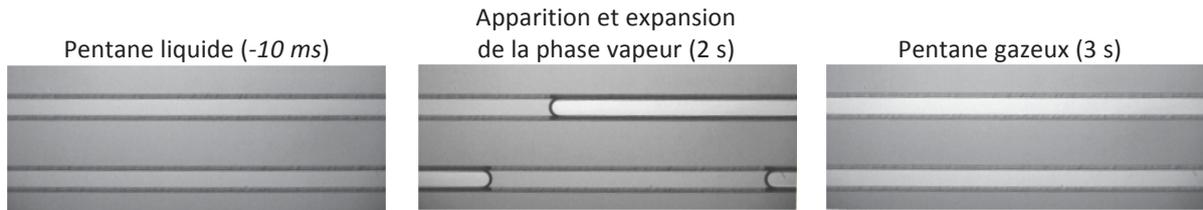


Figure 93 : Images prises au microscope optique du système à 37 °C. Le temps initial (0 s) correspond à l'apparition de la première interface, la première image a été prise 10 ms avant cette apparition. L'augmentation de la température (de 36 à 37 °C) en conditions isobares engendre la transition liquide-vapeur du pentane. Cette transition est marquée par l'apparition d'une interface.

Nous pouvons constater qu'il s'écoule moins de 3 s entre l'apparition de la première interface et la disparition totale de la phase liquide. La rapidité de la transition du volume total de pentane est due au faible volume de pentane présent. En effet, le temps nécessaire à la masse d'un liquide pour transiter de l'état liquide à vapeur est proportionnel à sa masse. Pour le pentane, dont la chaleur latente de vaporisation $L_{l \rightarrow v}$ est de $356 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, la transition du volume total présent dans la puce (environ $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$, correspondant à une masse m de $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$) est d'environ 3 s expérimentalement. Nous pouvons faire une estimation théorique de ce temps t à pression atmosphérique :

$$\begin{aligned}
 t &\propto m * \frac{L_{l \rightarrow v}}{\phi} \\
 \Leftrightarrow t &\sim 1,9 * 10^{-6} * \frac{356000}{0,4} \\
 \Leftrightarrow t &\sim 1,7 \text{ s}
 \end{aligned}$$

avec ϕ le flux de chaleur traversant la puce pour une température fixée à 35 °C. La valeur du flux de chaleur (environ $0,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$) a été calculée à partir de la loi de Fourier décrite dans le chapitre II.

Nous avons donc une estimation du temps qui est de 1,7 s et un temps expérimental d'environ 3 s pour la durée de transition de l'état liquide à l'état vapeur de la totalité de la quantité de pentane présent dans la puce. En considérant les conditions expérimentales qui présentent des pertes de chaleur, nous pouvons dire que les données expérimentales sont en accord avec l'estimation.

Les points de bulle obtenus expérimentalement sont reportés et comparés sur le diagramme de phases P-T présenté Figure 94. Un point moyen par transition est représenté sur le graphique. Lorsqu'un seul point par transition est présenté, c'est un point moyen obtenu sur au moins quatre mesures. Ce sera le cas pour la totalité des résultats présentés.

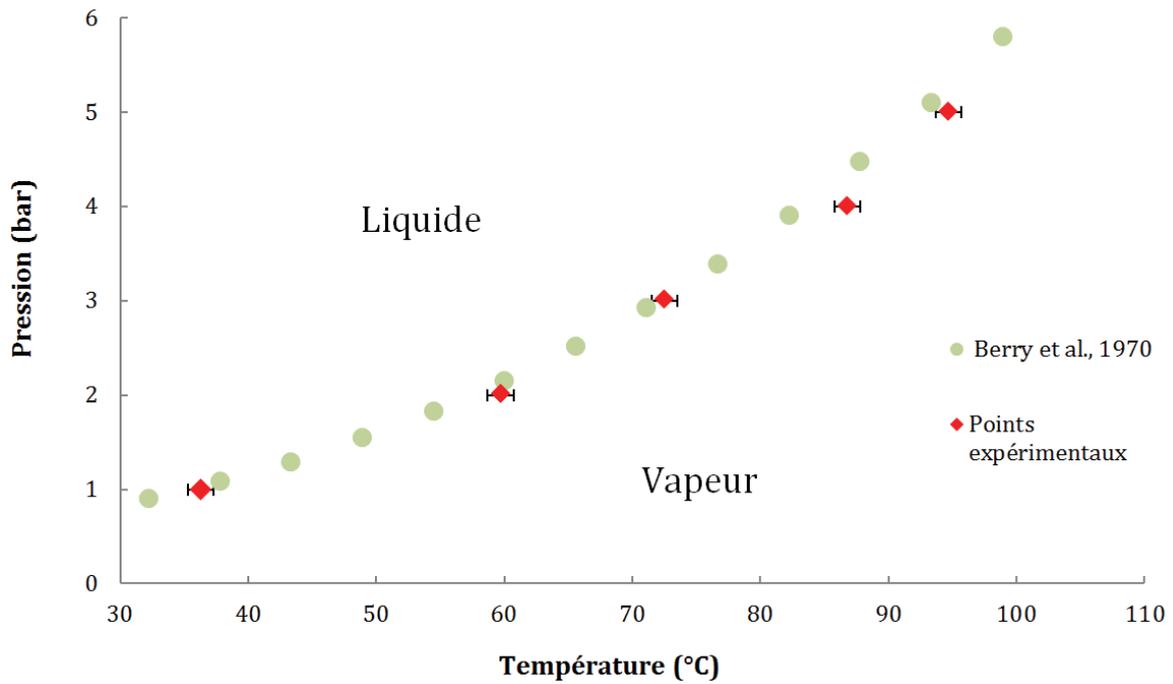


Figure 94 : Diagramme de phase P-T du pentane obtenu (en une journée) en augmentant la température en conditions isobares. Nos points expérimentaux apparaissent en rouge et les points expérimentaux (de comparaison) issus de Berry *et al.*¹⁴⁷ apparaissent en vert.

Graphiquement, nous pouvons constater que les données expérimentales sont en accord avec les données de la littérature. Comme nos résultats expérimentaux n'ont pas été obtenus aux mêmes pressions que ceux de Berry *et al.*¹⁴⁷, nous avons fait une régression polynomiale d'ordre 6 sur le graphique température-pression afin d'avoir une expression de la température en fonction de la pression et de pouvoir interpoler les points de même pression (Figure 95) et de les comparer. Le protocole utilisé impliquant la détermination de la température de transition, nous pouvons donc comparer les températures expérimentales aux températures théoriques (interpolées) de transition.

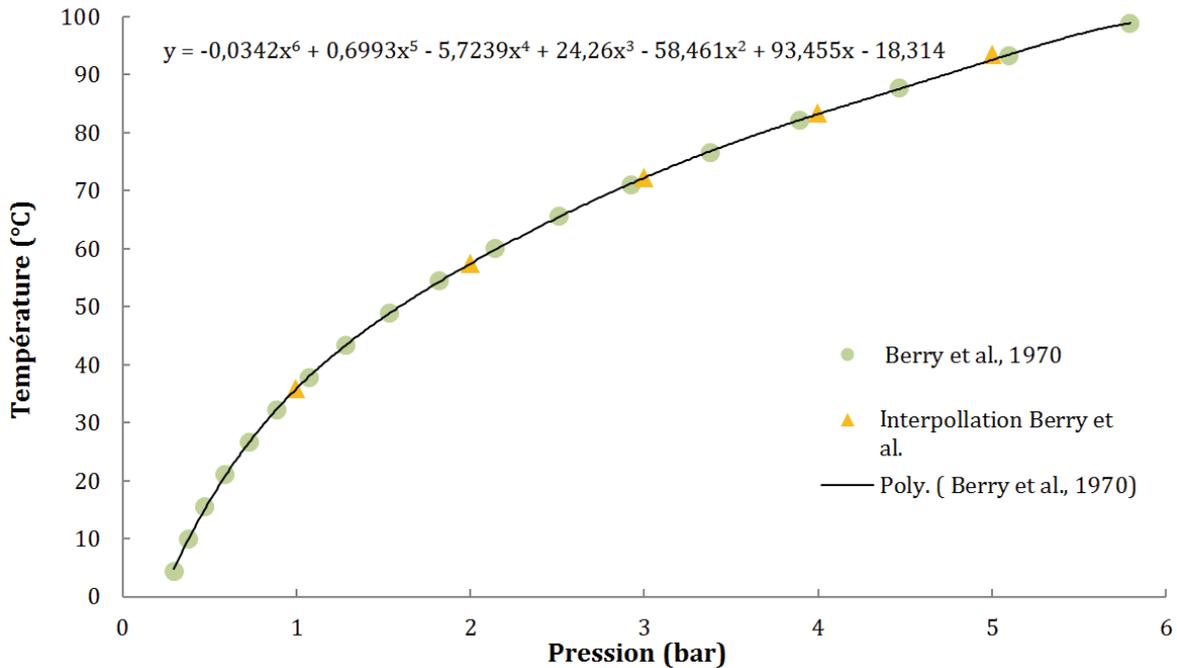


Figure 95 : Interpolation des points expérimentaux obtenus par Berry *et al.* ¹⁴⁷ suivant une régression polynomiale d'ordre 6,

La déviation des points expérimentaux, par rapport aux points de comparaison interpolés, peut être quantifiée par¹⁴⁷ :

- la déviation moyenne, définie par $\frac{\sum_1^N T_{exp} - T_{biblio}}{N}$, qui nous donne une valeur de 1,5 °C,

- la déviation standard $\sqrt{\frac{\sum_1^N (T_{exp} - T_{biblio})^2}{N-1}}$, qui nous donne une valeur de 2,1 °C,

- ou la moyenne des déviations relatives, définie par $\frac{\sum_1^N |T_{exp} - T_{biblio}|}{N \cdot T_{biblio}}$, qui nous donne une valeur de 2,14 %.

Nous avons fait le choix de ne pas prendre la valeur absolue dans le calcul de la déviation moyenne, pour avoir une information sur la position globale de nos points expérimentaux par rapport aux points de comparaison, afin de savoir s'il y a un déviation moyenne positive ou négative sur la température. Dans tous les cas, la déviation calculée étant inférieure à 10 %, nous considérons donc les résultats comme acceptables et en accord avec les points de comparaison. Pour la suite, la moyenne des déviations relatives (qu'on appellera déviation relative) servira de valeur principale pour quantifier les déviations, car étant déjà relative aux mesures.

Le bon fonctionnement du banc, ainsi que la méthodologie de détection des points de bulle, en montée en température isobare, sont donc validés dans ces conditions expérimentales (jusqu'à 5 bar et 100 °C).

La reproduction de cette méthodologie a également permis de tester une nouvelle approche, plus longue mais qui pourrait, par la suite être employée sur des mélanges : la descente en

température isobare. Dans le cas où le point de bulle a déjà été dépassé sur une montée en température, nous diminuons la température (par pas de 1 °C et 3 minutes par pas) et nous détectons l'apparition du premier film liquide, marquant également le point de rosée sur le diagramme de phase P-T (Figure 96).

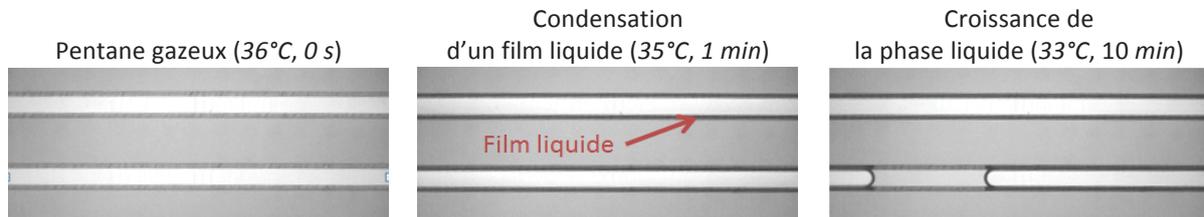


Figure 96 : Images prises au microscope. La diminution de la température (de 36 à 33 °C) en conditions isobares engendre la transition vapeur-liquide du pentane. Cette transition est marquée par l'apparition d'un film liquide sur les bords des canaux

Cette opération prend plus de temps (quelques minutes) car le pentane qui se condense doit « tirer » le pentane resté liquide de part et d'autre de la puce (dans les lignes, non chauffées). Les résultats expérimentaux sont présentés Figure 97 et comparés aux résultats précédents, obtenus par montée en température isobare ainsi qu'aux résultats expérimentaux issus de la littérature¹⁴⁷, obtenus sur cellule PVT.

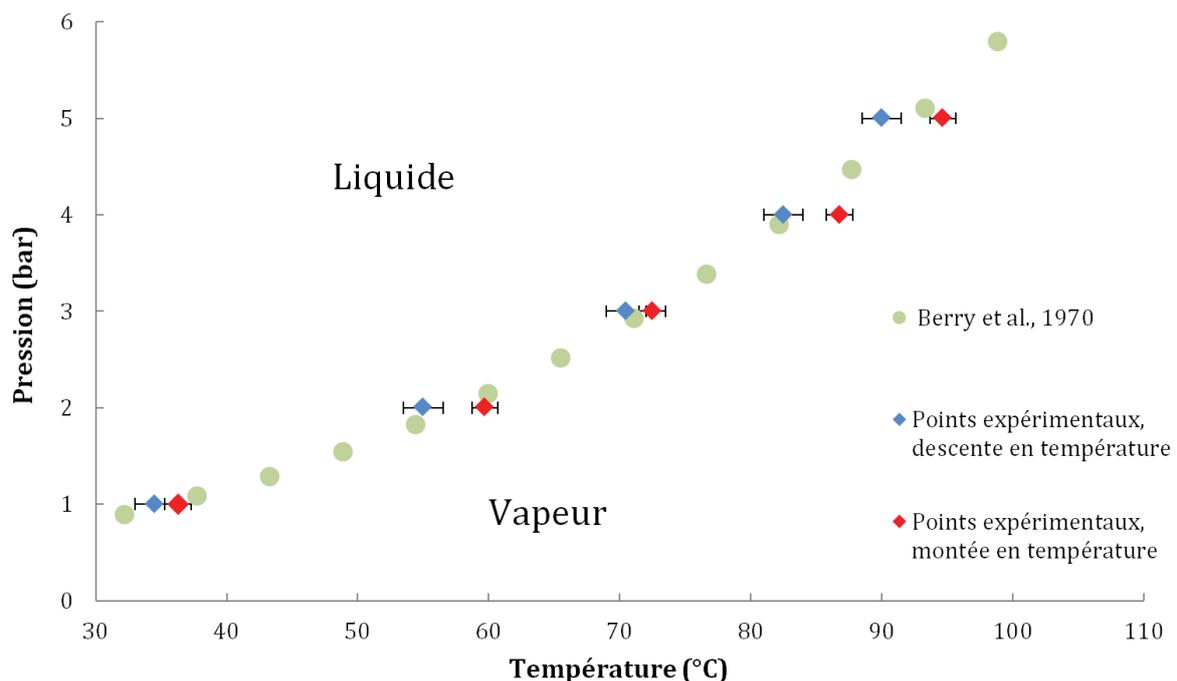


Figure 97 : Diagramme de phase P-T du pentane. Nos points expérimentaux de descente en température isobare apparaissent en bleu.

Nous pouvons constater que les points de transition obtenus par montée en température apparaissent à droite des points de la bibliographie (température de bulle mesurée plus élevée) alors que les points obtenus par descente en température apparaissent à gauche des points de la bibliographie (température de bulle mesurée plus faible). Ces tendances sont cohérentes avec l'approche des deux méthodologies, car dans les deux cas, le point de bulle est dépassé pour être

observé. La méthodologie de descente en température isobare étant plus longue, elle ne sera pas utilisée dans la suite des travaux.

2.3.2 Validation avec un mélange binaire : CO₂ + pentane

2.3.2.1 Protocole

Les capacités du banc étant vérifiées à « faibles » pressions et les méthodologies mises en place sur un corps pur (de montée ou descente en température isobare) étant satisfaisantes, nous avons continué sur un nouveau système modèle, permettant de couvrir la plage de pression des conditions opératoires permises par les limites de sécurité (jusqu'à 100 bar). Le nouveau système fluide est un mélange binaire CO₂ + pentane dont la composition (79 % molaire en CO₂) a été choisie pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec des données issues de la littérature. La même méthodologie de chauffe isobare que précédemment est appliquée :

- les lignes sont saturées au pentane à l'état liquide à pression atmosphérique ;
- une pression de 60 bar est appliquée par le BPR ;
- le by-pass est fermé et le mélange CO₂ + pentane (avec 79 % molaire de CO₂) à l'état liquide est injecté dans la puce. Pour ce faire, la pompe de pentane est en débit constant à 0,75 ml/h et celle de CO₂ à 1,15 ml/h (débit total choisi arbitrairement, mais de façon à rester sous une pression de 100 bar en entrée de puce) ;
- le by-pass est ouvert, la pompe de CO₂ est isolée (pour éviter le changement d'état du CO₂ liquide à gazeux dans la ligne de CO₂ et dans la pompe au moment du changement de pression) ;
- la pression est baissée à 50 bar via le BPR, et la température augmentée (1 °C par pas de 3 minutes) à pression constante (Figure 98) ;

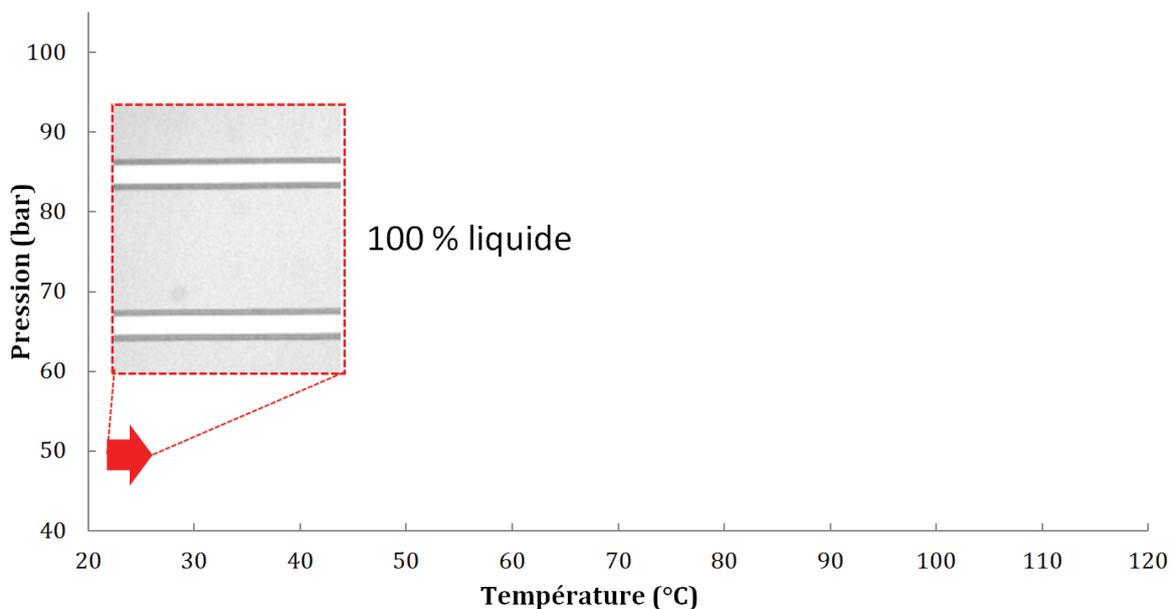


Figure 98 : La température de la puce, chargée du mélange CO₂ + pentane à l'état liquide à 50 bar, est augmentée par pas de 1 °C et 3 minutes.

- les conditions correspondant à l'apparition de la première bulle marquent un point de transition (ici un point de bulle) sur le diagramme de phase P-T du mélange (Figure 99) ;

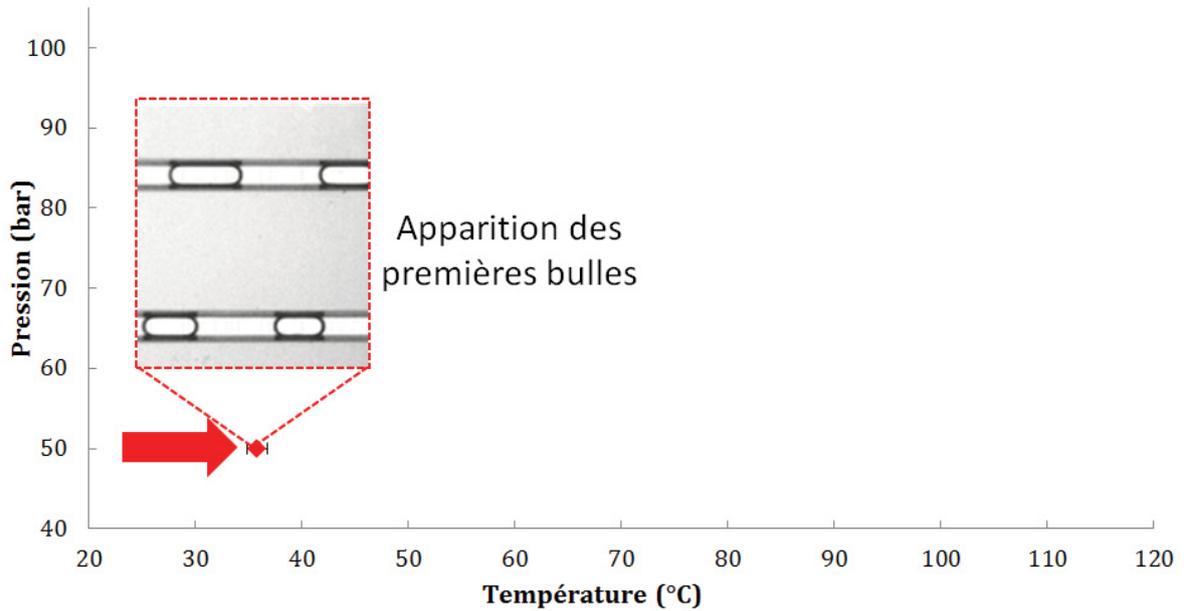


Figure 99 : L'apparition des premières bulles marquent le point de bulle.

- la rampe de température est maintenue, les bulles sont en expansion (Figure 100) ;

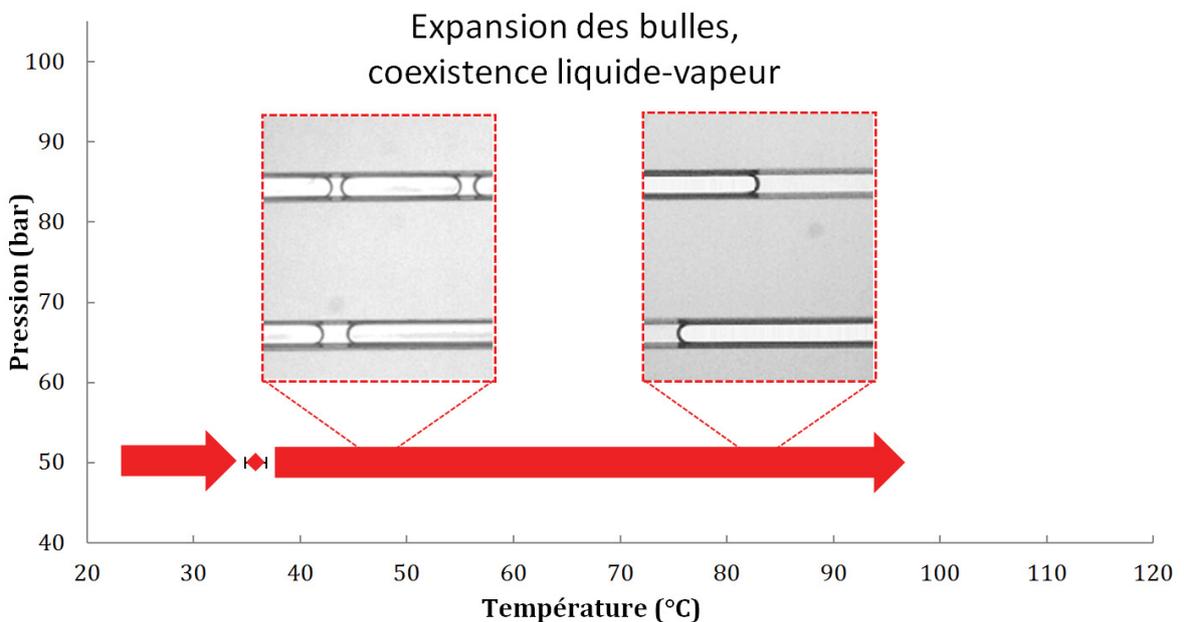


Figure 100 : Au fur et à mesure que la température augmente, les bulles grossissent, toujours en coexistence avec une phase liquide.

- la rampe de température est maintenue, jusqu'à la disparition du dernier film liquide, marquant un second point de transition, ici le point de rosée (Figure 101) ;

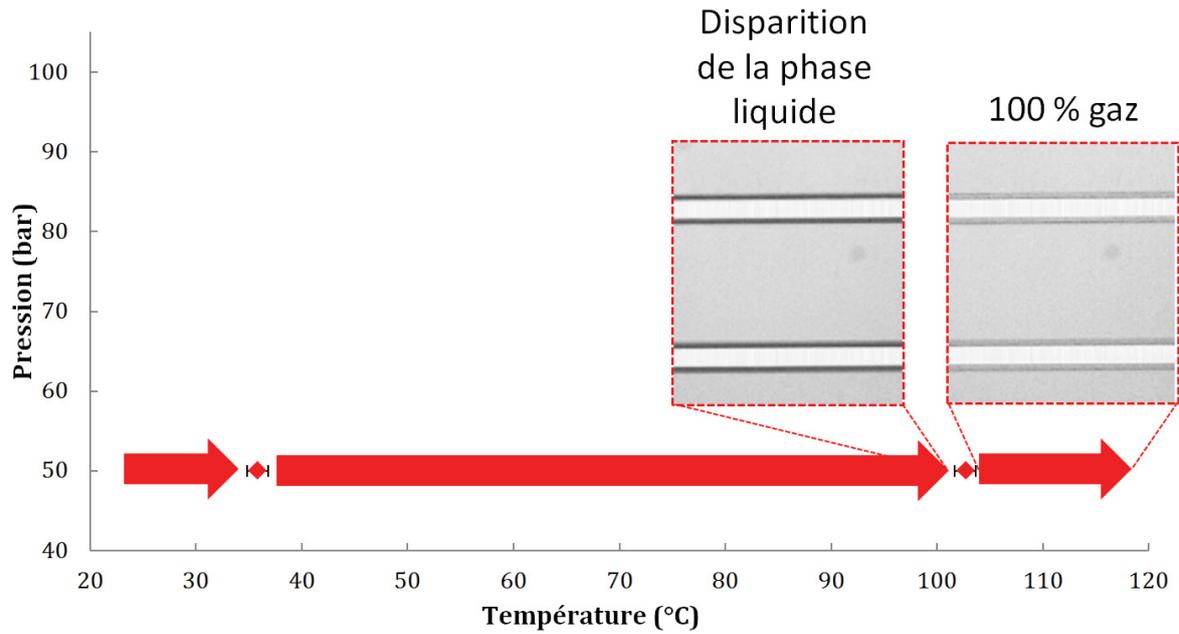


Figure 101 : La disparition du film liquide restant sur le bord des canaux marque le point de rosée, le mélange est 100 % gazeux.

- une fois que le point de rosée a été détecté, la température est baissée jusqu'à une température inférieure d'environ 10 °C du point de bulle détecté et la pression est augmentée à 60 bar via le BPR ;
- le by-pass est fermé, le mélange de même composition est injecté en phase liquide dans la puce ;
- le by-pass est ouvert et le protocole répété. Lorsque graphiquement, l'enveloppe de phases commence à se refermer, le palier de pression choisi est plus faible (ici 5 bar puis 3 bar). Lorsqu'il n'y a plus de transition lors de la montée en température, l'opération est terminée (Figure 102) ;

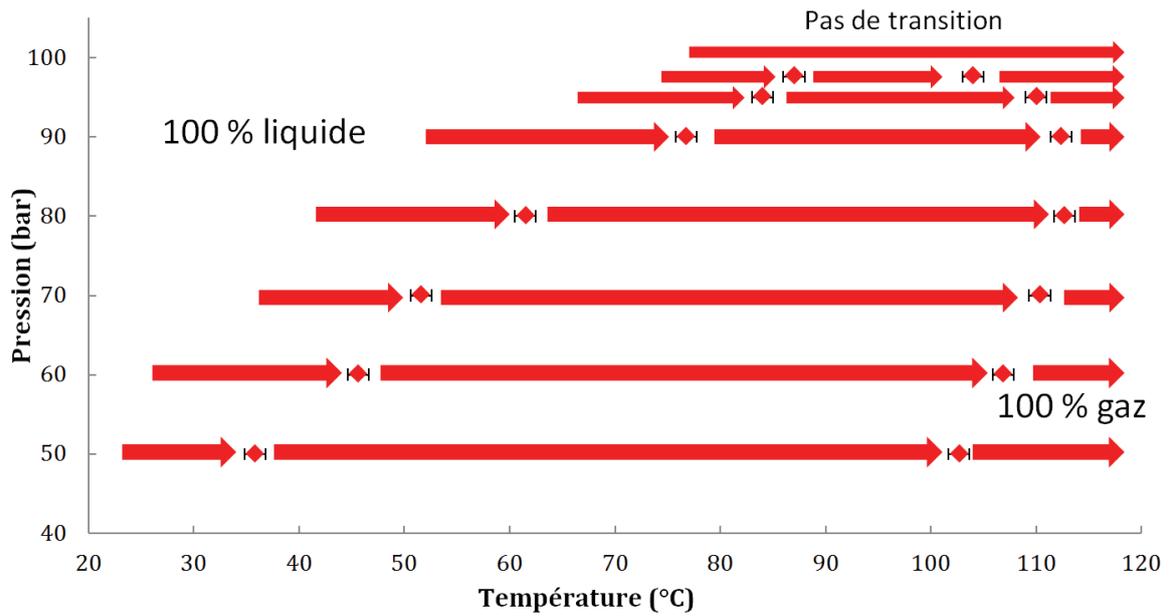


Figure 102 : Graphique représentant les différents paliers de pression pour construire le diagramme de phases du mélange CO₂ + pentane avec 79 % molaire de CO₂.

2.3.2.2 Système CO₂ + pentane à 79 % molaire de CO₂

Les résultats expérimentaux pour le mélange CO₂ + pentane avec 79 % molaire de CO₂ sont présentés Figure 103 avec des valeurs issues de modèles (SRK et P-R fournis par le département Thermodynamique et Modélisation Moléculaire R175 d'IFPEN) ainsi que des données expérimentales issues de la littérature^{130,148}. La valeur du paramètre d'interaction binaire $k_{ij} = 0,13$ entre les deux espèces a été choisi d'après la littérature¹⁴⁹. Ce coefficient apparait dans le paramètre $a(T)$ discuté dans la section 1.1 *Les équilibres et les diagrammes de phases* du chapitre I. Nous rappelons que les incertitudes sont de 0,1 bar sur la pression et de 1 °C sur la température pour le point de bulle et de 1,5 °C pour le point de rosée.

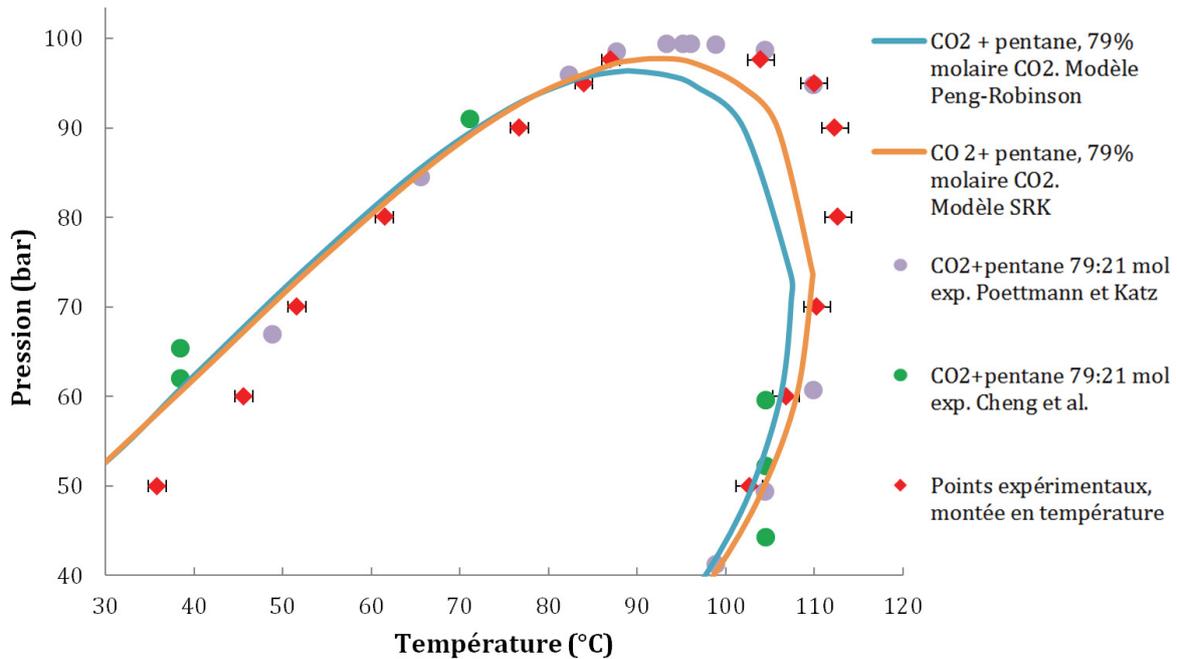


Figure 103 : Diagramme de phases P-T du mélange CO₂ + Pentane, 79 % molaire CO₂. Les lignes pleines sont issues de modèles (Peng-Robinson et SRK), les ronds sont des données issues de résultats expérimentaux rencontrés dans la littérature^{130,148} et les losanges rouges sont nos points expérimentaux obtenus (en deux jours) par montée en température isobare.

Graphiquement, nous pouvons d'abord constater que nos points expérimentaux suivent le profil des modèles et des points expérimentaux issus de la bibliographie. Les écarts des modèles entre eux sont expliqués par les paramètres choisis et les écarts avec les résultats expérimentaux sont expliqués par les incertitudes expérimentales.

Les modèles étant définis en tout point des enveloppes (pour une pression donnée sous le cricondenbar, il y a deux points de transition), nous pouvons donc, pour une pression donnée, comparer nos points expérimentaux. Concernant la comparaison avec les points expérimentaux de la littérature, seuls ceux de Poettmann et Katz¹³⁰ sont assez nombreux pour être interpolés.

Nous avons fait le choix de séparer l'enveloppe de phases (sur le diagramme T-P) en deux parties pour simplifier le modèle d'interpolation, une partie constituée des points avant le cricondenbar (point de plus haute pression sur l'enveloppe de phases) et une partie constituée des points après le cricondenbar (Figure 104). Nous avons réalisé des régressions avec un polynôme d'ordre 2 sur ces deux parties.

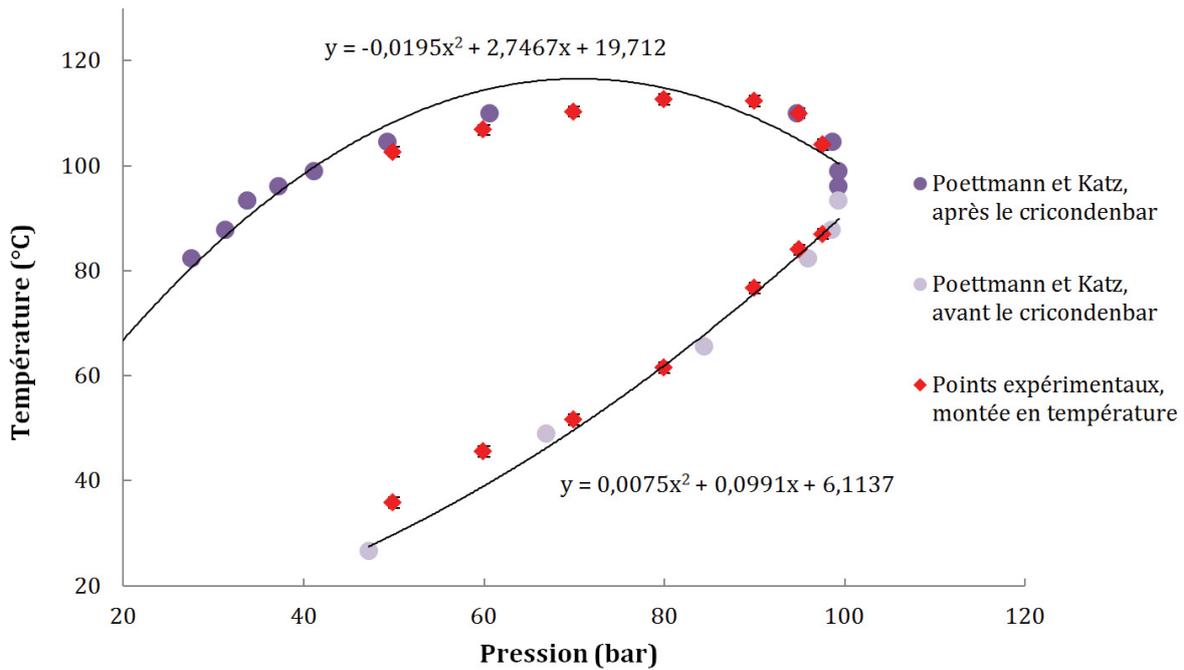


Figure 104 : Interpolation des points expérimentaux obtenus par Poettmann et Katz¹³⁰ (mélange CO₂ + pentane, 79 % molaire de CO₂) suivant deux régressions polynomiales d'ordre 2.

La déviation de nos points expérimentaux par rapport aux modèles et aux résultats obtenus par Poettmann et Katz est présentée dans le Tableau 5. Nous pouvons voir que la déviation relative reste inférieure à 10 % avec les trois sources de comparaison, ce que nous jugeons acceptable. Cette information nous confirme que la première impression à la vue du graphique la bonne. La capacité, ainsi que la méthodologie de détection des points de bulle et de rosée en montée en température isobare est donc validée jusqu'à 110 °C et 100 bar.

Tableau 5 : Valeurs des déviations calculées des points expérimentaux en chauffe isobare par rapport aux données de la littérature et aux modèles.

| Expression | Déviation moyenne (°C) | Déviation standard (°C) | Déviation relative (%) |
|----------------------|---|--|---|
| | $\frac{\sum_1^N T_{exp} - T_{biblio}}{N}$ | $\sqrt{\frac{\sum_1^N (T_{exp} - T_{biblio})^2}{N - 1}}$ | $\frac{\sum_1^N T_{exp} - T_{biblio} }{N}$ |
| Modèle Peng-Robinson | 5,2 | 7,1 | 9,3 |
| Modèle SRK | 3,7 | 5,8 | 7,7 |
| Poettmann et Katz | 0,3 | 4,4 | 5,2 |

La déviation se calculant sur un seul paramètre (ici la température) alors que nous en mesurons deux (pression et température), nous avons développé une approche 2D pour la quantifier. Cette approche est détaillée en Annexe B et fournit une déviation sur la température et sur la pression. Les déviations calculées entre nos résultats expérimentaux sur le système CO₂ + Pentane, 79 % molaire CO₂ et les modèle SRK et P-R sont présentées dans le Tableau 6 (déviation sur la température) et le Tableau 7 (déviation sur la pression).

Tableau 6 : Valeurs des déviations sur la température avec l'ancienne / la nouvelle méthode

| | Déviations moyennes (°C) | Déviations standards (°C) | Déviations relatives (%) Sur la température |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------|--|
| Modèle Peng-Robinson | 5,2 / 3,3 | 7,1 / 4,8 | 9,3 / 4,3 |
| Modèle SRK | 3,7 / 2,3 | 6,4 / 3,2 | 7,7 / 3,6 |

Tableau 7: Valeurs des déviations sur la pression avec la nouvelle méthode.

| | Déviations moyennes (bar) | Déviations standards (bar) | Déviations relatives (%) Sur la pression |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------|---|
| Modèle Peng-Robinson | 0,5 | 3,5 | 3,4 |
| Modèle SRK | -0,5 | 2 | 2,2 |

Nous pouvons constater que cette nouvelle approche 2D offre des déviations plus faibles sur la température, et surtout donne une déviation sur la pression. Faute de temps, nous n'avons pas pu étendre ce modèle au reste des résultats présentés dans ce travail de thèse mais un script MATLAB pourrait être envisagé afin de systématiser la comparaison de nouveaux résultats expérimentaux.

2.3.2.3 Système CO₂ + pentane à 46 % molaire de CO₂

En comparant les données de Poettmann et Katz avec les modèles SRK et P-R (discutés dans le chapitre I) sur le mélange CO₂ + pentane avec une composition molaire de 46 % de CO₂, il est apparu un écart non négligeable (pouvant atteindre 40 °C) sur les points de bulle. Les données sont présentées Figure 105.

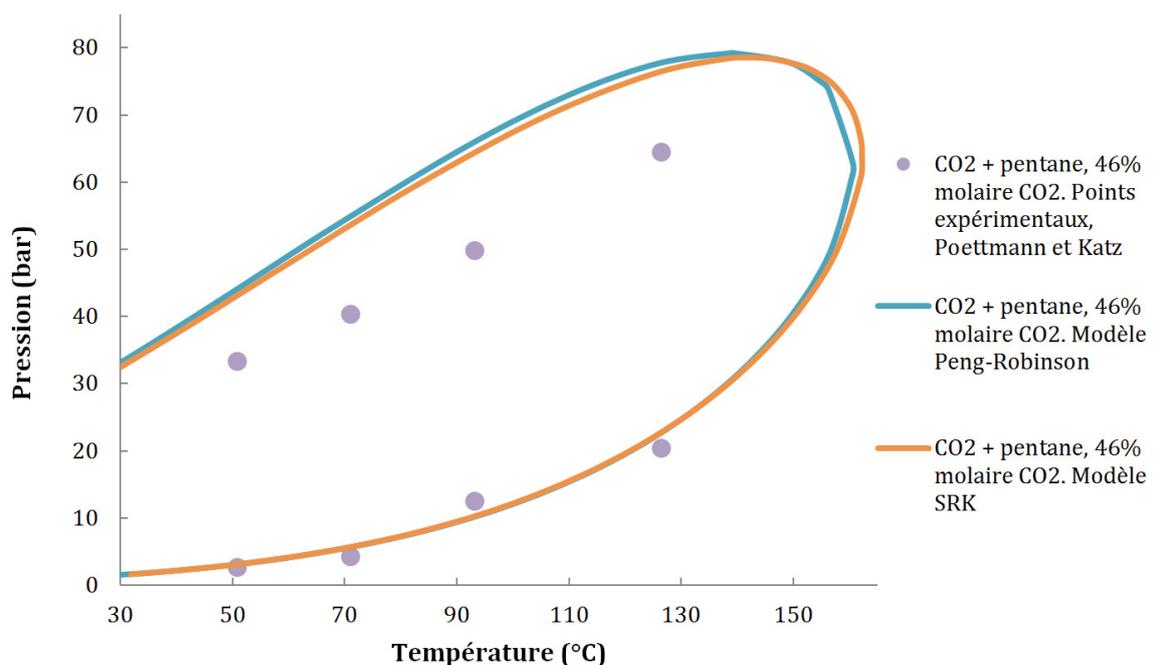


Figure 105 : Diagramme de phases P-T du mélange CO₂ + Pentane, 46 % molaire CO₂. Les lignes pleines sont issues de modèles (Peng-Robinson et SRK), les ronds sont des données issues de résultats expérimentaux rencontrés dans la littérature¹³⁰.

Nous avons donc décidé de construire le diagramme de phases pour le même mélange. En suivant le même protocole de chauffe isobare décrit précédemment pour des pressions de 30, 40, 50, 60, 70 et 73 bar, en ajustant les débits. Nous avons fait quatre mesures par point de transition (quatre mesures du point de bulle et quatre mesures du point de rosée). Les résultats (losanges rouges), ainsi que de nouveaux points interpolés par régression sur des données expérimentales de la littérature^{148,150,151,152}, sont présentés Figure 106.

En analysant nos résultats expérimentaux, nous pouvons constater qu'à une pression donnée, la température d'apparition de la première bulle peut varier de près de 40 °C en suivant exactement le même protocole. Les nouvelles données bibliographiques interpolées sont, quant à elles, plus récentes et plus proches des modèles. Ces données sont définies comme nouveaux points de comparaison.

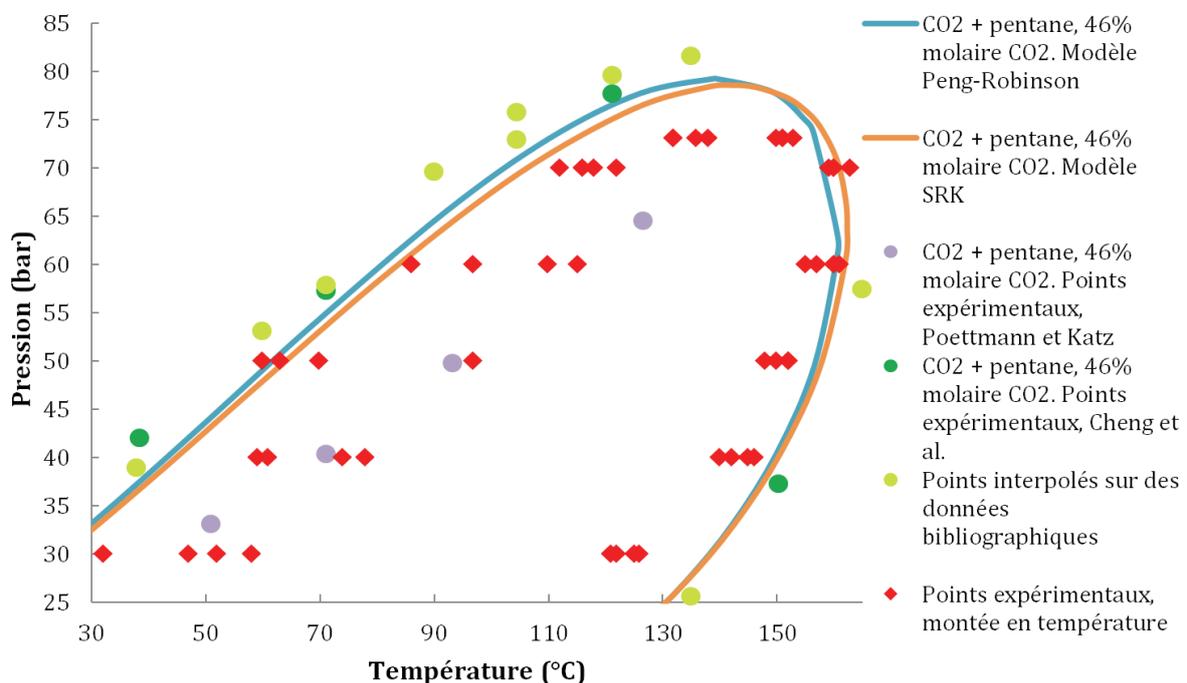


Figure 106 : Graphique présentant la disparité des points expérimentaux (obtenus en deux jours) de transition (losanges rouges). De nouveaux points de transitions ont été ajoutés pour comparaison (ronds verts clairs). Ces points sont des point interpolés, issus de la littérature.

Nous faisons l'hypothèse que la disparité des points de bulles reflète une tendance de la phase gazeuse à rester dissoute dans le liquide au lieu de former des bulles microscopiques, c'est-à-dire que le liquide est chauffé au-delà de sa température de bulle mais qu'aucune bulle n'est nucléée. Cet état métastable n'a été mentionné que deux fois, à notre connaissance, dans la littérature^{5,47} sur des microsystemes. Une discussion sur ce phénomène de sursaturation sera faite plus loin dans ce chapitre (section 4 *Phénomènes de sursaturation et de sur-ébullition*) mais le très faible écoulement (quasi nul) impliquant une hydrodynamique très stable, ainsi que l'échelle micrométrique sont les premières pistes pour tenter de répondre à cette problématique. Afin de pallier ce phénomène, nous avons mis en place de nouvelles méthodologies.

Le profil de vitesse dans une conduite cylindrique étant parabolique, on résonnera en vitesse et non en débit volumique Q . La vitesse maximum u_{max} d'un liquide newtonien dans une ligne cylindrique de rayon r est donnée par :

$$u_{max} = \frac{2Q}{\pi r^2}$$

Pour un débit de 1 ml/h , dans une ligne de rayon $375 \mu\text{m}$, on aura donc une vitesse maximum de $0,13 \text{ mm/s}$. La ligne chargée de la composition d'intérêt ayant une longueur de 20 cm , le temps de manipulation sous débit est d'environ 25 minutes . Après ce temps, la première particule de pentane « seul » arrivera dans la puce, modifiant la composition du mélange.

- Les conditions correspondant à l'apparition de la première bulle marquent un point de transition (ici un point de bulle) sur le diagramme de phases P-T du mélange. Sous écoulement, l'apparition des premières bulles est marquée par la succession d'interfaces liquide-vapeur globalement floues car en mouvement.
- Le by-pass est ouvert pour pouvoir observer l'expansion des bulles jusqu'au point de rosée.
- La rampe de température est maintenue, les bulles sont en expansion.
- La rampe de température est maintenue, jusqu'à la disparition du dernier film liquide, marquant un second point de transition, ici le point de rosée.
- Une fois que le point de rosée a été détecté, la température est baissée et la pression est augmentée à 60 bar .
- Le by-pass est fermé, le mélange de même composition est injecté en phase liquide dans la puce. Il est nécessaire de prendre en considération le segment de pentane « seul ».
- Le by-pass est ouvert et le protocole répété. Lorsque graphiquement, l'enveloppe de phases commence à se refermer, le palier de pression est choisi plus faible (ici 3 bar). Lorsqu'il n'y a plus de transition sur une montée en température isobare, l'opération est terminée.

Les résultats obtenus en suivant ce protocole sont présentés Figure 108 (quatre mesures par point de transition). Sur un même palier de pression, la température d'apparition de la première bulle varie d'au maximum $10 \text{ }^\circ\text{C}$ en suivant exactement le même protocole.

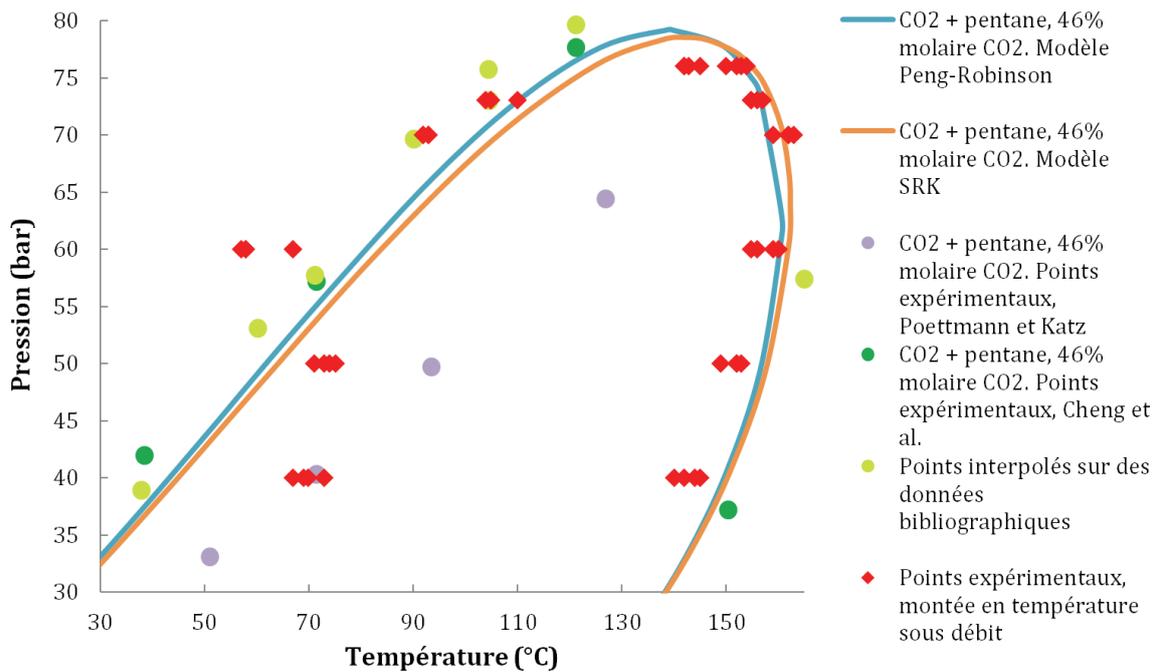


Figure 108 : Graphique présentant les points expérimentaux (obtenus en deux jours) de transition (losanges rouges), obtenus par montée en température sous débit (de 0,1 ml/h) by-pass fermé pour les points de bulle et by-pass ouvert pour les points de rosée.

Le graphique montre clairement que la grande disparité des résultats a disparu, cependant, ils ne sont toujours pas en accord avec les données bibliographiques ainsi que les modèles. Nous avons émis l'hypothèse que l'écoulement de 0,1 ml/h dans la puce aurait permis de générer assez d'instabilités ($Re \approx 7$, ce qui correspond à un régime laminaire dans un canal fermé) pour faire disparaître le phénomène de sursaturation. Or, les résultats expérimentaux montrent que cette solution n'est que partielle.

La détection du point de bulle se faisant sous écoulement de 0,1 ml/h, il est nécessaire de prendre en compte la perte de charge générée. Pour les puces utilisées (dont les dimensions des canaux sont, largeur : 200 μm , profondeur : 30 μm , longueur : 50 cm), la perte de charge est d'environ 0,08 bar (selon l'expression de la perte de charge décrite dans le chapitre I, $\Delta P = R_{hydro} * Q$). On conservera donc une incertitude de 0,1 bar sur la valeur de la pression des points de bulle (la perte de charge étant inférieure à l'incertitude de 0,1 bar sur la valeur de la pression). Cependant, cette incertitude étant si faible, le décalage avec les points de comparaison n'est pas dû à ce facteur.

Nous faisons la même hypothèse que ces décalages entre les points expérimentaux et les modèles, et entre les points expérimentaux et les données de la littérature, sont toujours dus à des phénomènes de sursaturation, dans les conditions actuelles d'expérimentation et pour cette série de mesures.

Expérimentalement, lors des mesures réalisées en utilisant les approches de montée en température isobare, nous avons remarqué qu'il est délicat de peupler la zone du diagramme de phases autour du cricondenbar. En effet cette partie de la courbe est située sur un large intervalle de température par rapport à l'intervalle de pression (nous reviendrons sur cette information avec des illustrations dans la section 3.1.2.1 Système CO₂ + pentane à 79 % molaire de

CO₂). Pour pallier ce manque de précision expérimental, nous avons donc développé de nouvelles méthodologies. Nous avons travaillé sur la détection des points de transition en diminuant la pression dans des conditions isothermes.

3.1.2 Détente isotherme

Le nouveau protocole que nous avons développé consiste donc à diminuer la pression en condition isotherme, et, de la même manière, à détecter optiquement les points de transition. Le protocole développé est le suivant :

- le mélange est introduit à l'état liquide dans la puce ;
- le by-pass est ensuite ouvert, le débit est arrêté et la vanne située après la connectique T mettant en contact les deux espèces (des deux pompes) est fermée (Figure 107) pour éviter la détente du CO₂ dans la pompe, pouvant entraîner une transition liquide-vapeur en tête de pompe ;
- la température est fixée et la pression est diminuée à une vitesse de *1 bar/min* avec le BPR.

De cette manière, le by-pass a une double utilité, (i) il absorbe les variations de volume dans la puce et (ii) permet aux volumes de fluides (dans les lignes) de se dilater ou même de transiter sans influencer le comportement du mélange dans le microsysteme.

- Les conditions correspondant à l'apparition de la première bulle marquent un point de transition (ici un point de bulle) sur le diagramme de phase P-T du mélange.
- La diminution de pression est maintenue jusqu'à la disparition du dernier film liquide, marquant un second point de transition, ici le point de rosée.
- La pression est remontée à la pression d'origine via le BPR et le protocole reproduit à une température différente.

Cette nouvelle approche permet d'avoir un meilleur contrôle thermique du système (qui a été source de difficultés mentionnées dans le chapitre 2). Le protocole a été appliqué au système CO₂ + pentane, avec les mêmes compositions que précédemment, dans un premier temps à 79 % molaire de CO₂ (Figure 109), puis à 46 % molaire (Figure 114). Le pas de descente en pression étant de *1 bar*, l'incertitude sur la pression de transition est établie de la même manière que pour la température sur une approche de chauffe isobare. Elle sera donc de *1 bar* sur les points de bulle et de *1,5 bar* sur les points de rosée.

3.1.2.1 Système CO₂ + pentane à 79 % molaire de CO₂

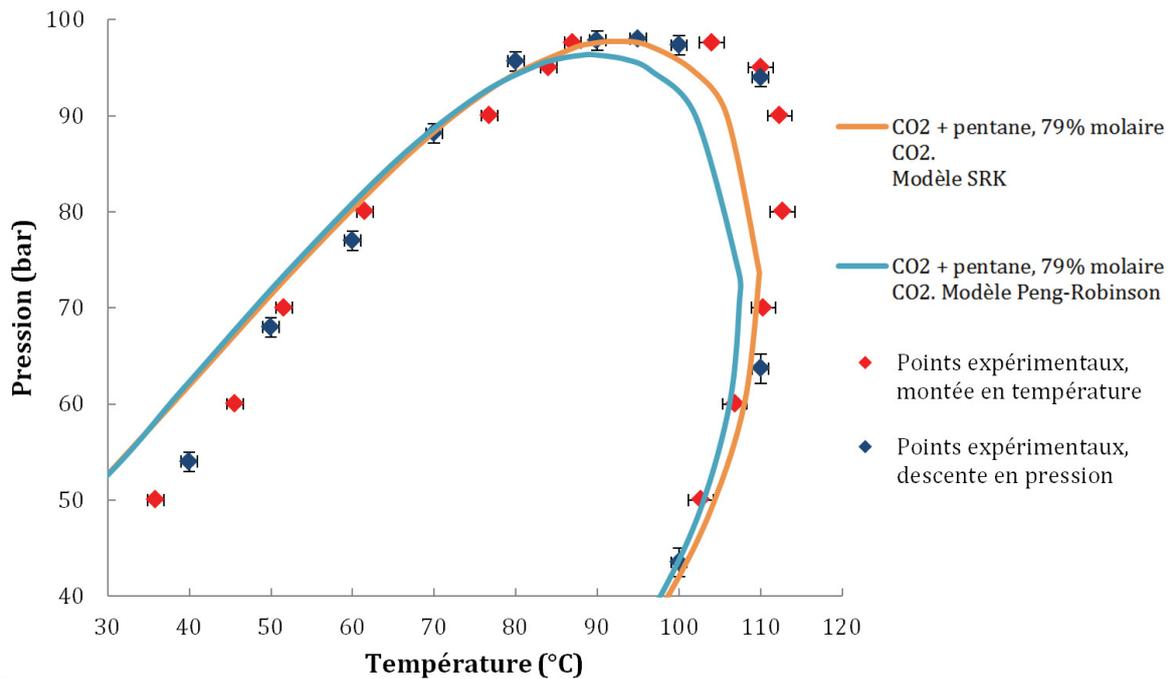


Figure 109 : Graphique de comparaison du protocole de montée en température isobare (losanges rouges) vs détente isotherme (losanges bleus) pour le système CO₂ + pentane, 79 % molaire CO₂. Les courbes représentent les modèles SRK et P-R.

Graphiquement, nous pouvons constater que nos points expérimentaux obtenus par détente isotherme suivent le profil des modèles. Ces nouveaux points expérimentaux sont également en accord avec ceux correspondant à la montée en température isobare. Puisque nous avons mesuré la pression de bulle, nous comparons la déviation en pression avec les modèles. Les déviations sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Valeur des déviations calculées des points expérimentaux en détente isotherme par rapport aux modèles.

| | Déviations moyennes (bar) | Déviations standards (bar) | Déviations relatives (%) |
|----------------------|---|--|--|
| Expression | $\frac{\sum_1^N P_{exp} - P_{biblio}}{N}$ | $\sqrt{\frac{\sum_1^N (P_{exp} - P_{biblio})^2}{N - 1}}$ | $\frac{\sum_1^N P_{exp} - P_{biblio} }{N P_{biblio}}$ |
| Modèle Peng-Robinson | -2,9 | 7,3 | 7,3 |
| Modèle SRK | -0,6 | 9,4 | 8,9 |

La déviation relative en pression reste inférieure à 10 % par rapport aux modèles, ce qui est acceptable et permet de valider cette méthodologie dans ces conditions opératoires (gamme de pression et de température, et composition).

Nous pouvons constater que cette nouvelle approche permet d'obtenir des résultats en accord avec ceux obtenus avec la méthodologie de montée en température isobare. Nous pouvons également remarquer que la région de l'enveloppe de phases autour du cricondenbar est plus peuplée en points expérimentaux. Cependant, on remarque une faiblesse de cette approche

autour du cricondentherme (Figure 110 et Figure 111). En effet, dans cette zone, une majeure partie de l'enveloppe se situe sur un faible intervalle de température et sur un large intervalle de pression ce qui rend cette section de l'enveloppe délicate à peupler avec l'approche de détente isotherme. A l'inverse, la méthodologie de chauffe isobare présente une zone peuplée de points expérimentaux au niveau du cricondentherme.

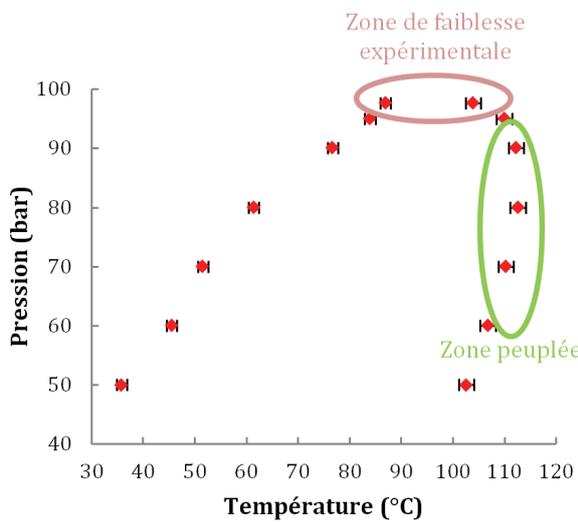


Figure 110 : Diagramme de phases obtenu par chauffe isobare, les zones peuplées et non peuplées de points expérimentaux sont entourées en vert et en rose respectivement. Elles révèlent un atout et un inconvénient de cette approche.

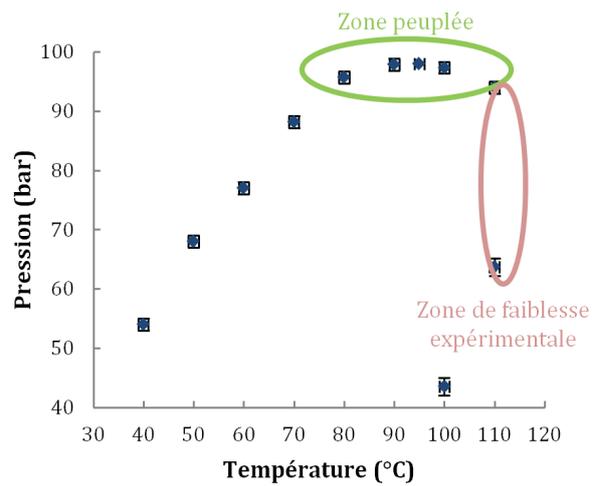


Figure 111 : Diagramme de phases obtenu par détente isotherme, les zones peuplées et non peuplées de points expérimentaux sont entourées en vert et en rose respectivement. Elles révèlent un atout et un inconvénient de cette approche.

Ces remarques se traduisent par une augmentation de l'écart type (calculé sur au moins cinq mesures) des mesures au niveau du cricondentherme ou du cricondenbar, en fonction de la méthodologie utilisée (Figure 112 et Figure 113). Sur les deux approches, on peut constater une baisse puis une augmentation de l'écart type dans les zones ciblées, ce qui confirme l'impression graphique sur les enveloppes de phases.

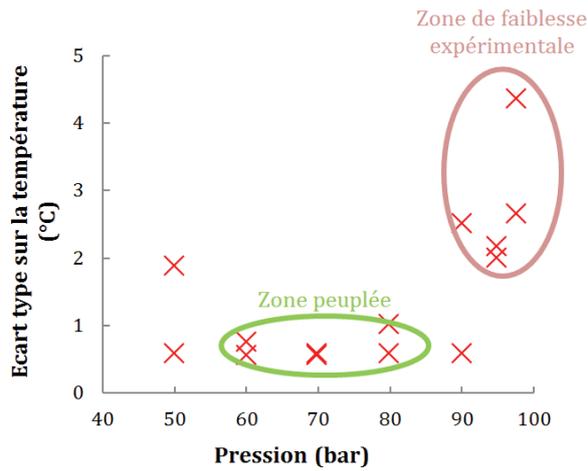


Figure 112 : Ecart type sur la température en fonction de la pression pour un mélange contenant 79 % molaire de CO₂.
Méthodologie de chauffe isobare.

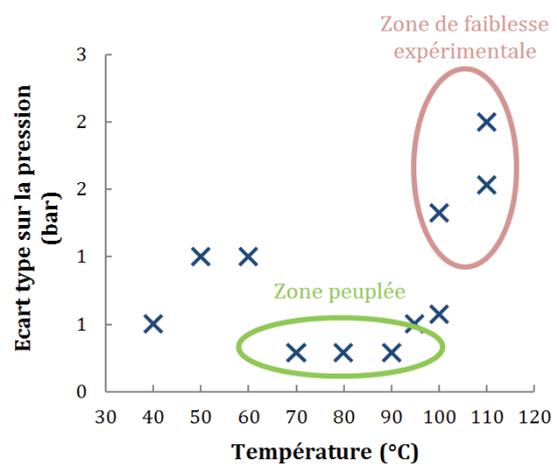


Figure 113 : Ecart type sur la pression en fonction de la température pour un mélange contenant 79 % molaire de CO₂.
Méthodologie de détente isotherme.

3.1.2.2 Système CO₂ + pentane à 46 % molaire de CO₂

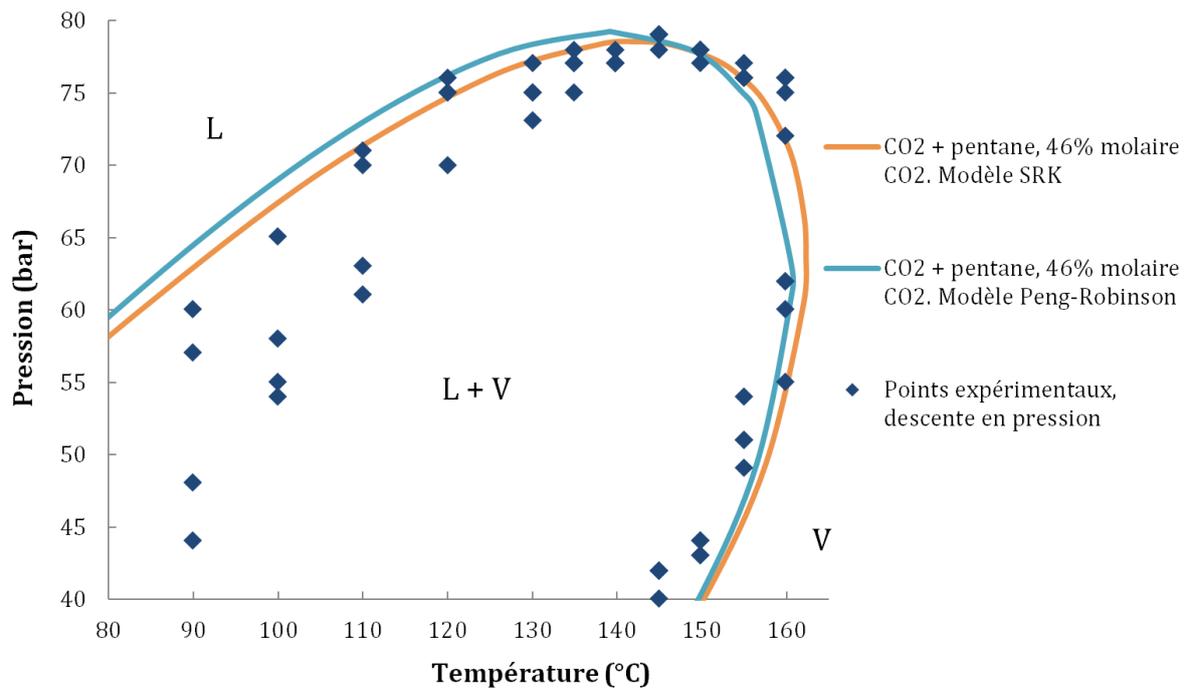


Figure 114 : Graphique de comparaison des résultats obtenus (en deux jours) en suivant le protocole de détente isotherme (losanges bleus) par rapport aux modèles (SRK et P-R) pour le système CO₂ + pentane, 46 % molaire CO₂.

Sur le graphique présenté Figure 114, nous pouvons constater que cette nouvelle approche présente sans doute des problèmes de sur-ébullition pour cette composition, de la même manière qu'en appliquant la méthodologie de montée en température isobare. Les résultats sont disparates et présentent un écart de pression de bulle mesurée pouvant atteindre 15 bar. Nous discuterons plus en détail de l'interprétation des résultats dans la section dédiée à la sur-ébullition (section 4 *Phénomènes de sursaturation et de sur-ébullition*).

3.1.2.3 Conclusion sur la méthodologie de détente isotherme

Les résultats obtenus sur le mélange composé à 79 % de CO₂ nous permettent de constater que cette nouvelle méthodologie est complémentaire à la précédente. En fonction de l'étalement de l'enveloppe de phases (sur la pression et/ou la température), une approche pourra être préférée à l'autre. Cependant l'idéal reste de combiner les deux. Par exemple pour une enveloppe de phases étalée un faible intervalle de température par rapport à sa gamme de pression (courbe rouge sur la Figure 115), la méthode de montée en température isobare permettra d'avoir une meilleure précision sur la construction du diagramme. A l'inverse, pour une enveloppe de phases couvrant un faible intervalle de pression par rapport à sa gamme de température (courbe bleue sur la Figure 115), la méthode de descente en pression isotherme sera préférée.

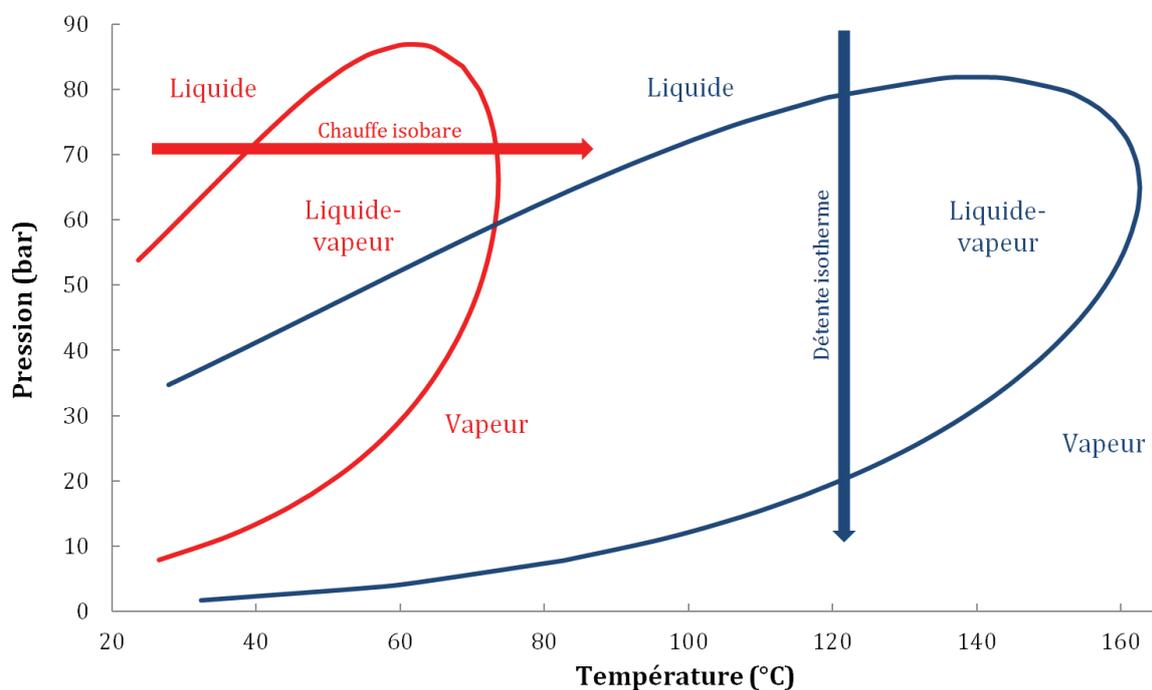


Figure 115 : Exemples de diagrammes de phases P-T pour illustration.

Ces deux approches peuvent également être combinées sur un même système fluide afin de réduire les incertitudes et améliorer la reproductibilité sur l'intégralité d'un diagramme de phases P-T.

4 Phénomènes de sursaturation et de sur-ébullition

Lors des campagnes expérimentales, en suivant les approches de chauffe isobare ou de détente isotherme, il est arrivé que la transition n'ait pas lieu aux conditions auxquelles elle le devrait, à l'image de l'eau en surfusion (exemple le plus connu). Dans notre cas, cet état métastable prend plusieurs noms : liquide surchauffé, en sur-ébullition ou même sursaturé. Une revue complète sur les conditions de nucléation de bulles dans les liquides, et les états métastables, a été écrite par Blander et Katz¹⁵³.

Dans un liquide, la nucléation de bulles se présente principalement sous 3 formes¹⁵⁴ :

- la nucléation de type I, la nucléation classique homogène¹⁵⁴, qui est l'apparition de bulles au milieu de la phase liquide. Elle a lieu quand le liquide mouille totalement les parois du contenant. Elle est coûteuse énergétiquement car il faut créer une interface (travail positif) ET transférer des molécules de la phase liquide dans la bulle (travail également positif). Il en résulte qu'au point de bulle (P_{bulle} , T_{bulle}), les bulles sont instables et se solubilisent quasi-instantanément. Afin de faire transiter un liquide de l'état liquide à vapeur, il est donc nécessaire de le surchauffer, c'est-à-dire de le chauffer au-delà de son point de bulle afin que le travail minimum du transfert de molécules de la phase liquide à vapeur soit négatif. Le travail total W est illustré Figure 116 ; le travail maximum constitue une barrière minimum à franchir pour pouvoir observer une transition. A une condition fixée (par exemple la température), une transition liquide-vapeur peut avoir lieu sur un intervalle de pression, entre la pression de bulle et la pression limite de surchauffe. Cette pression de transition dépend des instabilités locales dans le fluide (mélanger peut créer une instabilité permettant la nucléation de bulles par exemple). Ce phénomène est illustré Figure 117.

Dans leur travaux, Maris¹⁵⁵ ainsi que Landau et Lifshitz¹⁵⁶ ont défini, à l'échelle macroscopique, le rayon critique R_c du volume critique comme :

$$R_c = \frac{2\gamma_{LV}}{\delta P}$$

avec γ_{LV} la tension interfaciale du mélange liquide avec sa phase vapeur, et δP la différence entre la pression de bulle (pression de transition théorique) et la pression du système (pression de la phase liquide). Par exemple, pour une tension interfaciale liquide-vapeur courante de 50 mN.m^{-1} et une différence de pression de 1 bar (qui est notre pas de pression lors d'une détente isotherme), le rayon critique d'une bulle serait de $1 \mu\text{m}$. En-dessous de cette valeur, les bulles ne se dilateraient pas.

En microfluidique la valeur du rayon critique pourrait être plus élevée en raison du confinement. C'est-à-dire que le travail nécessaire pour augmenter la taille de la bulle se heurte aux parois et au liquide à déplacer pour que la bulle puisse se dilater. En effet, lorsque le diamètre de la bulle devient supérieur à la plus petite dimension du canal, plus de travail est nécessaire car la bulle doit être déformée. De plus la dilatation se heurte également au fluide liquide à déplacer autour de la bulle. Ce fluide à déplacer est soumis à la résistance hydrodynamiques des canaux microfluidiques. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'expression du rayon critique donnée plus haut est sous-estimée dans le cas de la microfluidique.

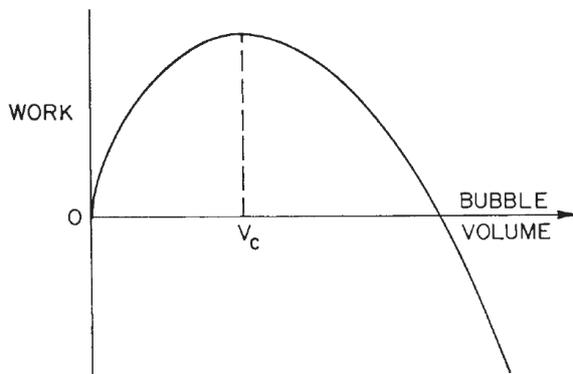


Figure 116 : Schéma¹⁵³ du travail W pour l'obtention d'une bulle de volume V . Le volume de bulle au maximum de travail est nommé V_c .

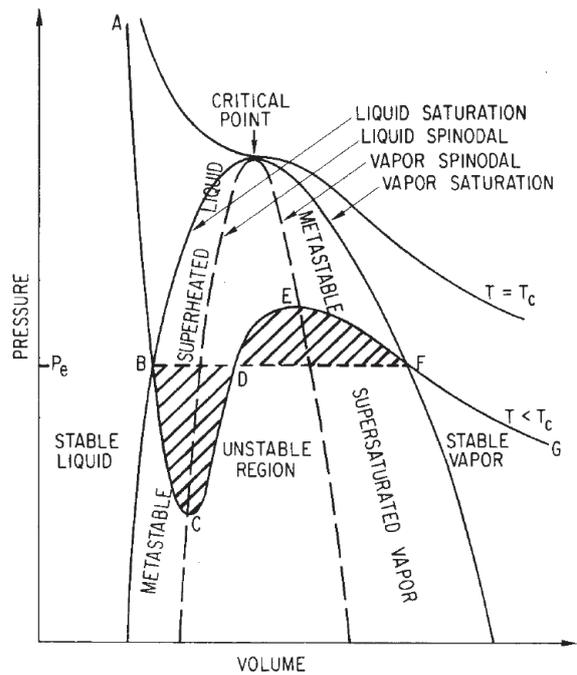


Figure 117 : Schéma¹⁵³ représentant des isothermes et les états métastables sous la température critique du fluide. La courbe AB représente la phase liquide stable, BC métastable liquide, CE instable, EF métastable vapeur et FG la phase vapeur stable.

- la nucléation de type II, la nucléation classique hétérogène, qui est l'apparition de bulles sur la surface du contenant ou sur des particules en suspension (Figure 118). Ce type de nucléation est autant propice aux phénomènes de sursaturation que la nucléation de type I car une interface doit également être créée et une barrière de travail aussi dépassée. La différence est que le détachement de la bulle de la paroi ou d'une particule laisse une portion de gaz encore attachée, devenant un nouveau point de nucléation pour des nucléations de type III et IV.

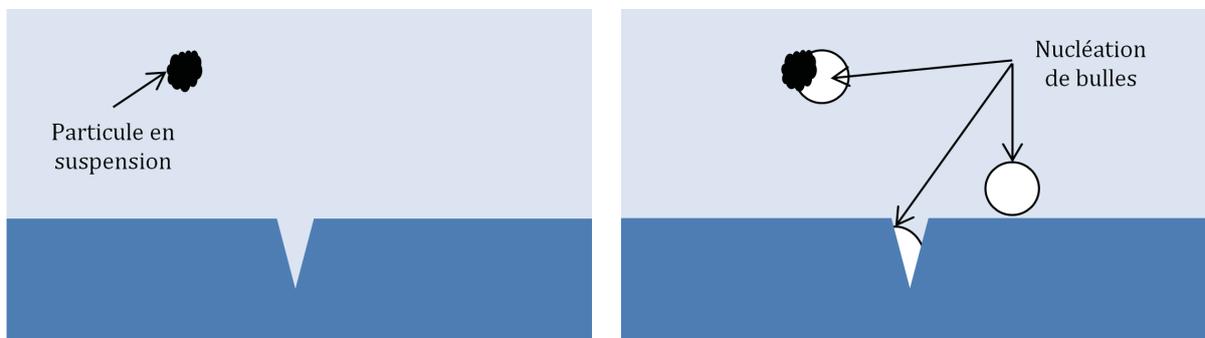


Figure 118 : Schéma représentant l'état du liquide avant (gauche) et après (droite) nucléation de type II à la surface du contenant, dans des cavités ou sur des particules en suspension.

- les nucléations de type III et IV, nucléation pseudo-classique et non classique, sont la nucléation de bulles sur les cavités gazeuses existantes dans le fluide ou sur la surface du

contenant (Figure 119). Dans le cas d'une nucléation de type III, une barrière d'énergie doit tout de même être franchie car le rayon de courbure des bulles et ménisques est initialement inférieur au rayon critique¹⁵⁴ (en relation avec le volume de bulle V_c au maximum du travail Figure 116). Cependant, l'interface liquide-vapeur étant déjà présente, les phénomènes de sursaturation sont moins probables. Une fois que la nucléation est apparue, des nucléations de type IV peuvent suivre. Pour les nucléations de type IV, il n'y a pas de barrière énergétique à franchir puisque le rayon de la bulle est initialement supérieur au rayon critique. Les sites de nucléation sont donc des sources stables.

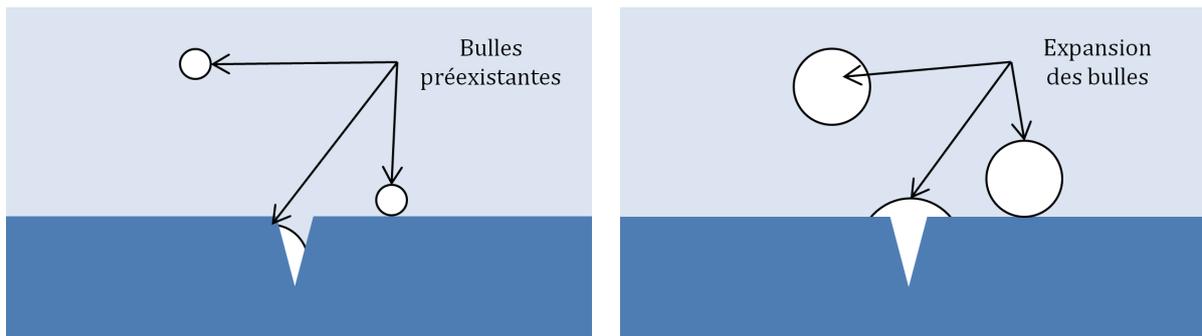


Figure 119 : Schéma représentant l'état du liquide avant (gauche) et après (droite) l'état de sursaturation dans le cas de nucléations de type III et IV.

Il semblerait que ces états métastables soient plus fréquents en travaillant à petite échelle. En effet, si la nucléation de bulle est purement statistique, moins de volume de liquide ainsi que moins de surface signifient moins de sites potentiels de nucléation. A titre de comparaison, nos puces microfluidiques présentent une surface et un volume total de canal d'environ $2,3 \text{ cm}^2$ et $3 \mu\text{l}$ alors qu'une cellule PVT classique présente une surface et un volume d'environ 400 cm^2 et 500 ml . Baffou *et al.*¹⁵⁷ ont réussi à surchauffer des micro-volumes d'eau (par excitation laser de nanoparticules d'or à la surface du support) jusqu'à plus de $240 \text{ }^\circ\text{C}$ avant qu'il y ait nucléation de microbulles.

Concernant nos observations quant aux phénomènes de sursaturation obtenus avec les approches de chauffe isobare (sous débit ou non) et de détente isotherme, ils sont de plus en plus fréquents au fur et à mesure qu'une puce microfluidique est utilisée. C'est-à-dire qu'une puce neuve permet de limiter l'apparition de ces états métastables mais aucune règle sur la durée limite d'utilisation ne s'est dégagée. Dans nos campagnes expérimentales, ces phénomènes ont été purement aléatoires. Les deux pistes pour expliquer ces sursaturations sont la vie de la puce et son utilisation, ainsi que la composition du mélange. En effet comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, la détection des points de bulle sur le mélange CO_2 + pentane, 79 % molaire CO_2 n'a pas présenté de problème alors que de nombreuses sursaturations ont été observées sur le mélange contenant 46 % de CO_2 .

- L'historique d'utilisation de la puce peut modifier l'état de surface apparent des canaux. C'est-à-dire qu'une puce neuve peut présenter des impuretés, sources de nucléation,

mais aussi des cavités pouvant servir de nid à des bulles d'air lors du remplissage initial. Ces bulles sont également des sources de nucléation. Au fur et à mesure que la puce est utilisée, les impuretés sont évacuées et les micro-volumes de gaz sont dissouts dans la phase liquide, laissant des parois parfaitement mouillées au liquide. Il y a donc de moins en moins de sites de nucléation, diminuant les chances de transition liquide-vapeur et augmentant les chances d'avoir un état métastable (liquide sursaturé). Nous avons pu observer ce type de cavités au MEB (Microscope Electronique à Balayage), dû à des défauts de gravure (Figure 120).

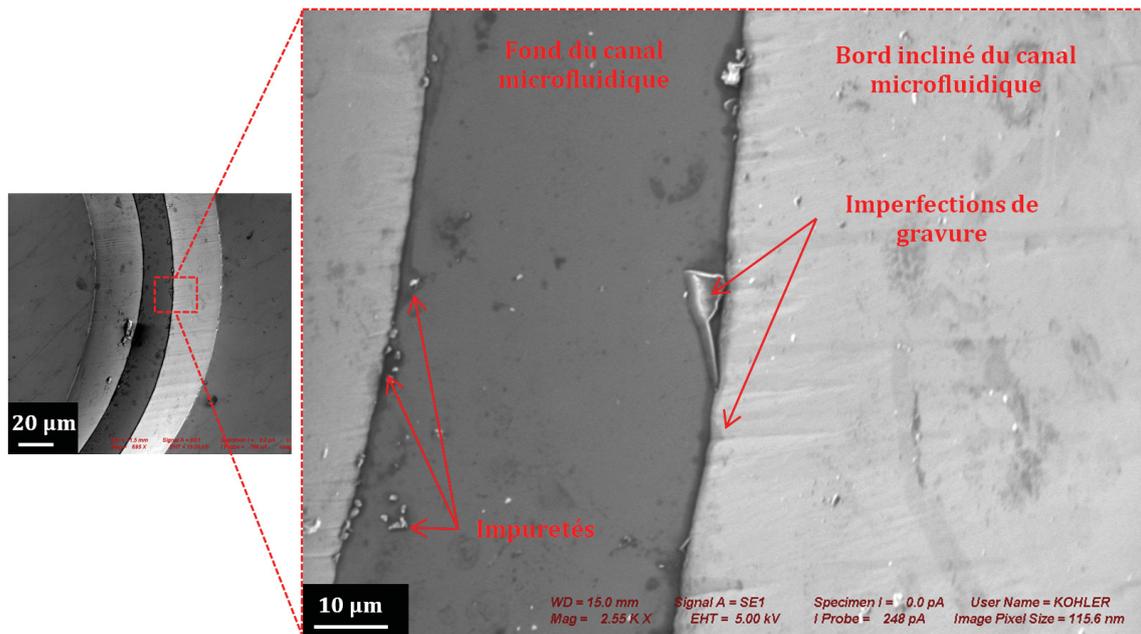


Figure 120 : Photo du fond d'un canal d'une puce microfluidique prise au MEB présentant des impuretés et des défauts de gravure formant des cavités. Ces éléments sont des sites potentiels de nucléation.

- Nous avons vu que le mélange contenant 79 % molaire de CO₂ n'a pas posé de problème de sursaturation lors de la construction du diagramme de phases. En revanche le mélange à 46 % molaire de CO₂ a présenté de nombreux états métastables. L'historique d'utilisation de chaque puce n'ayant pas été répertorié le long des campagnes expérimentales, une autre hypothèse est proposée : la composition du mélange a une influence sur l'apparition des phénomènes de sursaturation. Plus un mélange CO₂ + pentane est composé de CO₂, plus la composition des bulles qui apparaissent est chargée en CO₂. S'il y a moins de molécules de CO₂ dans le mélange, alors il y aura moins de chance que ces molécules rencontrent un site de nucléation, favorisant les états métastables.

Il est nécessaire de prendre en compte ce phénomène dans le traitement des résultats, d'autant plus que, comme nous avons pu le voir, sa manifestation dépend de paramètres expérimentaux difficilement contrôlables. De nouvelles approches sont discutées par la suite pour contourner ce problème.

5 Perspective de nouvelles méthodologies

Les méthodologies développées reposent sur la détection optique des points de bulle et de rosée. Les phénomènes de sursaturation engendrent un problème de répétabilité car ils ne sont pas toujours détectables en l'absence de points de comparaison. Expérimentalement, sur une approche de chauffe isobare par exemple, dans le cas d'une nucléation de bulle depuis un état métastable, la transition de liquide à liquide + vapeur est d'autant plus brutale que les conditions du point de bulle théorique sont dépassées. C'est-à-dire qu'il n'y a pas nucléation homogène de petites bulles le long du canal mais une apparition brutale de slugs gazeux (Figure 121). Ces informations nous permettent donc de faire l'hypothèse qu'un phénomène de sursaturation a eu lieu. Cependant, dans le cas où le point de bulle n'est que très peu dépassé, la sursaturation devient peu, voire pas détectable. Une étude plus poussée sur cette problématique pourrait être faite.

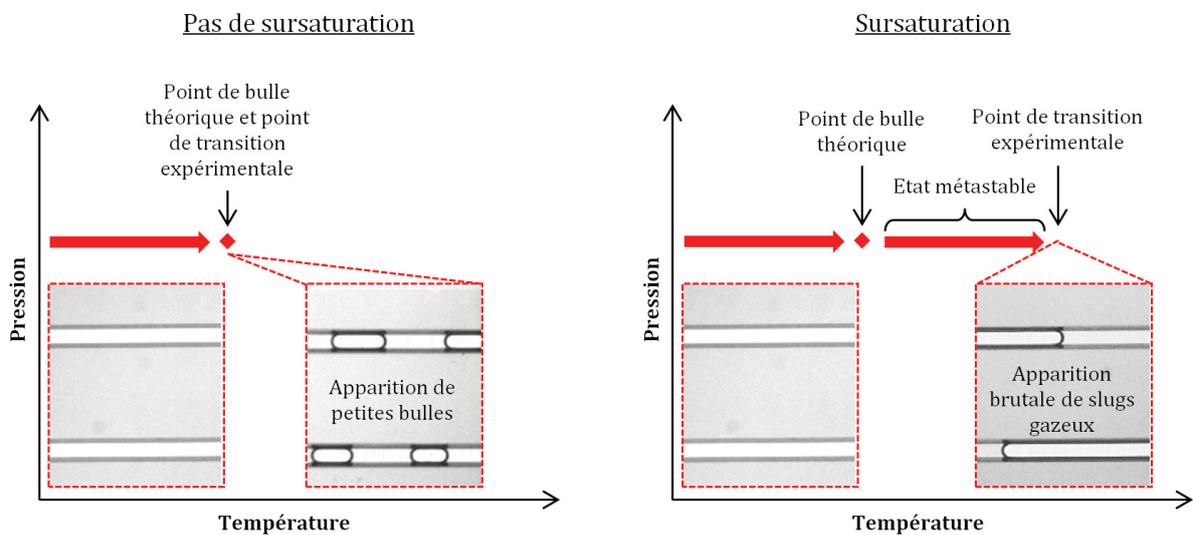


Figure 121 : Illustration de la transition au point de bulle théorique (à gauche), où il y a une apparition homogène de petites bulles vs une transition depuis un état métastable (à droite), où il y a une apparition brutale de slugs gazeux.

Afin de pallier ce problème de sursaturation, la solution que nous proposons consiste à partir des conditions expérimentales où le mélange est liquide puis de se déplacer dans les conditions à l'intérieur de l'enveloppe de phases par une détente isotherme, où il y a coexistence liquide-vapeur. Un premier point de bulle sera donc franchi mais compte-tenu d'un potentiel effet de sursaturation, il ne sera pas pris en compte. De ce point, nous pouvons soit (i) réduire la température en condition isobarique (Figure 122-gauche), soit (ii) se déplacer à l'intérieur de l'enveloppe de phase à la température souhaitée puis augmenter la pression en condition isotherme (Figure 122-droite). Dans les deux cas, l'objectif serait de visualiser la disparition de la dernière bulle, marquant le point de bulle. La seconde solution présente l'avantage que l'augmentation de la pression de part et d'autre de la puce microfluidique permet de réduire le temps d'expérimentation car le fluide est directement comprimé. Cette action mécanique accélère la solubilisation des bulles dans le liquide. En revanche, par simple baisse de température isotherme, la diffusion est le seul mécanisme en jeu.

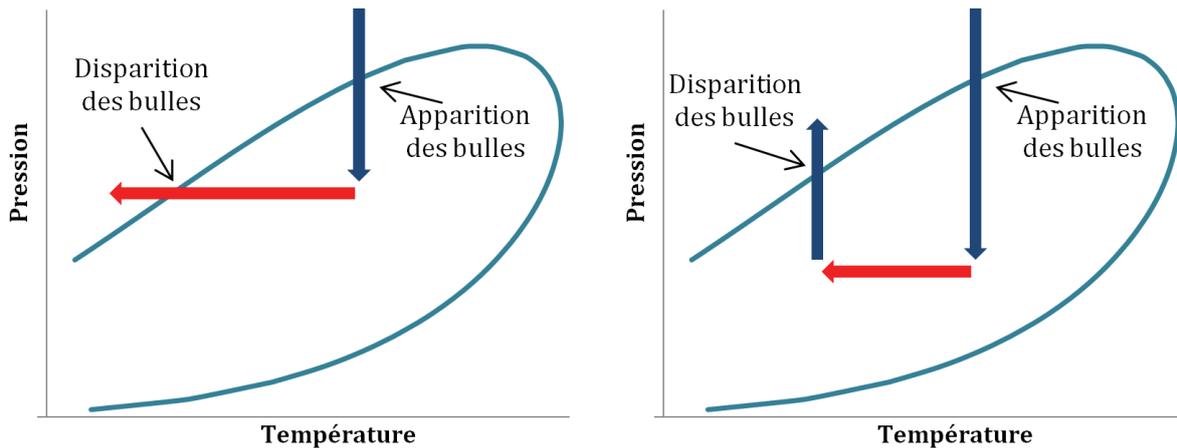


Figure 122 : Schéma d'approches potentielles afin de mesurer les conditions du point de bulle par détection de la disparition de la dernière bulle dans la phase liquide. A gauche, approche par refroidissement isobare. A droite, approche par compression isotherme.

Une autre voie qui pourrait être envisagée est l'utilisation d'ultra-sons. Cette technique existe déjà pour la vaporisation de gouttes dans le domaine de la biologie et de la médecine¹⁵⁸. L'avantage de cette approche est de générer des oscillations locales de pression, amenant à des instabilités pouvant être sources de nucléation initiale de bulle, et ce, sans entrainer de variations importantes de température¹⁵⁹ (moins de 1 °C).

Enfin, nous pourrions envisager des solutions de microfabrication, comme nano-structurer le fond du canal afin d'avoir des interface liquide-air permanentes, ou encore générer des écoulements chaotiques avec des géométries existantes utilisées pour mélanger par exemple^{68,67}.

6 Conclusion

L'adaptation de méthodologie existante et le développement de nouvelles approches microfluidiques pour la détection optique de transition liquide-vapeur, liquide-[liquide+vapeur] et [liquide+vapeur]-vapeur nous a permis de construire les diagrammes de phases P-T du pentane, et du mélange CO₂ + pentane à deux compositions (79 % et 46 % molaire de CO₂).

Les campagnes expérimentales ont mis en évidence les avantages et les faiblesses des méthodologies de montée en température isobare et de détente isotherme sur certaines zones des enveloppes de phases de mélanges. Ces deux approches peuvent être combinées dans l'optique d'obtenir un diagramme de phases peuplé de points expérimentaux sur l'ensemble de l'enveloppe de phases avec une meilleure précision.

Les campagnes expérimentales ont également permis de mettre en évidence et d'identifier un phénomène aléatoire, l'apparition d'états métastables. Pour un mélange initialement à l'état liquide, ces états de sursaturation sont atteints lorsque les conditions (pression et température) théoriques d'un point de bulle sont dépassées mais qu'aucune nucléation de bulle n'est observée. Ce phénomène est d'autant plus problématique qu'il n'est ni régulier, ni reproductible.

Il peut y avoir autant de résultats différents que de répétitions d'un protocole. Nous avons cependant identifié des pistes pour comprendre et tenter minimiser l'apparition d'états métastables :

- l'hydrodynamique en est une première, des instabilités d'écoulement peuvent être sources de nucléation de bulles. Une étude sur la détection des points de transition sous écoulement autour d'un obstacle ou dans une restriction est envisageable pour le vérifier ;
- l'historique de « vie » et l'état de surface des microsystemes en sont une seconde, des particules en suspension, des cavités ou même des bulles piégées peuvent aussi être sources de nucléation de bulles ;
- enfin, le mélange et sa composition peuvent être une dernière piste.

Nous avons également présenté les perspectives de nouvelles approches pour identifier les conditions des points de bulle par détection optique de la disparition des bulles dans la phase liquide. L'utilisation d'ultra-sons et de nouvelles géométries microfluidiques pourraient également être envisagée pour augmenter les chances de nucléation.

Une étude plus complète des états métastables et le développement des nouvelles approches proposées peuvent être un nouveau point de départ. Cela pourrait permettre d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu, des phénomènes rencontrés, et de continuer dans le développement de méthodologies associées innovantes pour la construction de diagrammes de phases.