
Les données sur les propriétés thermophysiques de systèmes fluides sont demandées dans de nombreux procédés industriels tant d'un point de vue d'ingénierie chimique que pour le développement de modèles. Dans ce chapitre, après avoir fait un bref rappel sur la thermodynamique et les propriétés que nous ciblons, nous évoquerons les principales techniques et méthodes de détermination de propriétés thermodynamiques qui sont le plus couramment utilisées aujourd'hui dans les laboratoires académiques et industriels. Nous verrons ensuite pourquoi la microfluidique peut être un outil complémentaire et finalement nous nous concentrerons sur les systèmes microfluidiques qui ont été développés ces dernières années pour la détermination de ces propriétés.

Propriétés thermodynamiques des fluides

Anticiper le comportement d'un fluide est un enjeu majeur dans l'industrie. Savoir si un mélange (liquide ou gazeux) restera homogène, monophasique ou si à l'inverse il deviendra multiphasique en fonction des conditions opératoires est crucial dans la conception et l'opération de procédés dans l'industrie chimique par exemple.

La thermodynamique (à distinguer de la thermodynamique statistique) est une discipline de la Physique dans laquelle sont étudiées les transformations de l'énergie sous toutes ses formes. Avant de détailler les propriétés thermodynamiques d'intérêt pour ces travaux de thèse, il est intéressant de définir les deux notions suivantes :

La notion de système thermodynamique

Un système thermodynamique est défini comme n'importe quelle quantité de matière enfermée dans un espace (réel ou fictif). La délimitation de cet espace est purement arbitraire. Un système est dit homogène si ses propriétés physiques sont les mêmes en tout point. Il est dit hétérogène si elles ne le sont pas (système biphasique ou températures différentes spatialement par exemple).

Un système est appelé **fermé** si ses frontières sont imperméables à la matière, il contient exactement la même quantité de matière à tout moment (cas d'un système non-réactif). Si les frontières sont également imperméables aux flux de chaleur, le système est dit **isolé**. A l'inverse, il est appelé **ouvert** si ses frontières sont ouvertes aux flux de matière et de chaleur.

La notion d'équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique quand toutes ses variables intensives (température, pression, masse volumique, composition chimique...) sont stables.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux méthodologies pour la caractérisation de propriétés thermodynamiques dans des systèmes microfluidiques telles que :

- Les équilibres de phases
- La diffusion
- La viscosité
- La tension interfaciale

La caractérisation rapide des propriétés citées représente un enjeu très important pour IFPEN, en particulier la caractérisation des équilibres de phases d'un fluide (stockage du CO₂¹ et de l'hydrogène, extraction pétrolière, MEG -Mono Ethylène Glycol- reclaiming, traitement du gaz naturel). Le Tableau 1 présente certaines propriétés étudiées à IFPEN ainsi que leurs domaines d'application respectifs. Le MEG est un inhibiteur d'hydrates qui est injecté au niveau des puits de production pour sécuriser le transport du pétrole et du gaz naturel jusqu'aux unités de traitement. Lors de ce transport, le MEG est contaminé par divers composés dont des sels et des hydrocarbures principalement. Au niveau des unités de traitement, le procédé MEG-Reclaiming vise alors à récupérer et régénérer le MEG pour le réutiliser.

Tableau 1 : Exemples de propriétés thermodynamiques d'intérêt pour IFPEN ainsi que leur domaine d'application.

Propriété ou phénomène	Mesure	Type de système et condition	Application
Equilibre de phase	Solubilité de l'hydrogène dans l'eau salée	Système non réactif 30 à 100 °C 50 à 200 bar	Stockage de l'hydrogène et production de l'hydrogène naturel dans des formations géologiques
	Solubilité des hydrocarbures C ₁ au C ₂₀ dans la matrice MEG	Système non réactif 20 à 100 °C 5 à 100 bar	MEG-Reclaiming. (MEG : Mono Ethylène Glycol)
	Solubilité des hydrocarbures et du CO ₂ dans des solutions aqueuses d'amines	Système réactif 20 à 100 °C 5 à 100 bar	Traitement du gaz naturel / procédé aux amines
Viscosité et masse volumique	Viscosité et masse volumique de systèmes Eau-MEG-NaCl	Système non réactif 20 à 80 °C	MEG Reclaiming
	Viscosité et masse volumique de systèmes Eau-Amine et Eau-Amine-CO ₂	Système réactif	Traitement du gaz naturel / procédé aux amines
Précipitation des sels	Précipitations des sels dans Eau-MEG	Système non réactif	MEG Reclaiming

Le développement récent des approches microfluidiques pour la caractérisation de propriétés thermodynamiques² offre un nouvel outil pour l'étude des systèmes décrits dans le tableau précédent. Cependant, avant de détailler les avantages des approches microfluidiques et

comprendre leur apport pour la caractérisation de propriétés thermophysiques, il est important de les lister et d'exposer les techniques d'acquisitions conventionnelles existantes.

1.1 Les équilibres et les diagrammes de phases

Bien connaître les équilibres de phase de mélanges est essentiel dans beaucoup de domaines tels que le traitement de gaz, l'EOR (Enhanced Oil Recovery, récupération assistée du pétrole), le raffinage (distillation, séparation liquide-liquide), etc. Dans ces domaines, les comportements de phase étudiés sont, le plus souvent, les transitions liquide-vapeur de corps purs, ou la coexistence liquide-vapeur et liquide-liquide de mélanges, même si la fusion et la cristallisation ne doivent pas être négligées.

Le diagramme de phases Pression – Température (P-T) d'un corps pur se présente sous la forme présentée dans la Figure 1 pour la transition liquide-vapeur.

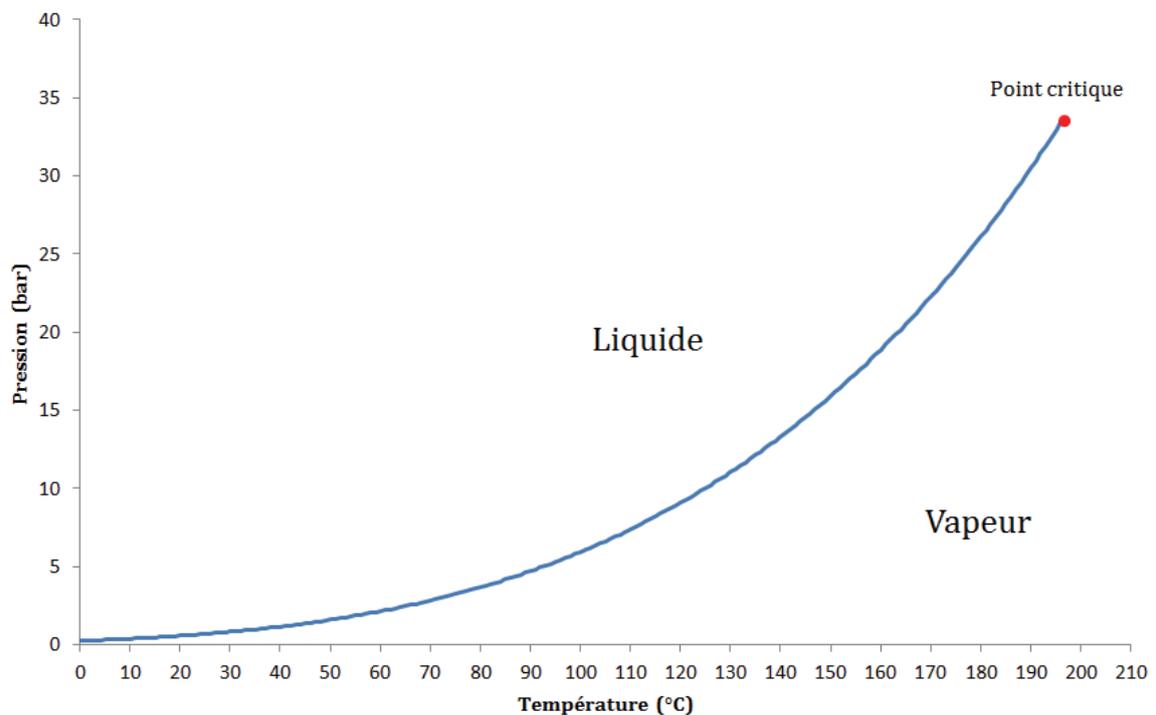


Figure 1 : Exemple d'illustration, diagramme de phase P-T pour la transition liquide-vapeur d'un corps pur.

La transition d'un état liquide vers un état vapeur d'un corps pur en système ouvert s'effectue lorsque la température augmente ou lorsque la pression diminue. La pression et la température correspondant à la transition liquide-vapeur constituent le point de bulle. A pression constante, quand la température augmente, les molécules constituant une espèce voient leur énergie cinétique augmenter en raison de l'agitation thermique plus importante. Les molécules les plus énergétiques arrivent à surpasser les forces d'attraction (forces de Van der Waals) et se retrouvent sous forme de vapeur.

Le diagramme de phases d'un mélange se présente comme une enveloppe de phases, avec une ligne de bulle et une ligne de rosée qui se rejoignent au point critique (Figure 2). A l'intérieur de l'enveloppe de phases, les phases liquides et vapeur coexistent.

Lorsqu'à pression constante, l'enveloppe de phase est traversée en interceptant la courbe de bulle puis la courbe de rosée (Figure 2), ces deux intersections correspondent à deux transitions :

- le point de bulle correspondant à l'apparition de manière homogène des premières bulles dans la phase principale. Visuellement il est déterminé par l'apparition d'une interface liquide-vapeur.
- Le point de rosée correspondant à la disparition totale de la phase liquide. Visuellement, il est déterminé par la disparition de l'interface liquide-vapeur.

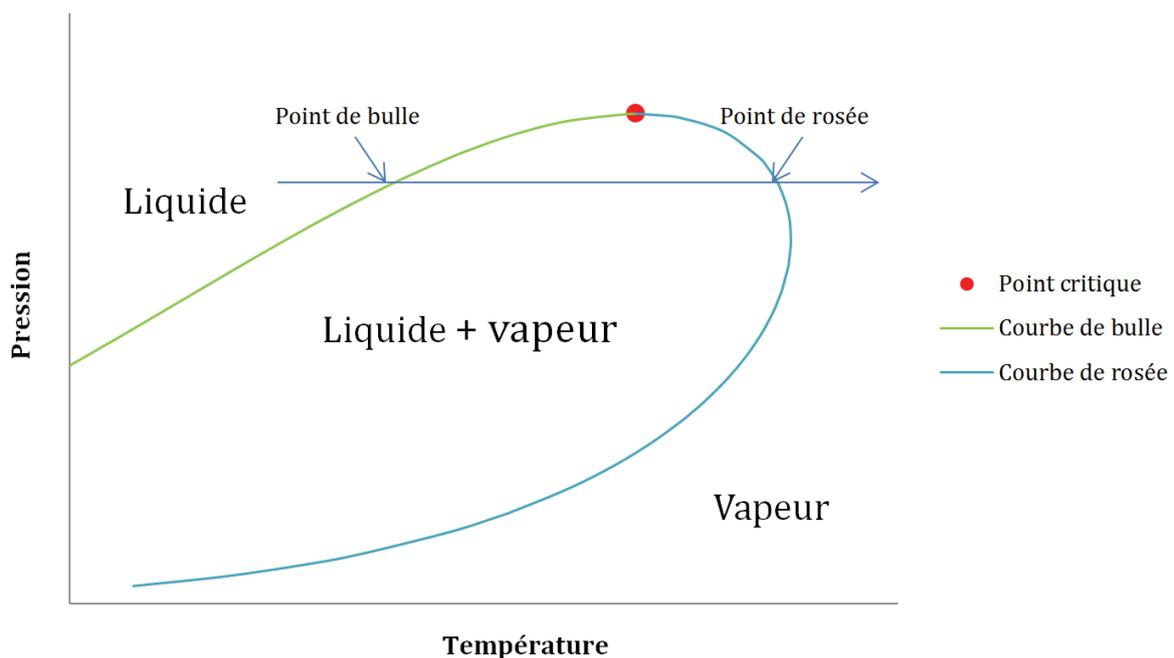


Figure 2 : Positions du point critique et des points de bulle et de rosée.

Le point critique n'étant pas toujours au cricondenbar (point de plus haute pression sur l'enveloppe de phases), la traversée de l'enveloppe sur une isobare peut se faire en passant deux fois la courbe de bulle (Figure 3) ou deux fois la courbe de rosée (Figure 4).

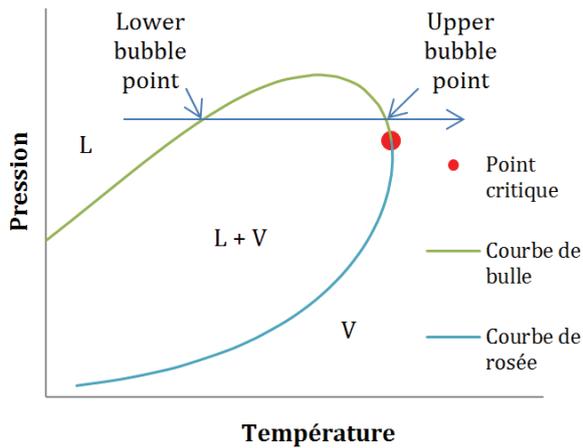


Figure 3 : Positions des deux points de bulle.

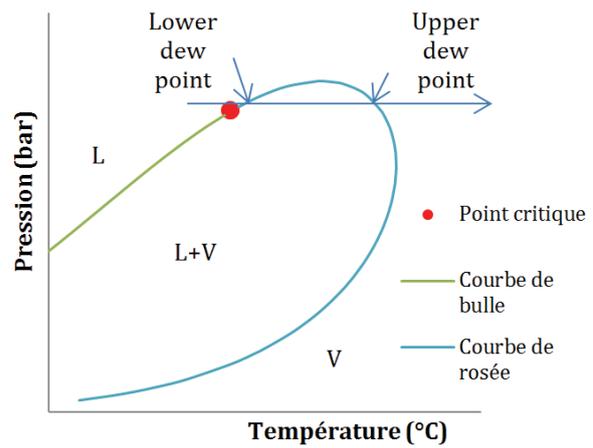


Figure 4 : Positions des deux points de rosée.

Dans le cas où il y a deux points de bulle sur une isobare, le *lower bubble point* correspond à l'apparition de manière homogène des premières bulles dans la phase principale liquide et le *upper bubble point* correspond à la contraction jusqu'à disparition des dernières bulles dans la phase principale.

Dans le cas où il y a deux points de rosée sur une isobare, le *lower dew point* correspond à la formation de manière isolée de gouttes dans la phase principale en conditions supercritiques et le *upper dew point* correspond à l'expansion jusqu'à disparition des gouttes dans la phase principale en conditions supercritiques.

Le comportement des phases d'un fluide liquide ou vapeur est régi par des équations d'état. Les équations d'état les plus couramment utilisées dans le domaine pétrolier par exemple, sont les équations cubiques de Soave-Redlich-Kwong³ (SRK) et de Peng-Robinson⁴ (PR), qui sont des modifications de la première équation d'état cubique de Van der Waals (1873). Nous présentons ici l'équation de Peng Robinson :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m^2 + 2V_m b - b^2}$$

Avec P la pression, R la constante des gaz parfaits, T la température, V_m le volume molaire du mélange, a et b des paramètres.

Dans le cas d'un mélange, quand l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur est atteint, les fugacités de chaque composant dans chaque phase sont égales :

$$f_i^V = f_i^L$$

où f est la fugacité, V et L indiquent respectivement la phase vapeur et liquide, et i désigne un composant. Si la phase vapeur est considérée comme un gaz parfait et la phase liquide comme une solution idéale (les interactions entre les molécules sont toutes identiques), alors on a :

$$Py_i\phi_i^V = P_ix_i\phi_i^L$$

où P est la pression totale du système, x_i et y_i sont les fractions molaires du composant i respectivement dans la phase liquide et dans la phase vapeur. ϕ_i^V et ϕ_i^L sont les coefficients de fugacité du composant i dans la phase vapeur et liquide respectivement.

Les équations d'état permettent de faire le lien entre la pression et le coefficient de fugacité ϕ_i à travers le paramètre a . Ces liens sont complexes et ne sont pas l'objet de ces travaux, on ne les détaillera donc pas plus avant ici.

Expérimentalement, les diagrammes de phases sont traditionnellement obtenus à l'aide d'une cellule PVT (Pression-Volume-Température) en conditions isothermes^{5,6}. Dans une cellule PVT, le corps pur ou le mélange à étudier est placé dans une colonne dont le volume varie de 50 ml à 1000 ml et possédant une fenêtre d'observation (Figure 5, gauche).

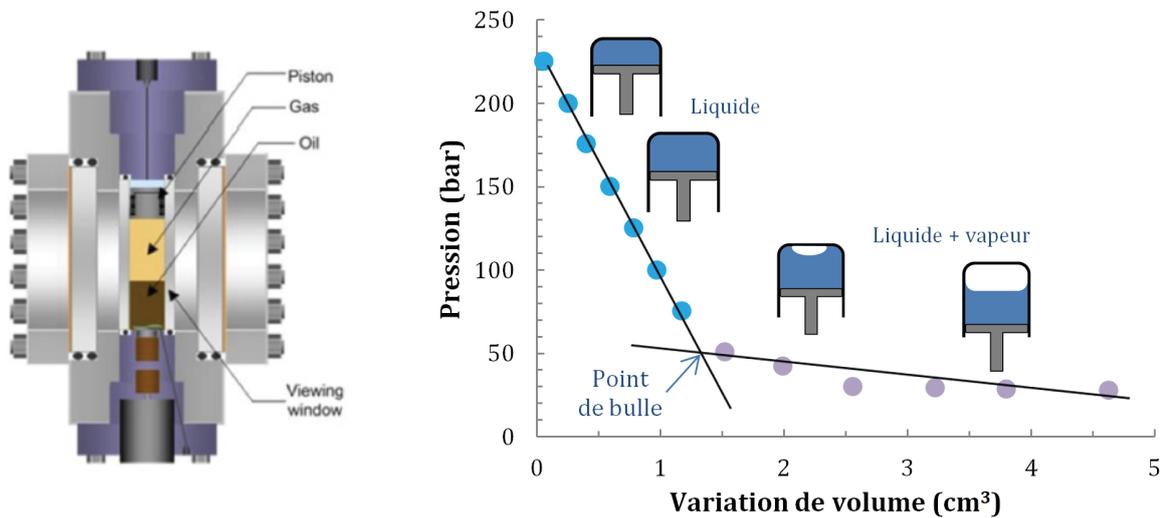


Figure 5 : A gauche, schéma d'une cellule PVT conventionnelle. A droite, exemple d'un graphique représentant la pression en fonction de la variation de volume de la cellule lors d'une détente isotherme réalisée à IFPEN (la nature du fluide est confidentielle).

La pression est exercée sur le fluide par un piston, et ce même piston est utilisé pour faire varier le volume. La cellule entière est placée dans une étuve pour le contrôle de la température. La méthodologie consiste à faire une détente isotherme et à tracer la courbe pression - variation de volume (Figure 5, droite). Les points de transition sont marqués par les ruptures de pentes.

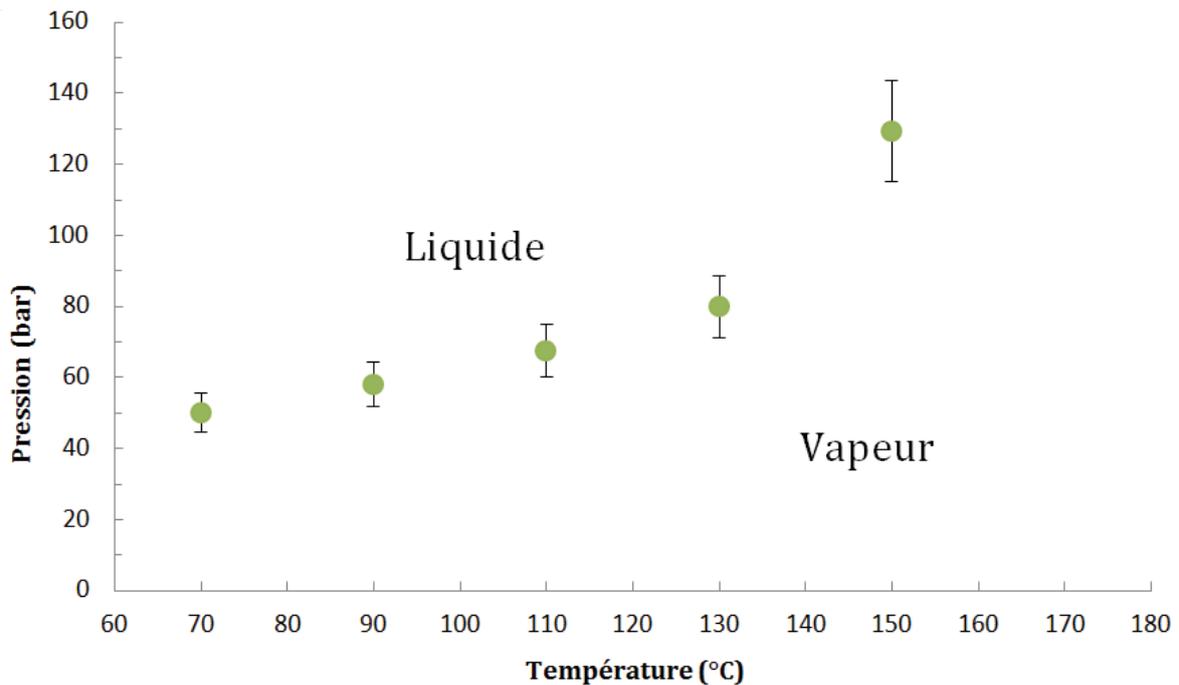


Figure 6 : Diagramme de phases P-T d'un corps pur obtenu sur une cellule PVT à IFPEN par le département *Expérimentation et évolution des outils*. Les paramètres (pression et température) sont aléatoires car les données sont confidentielles, cependant, les barres d'erreur ($\pm 11\%$) sont d'origine.

Cette méthode, bien que précise, présente trois inconvénients majeurs :

(i) Les temps d'atteinte d'équilibre (pour chaque point) sont de l'ordre de quelques heures à quelques jours en raison de la quantité de matière du mélange. Pour accélérer le processus, la cellule peut être retournée plusieurs fois afin d'augmenter la surface de diffusion. Cette méthode permet en moyenne l'obtention d'environ un point par jour.

(ii) Les volumes mis en jeu font que les mesures de sécurité doivent être importantes (soupapes de sécurité, contrôle périodique de la tenue mécanique de la cellule) sur ces installations afin de respecter la DESP⁷ (Directive Européenne des Equipements Sous Pression).

(iii) L'incertitude sur la pression de $\pm 11\%$ est élevée.

1.2 La viscosité

La viscosité d'un fluide Newtonien (eau, alcool, acétone...) dépend de sa température et de sa pression. Elle résulte des frictions internes du fluide. Isaac Newton définit, en 1667, la viscosité selon le schéma présenté sur la Figure 7. Elle se manifeste par la force à exercer sur une surface de fluide pour maintenir sa vitesse constante.

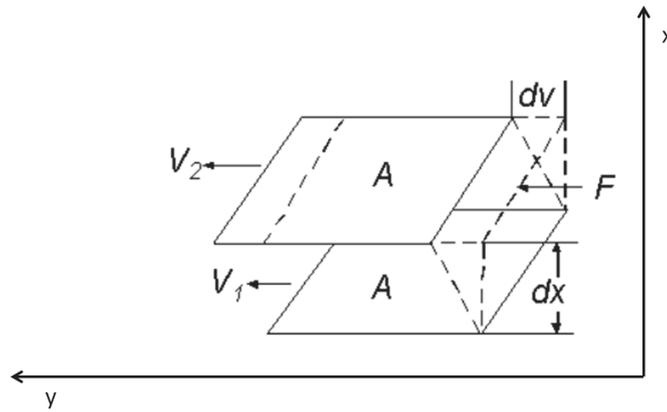


Figure 7 : Schéma de deux plans parallèles de fluides de surface A , séparés d'une distance dx et se déplaçant dans la même direction à des vitesses différentes v_1 et v_2 . F est la force nécessaire à appliquer pour maintenir la différence de vitesse constante⁸

Newton a fait l'hypothèse que la force F est proportionnelle à la différence de vitesse des deux surfaces, donnant ainsi :

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv_y}{dx}$$

Avec η , la viscosité dynamique du fluide, exprimée en $Pa.s$, v_y la composante en y de la vitesse (en $m.s^{-1}$). Le taux de cisaillement est défini dans cet exemple comme $\dot{\gamma} = \frac{dv_y}{dx}$, en s^{-1} , la contrainte de cisaillement comme $\sigma = \frac{F}{A}$, en Pa .

Dans le cas d'un fluide non Newtonien, la viscosité dépend aussi de son taux de cisaillement. Cela est particulièrement le cas concernant les fluides complexes (solutions de polymères, émulsions, suspensions de particules, etc.)

Historiquement, la chute d'une bille dans un fluide permet de mesurer la viscosité de ce dernier à condition que l'écoulement autour de la bille soit laminaire et qu'elle soit assez loin des parois du récipient pour négliger les effets de bord⁹. Dans ces conditions, les mesures de viscosité sous forts taux de cisaillement ne sont pas possibles (cela impliquerait une vitesse élevée de la bille et donc l'apparition de turbulences).

En mesurant les forces de résistance au déplacement d'un fluide, les rhéomètres sont traditionnellement utilisés pour déterminer sa viscosité. Ces appareils commerciaux (rotatifs de type Couette, plan-plan et cône-plan, ou capillaire) peuvent intégrer une régulation de température, de pression ou même l'application d'un champ externe mais leur coût est généralement élevé (plusieurs dizaines de k€¹⁰).

1.3 La tension de surface

Une interface est une zone de contact (supposée infiniment mince) entre deux phases immiscibles. Dans un liquide à l'équilibre, les molécules sont dans une configuration qui minimise l'énergie totale. Afin d'amener une molécule à l'interface, il faut lui fournir de l'énergie afin de s'éloigner du minimum énergétique. Cette énergie par unité de surface est appelée

tension de surface γ . Pour augmenter de dA l'aire de la surface d'un liquide, il faut fournir le travail γdA où γ est la dérivée de l'enthalpie libre G (en J) par rapport à l'aire A de l'interface, à température T , pression P , et quantité de matière n constantes.

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,n}$$

L'unité de la tension de surface γ est le $J.m^{-2}$ mais le $N.m^{-1}$ est le plus couramment utilisé.

Afin de mesurer la tension de surface d'un liquide, on peut utiliser entre autres la méthode de la goutte pendante¹¹, de la montée capillaire¹² ou de la plaque de Wilhelmy¹³. Pour les faibles tensions interfaciales (typiquement $\gamma < 5 mN.m^{-1}$), la méthode de la goutte tournante¹⁴ est la plus couramment utilisée.

Les méthodes de mesure des propriétés thermodynamiques décrites ci-avant ont été développées pour des systèmes à l'échelle macroscopique. La réglementation liée à la sécurité doit être respectée, le temps d'acquisition est souvent long et nécessite plusieurs dizaines de millilitres de l'échantillon à étudier, échantillon qui peut être onéreux ou disponible en faible volume uniquement. Pour répondre à ces problématiques, plusieurs outils et méthodologies basés sur la microfluidique ont été développés au cours des dernières années. Nous verrons que l'intérêt principal de ces approches est la vitesse d'acquisition, qui permet de faire du criblage rapide avec un minimum de volume d'échantillon.

2 La microfluidique pour la thermodynamique

Durant les dernières décennies, le développement des outils de microfabrication a permis d'aborder les problématiques sur la caractérisation des propriétés thermodynamiques par la microfluidique. Ces outils sont de nos jours largement utilisés pour l'analyse et la caractérisation dans ce domaine. Nous présentons dans cette partie des outils microfluidiques mis au point pour la détermination des propriétés mentionnées précédemment.

2.1 La microfluidique

2.1.1 L'échelle microfluidique

La microfluidique est la science de la manipulation de fluides pour des tailles allant de 1 à 500 μm . Elle permet d'observer le comportement de phases liquides ou gazeuses en écoulement ou à l'arrêt dans un canal pouvant faire plusieurs dizaines de centimètres de long et quelques dizaines de micromètres de large et de profondeur. Les volumes manipulés sont au plus de quelques millilitres. En raison des faibles échelles présentées, on verra que la microfluidique offre un rapport Surface/Volume élevé, favorisant l'atteinte des équilibres thermodynamiques plus rapidement qu'à l'échelle macroscopique. Elle offre également une plus grande finesse de contrôle des conditions opératoires (pression, température) et sur les paramètres hydrodynamiques (vitesse des fluides, nombre de Reynolds) dans les canaux.

A l'échelle microfluidique, les effets inertiels, à l'origine de la turbulence, sont généralement négligeables face aux effets visqueux. Le nombre adimensionnel de Reynolds (Re) met en rapport ces deux forces et sa valeur nous renseigne sur le type d'écoulement.

$$Re = \frac{\text{Forces inertiels}}{\text{Forces visqueuses}} = \frac{\rho u l_c}{\eta}$$

Avec ρ la masse volumique du fluide (en $kg.m^{-3}$), u sa vitesse (en $m.s^{-1}$), η sa viscosité dynamique (en $Pa.s$) et l_c la longueur caractéristique de la section transverse (en m) généralement définie, pour un canal, comme :

$$l_c = 4 * \frac{\text{Surface de la section transverse du canal}}{\text{Périmètre mouillé}}$$

Le nombre de Reynolds donne une indication quant au régime de l'écoulement (de laminaire à turbulent). Les valeurs du nombre de Reynolds marquant les transitions de type d'écoulement varient selon la configuration de l'écoulement et selon les sources. Ainsi, dans une conduite, il est couramment admis (à l'image de paramètres des logiciels de la suite Mecaflux¹⁵ par exemple) que le régime est laminaire pour $Re < 2000$, transitoire si $2000 < Re < 3000$ et turbulent si $Re > 3000$.

Dans la grande majorité des cas, les écoulements dans les microsystèmes sont laminaires en raison des petites échelles (faibles sections). Toutefois, dans certaines conditions, des fluides (fluides supercritiques) présentent de faibles viscosités associées à de fortes densités qui permettent d'atteindre des régimes turbulents purement inertiels, même en microfluidique¹⁶. D'autres nombres sans dimension permettent d'avoir une indication sur les phénomènes prédominants en microfluidique, les plus usuels sont présentés sur le tableau ci-après (Tableau 2).

Tableau 2 : Nombres sans dimension

Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\eta}{\rho D}$	Rapport de la diffusivité du mouvement sur la diffusivité moléculaire
Nombre de Péclet	$Pe = \frac{v l_c}{D}$	Rapport du transfert de matière par convection sur le transfert de matière par diffusion
Nombre de Weber	$We = \frac{\rho v^2 l_c}{\gamma}$	Rapport des forces d'inertie sur la tension superficielle

Avec D le coefficient de diffusion moléculaire et γ la tension interfaciale.

2.1.2 Les écoulements en microfluidique

Comme mentionné précédemment, un avantage de la microfluidique est la facilité à générer des écoulements laminaires. De ce fait, l'équation (1) de Navier-Stokes (équation qui décrit le mouvement de fluides newtoniens) peut être simplifiée.

$$\rho \partial_t \vec{u} + \rho (\vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{u} = -\overrightarrow{\text{grad}}(p) + \eta \Delta \vec{u} \quad (1)$$

Les microsystèmes que nous avons utilisés dans ce travail de thèse ont une section transverse

trapézoïdale dont la hauteur est un ordre de grandeur en dessous de la largeur. De plus amples détails seront donnés dans le chapitre 2. Pour simplifier le calcul des profils de vitesse auxquels nous serons confrontés, nous faisons l'hypothèse que les écoulements se font entre deux plaques parallèles (Figure 8).

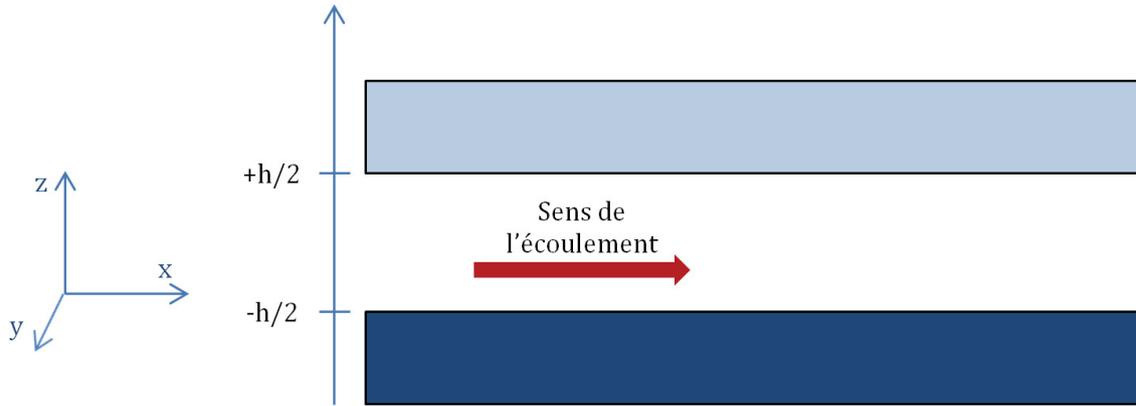


Figure 8 : Schéma de la coupe longitudinale d'un canal microfluidique et représentation du référentiel utilisé.

Dans ce cas, nous faisons les hypothèses que les écoulements sont laminaires, dans la direction Ox uniquement et que la vitesse ne dépend que z . Nous pouvons donc faire les simplifications suivantes :

$$\frac{\partial_t u_x}{0} + \frac{u_x \partial_x u_x}{0} + \frac{u_y \partial_y u_x}{0} + \frac{u_z \partial_z u_x}{0} = -\frac{1}{\rho} \partial_x p + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\partial_x^2 u_x}{0} + \frac{\partial_y^2 u_x}{0} + \partial_z^2 u_x \right) \quad (2)$$

D'où :

$$\eta \partial_z^2 u_x + K = 0 \quad (3)$$

Avec $K = -\partial_x p$. En intégrant cette équation et en prenant compte les conditions limites ($u(\pm \frac{h}{2}) = 0$), on obtient le profil de vitesse suivant :

$$u_x(z) = \frac{K}{2\eta} \left(-y^2 + \frac{h^2}{4} \right) \quad (4)$$

Le profil de vitesse de l'écoulement d'eau dans une puce microfluidique (qui sera utilisée pour ce travail de thèse) a également été modélisé avec le logiciel COMSOL à titre d'exemple. Le schéma de la modélisation est présenté Figure 9. Nous pouvons constater que le profil de vitesse est de forme parabolique, comme l'équation(4).

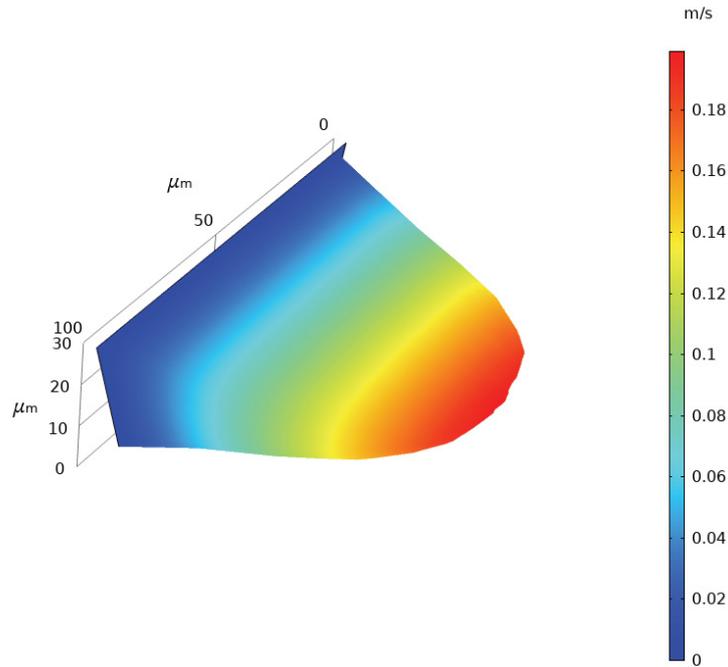


Figure 9 : Profil de vitesse d'un écoulement d'eau à 1 ml/h dans un canal de section trapézoïdale de largeur $100 \mu\text{m}$ et de hauteur $30 \mu\text{m}$.

En microfluidique, les écoulements peuvent être homogènes (Figure 10 (a)). Ils peuvent se présenter sous forme de train de gouttes (Figure 10 (b et c)) ou annulaire (Figure 10 (d)) ou segmentés (Figure 10 (e)). De tels écoulements sont obtenus avec des géométries flow-focusing (Figure 10 (b)), jonction T (nommée par sa forme, (e)) ou avec des capillaires imbriqués (Figure 10 (c)).

Les co-écoulements (Figure 10 (f)) peuvent être produits avec des jonctions Y ou T (Figure 10 (e et f)). Toutes ces formes d'écoulement dépendent des débits et ratios de débit appliqués à l'écoulement.

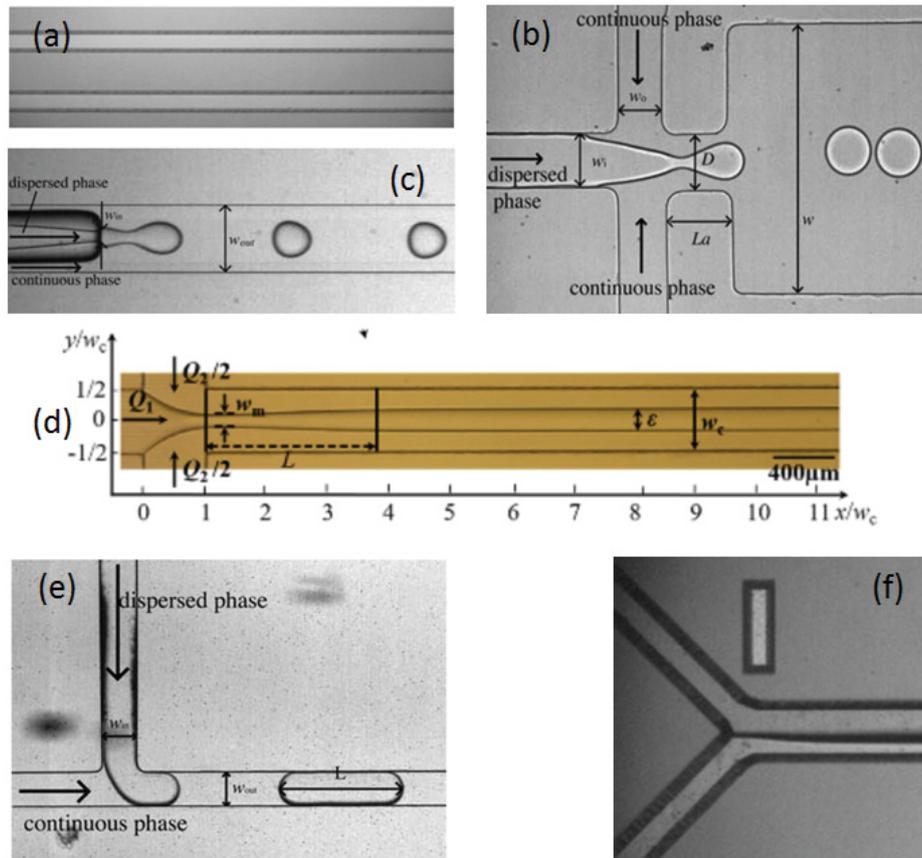


Figure 10 : Photos d'écoulements dans des canaux microfluidiques, (a) homogène liquide, (b et d) géométrie flow-focusing^{17,18}, (c) capillaires imbriqués¹⁷, (e) Géométrie jonction T¹⁷ et (f) jonction Y.

La caractérisation de propriétés thermodynamiques dans des conditions de haute pression et haute température avec une grande variété de fluides présente un intérêt dans de nombreux domaines tels que l'industrie pétrolière (dans les conditions réservoir ou procédé) ou encore la recherche en biologie (dans les conditions sous-terraines et sous-marines). Pour toutes les raisons citées précédemment, durant les dernières années, la microfluidique a évolué pour atteindre des conditions de haute pression et température et répondre aux demandes de la recherche et de l'industrie.

2.2 La microfluidique haute pression et haute température (HP HT)

2.2.1 Matériaux de fabrication

Les progrès réalisés en microfabrication ont permis l'émergence de la microfluidique HP-HT depuis 2007, Plusieurs types de matériaux peuvent être considérés pour la fabrication de dispositifs microfluidiques.

Les tubes capillaires en **silice**, **verre** ou **saphir** offrent une bonne tenue en pression et en température, ainsi qu'un accès optique. Ils sont utilisés dans le cas d'expérimentations en écoulement continu avec une hydrodynamique bien contrôlée¹⁹ ou en batch (le capillaire faisant office de volume de réaction sous débit nul).

Les systèmes microfluidiques en **métal** (Figure 11 (a)) sont fabriqués par ablation laser²⁰ ou par électroérosion (Electrical Discharge Machining). Ils permettent de tenir à des pressions de plusieurs centaines de bar et de monter en température tant qu'elle reste inférieure à la température de transition du métal (jusqu'à 800 °C pour un alliage à base de nickel par exemple). Ces microsystemes sont compatibles avec un grand nombre de produits chimiques, hormis les acides forts (le matériau des joints d'étanchéité sera à sélectionner également pour des questions de compatibilité).

Les systèmes microfluidiques en **céramique** (Figure 11 (b)) sont fabriqués par moulage²¹ et sont particulièrement utilisés pour travailler à très hautes températures (jusqu'à 1200 °C). Ces derniers peuvent être fabriqués sans salle blanche, cependant la résolution des canaux reste limitée en raison de la précision des méthodes utilisées pour leur microfabrication.

Le principal inconvénient des deux derniers types de microsystemes cités est l'absence de fenêtre de visualisation optique. Afin de remédier à cela et permettre l'accès à des mesures *in situ*, d'autres types de microsystemes transparents ont été développés. Les systèmes microfluidiques gravés dans une plaque de verre et fermés par une seconde plaque de verre (microsystemes **verre-verre**, Figure 11 (c)) sont fabriqués par gravure au HF (acide fluorhydrique) ou par gravure BOE (Buffer Oxide Etch, solution de HF tamponnée au NH_4F)²². Les différentes parties sont ensuite collées par collage thermique (fusion). Ce type de microsystemes peut permettre de travailler à des pressions pouvant aller jusqu'à 400 bar à basse température sur des designs spécifiques²³. Le principal inconvénient est leur faible conductivité thermique (de l'ordre de $1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Cela peut limiter les changements rapides de température et ainsi entraîner une inhomogénéité thermique du microsysteme. L'accès optique, la facilité de fabrication ainsi que leur disponibilité commerciale font que les microsystemes verre-verre sont largement utilisés à température ambiante pour des pressions inférieures à 50 bar .

Les systèmes microfluidiques gravés dans une lame de **silicium** et fermés par une lame de **Pyrex®** via un collage anodique (Figure 11 (d)) ont beaucoup d'avantages. La bonne conductivité thermique du silicium ($148\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) permet d'avoir une température homogène sur la puce et un contrôle thermique précis. La résistance mécanique du collage permet d'atteindre des conditions élevées de pression et de température²⁴ (300 bar à 400 °C par exemple, toujours sur des designs spécifiques). La résistance chimique de ces matériaux permet leur utilisation avec une large gamme de produits chimiques. La mouillabilité du silicium peut être modifiée par silanisation²⁵ (ainsi que celle du verre et du Pyrex®). De plus le Pyrex® permet une observation directe. Les microsystemes silicium-Pyrex® sont donc un bon outil pour le travail en pression et en température et compatibles avec un large choix de produits chimiques.

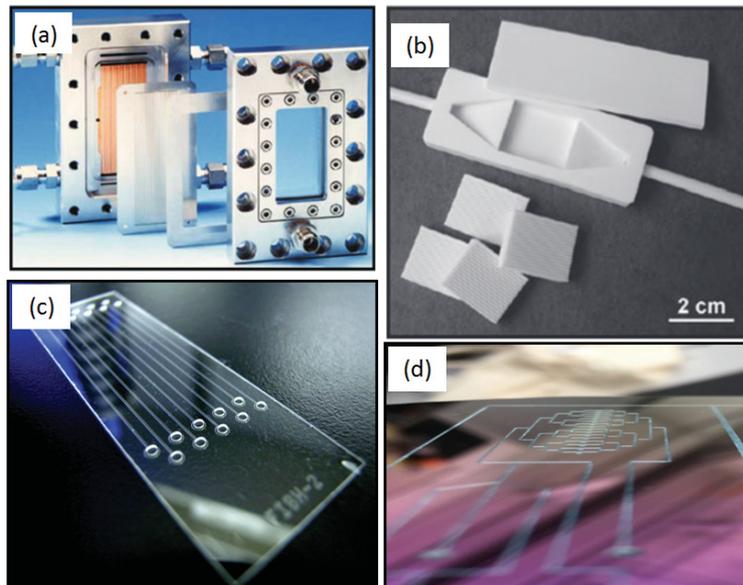


Figure 11 : Exemples de système microfluidiques. (a) Métal²⁶, (b) céramique²¹, (c) verre, (d) silicium-Pyrex®.

Ces différents systèmes microfluidiques ont permis d'élargir la gamme des pressions et températures pour les mesures de propriétés thermodynamiques en microfluidique. Les méthodologies qui ont été développées utilisant ces dispositifs sont détaillées pour chaque propriété ciblée.

2.2.2 Connectiques

Les connectiques permettent de relier le microsystème aux équipements extérieurs macroscopiques permettant la gestion des fluides (pompes, BPR, *etc.*). Leur choix est fait en fonction de la compatibilité chimique avec les fluides, de la résistance mécanique et thermique ainsi que de flexibilité souhaitée. Elles se divisent en deux catégories, les connectiques permanentes (Figure 12 (a-c)) et non-permanentes (Figure 12 (d-e)).

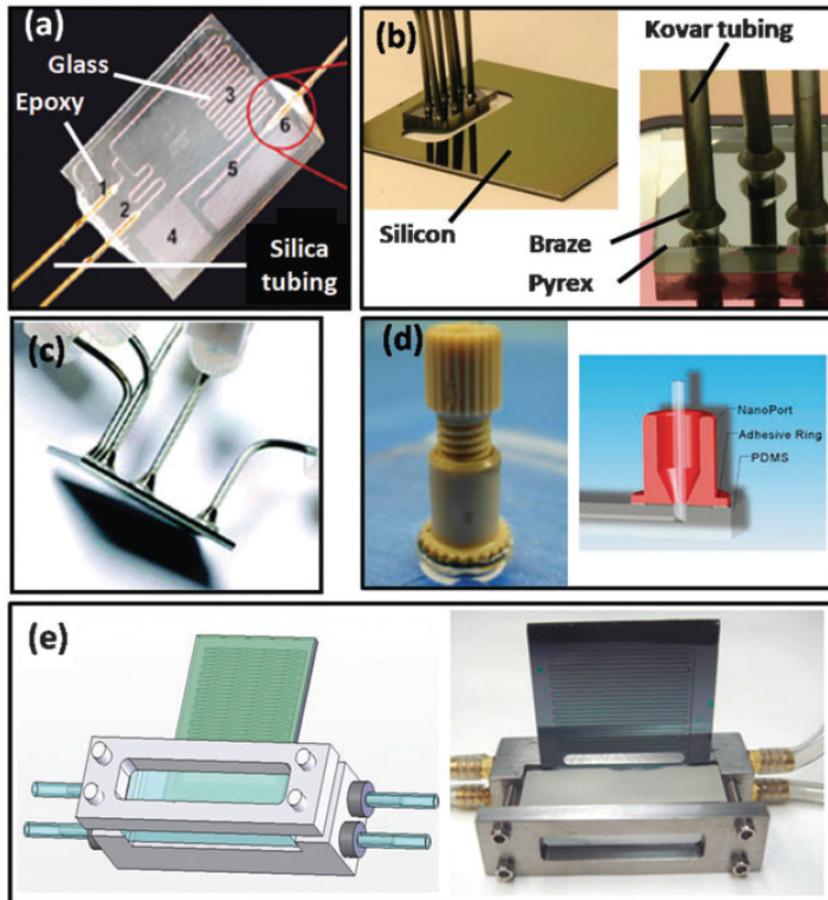


Figure 12 : Différents types de connectiques pour les microsystèmes²⁷. (a) Connection à la colle époxy. (b) Brasage. (c) Soudure. (d) Nanoports. (e) Pièces de compression modulables.

2.2.3 Régulation, contrôle et mesure des conditions opératoires

Le contrôle des conditions opératoires est essentiel dans l'acquisition de données expérimentales car les propriétés thermodynamiques des fluides en dépendent directement. Il est donc essentiel d'être dans des conditions stables d'équilibre thermodynamique pour les mesurer. Les principaux paramètres à maîtriser et à mesurer sont la pression, la température et la composition des mélanges (qui est contrôlée par les débits). Dans cette partie, nous détaillons les outils développés et les méthodes mises en place pour contrôler ces paramètres en microfluidique.

2.2.3.1 Température

De nombreuses techniques de contrôle et de mesure de la température de microsystèmes ont été développées au cours des dernières décennies (Miralles *et al.*²⁸). Les systèmes élaborés produisent des rampes de températures pouvant varier de $0,1$ à 2000 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$. Ils permettent d'avoir une température homogène entre -3 $^{\circ}\text{C}$ et 200 $^{\circ}\text{C}$ ou d'établir des gradients de température sur les microsystèmes pouvant aller jusqu'à 40 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$ tout en conservant une incertitude acceptable.

Parmi ces méthodes, le **chauffage indirect** regroupe les composants chauffants commercialisés ainsi que les plaques et talons chauffants, mais aussi le chauffage via des réactions chimiques exothermiques ou par effet Joule. Ces approches permettent de chauffer le fluide indirectement

en chauffant d'abord le microsysteme. Le **chauffage direct**, quant à lui, consiste à chauffer directement le fluide par radiation.

Chauffage indirect

V. Casquillas *et al.*²⁹ ont développé un outil microfluidique en polydiméthylsiloxane (PDMS) permettant de chauffer le canal étudié, grâce à un autre canal situé au-dessus, dans lequel circule un fluide caloporteur (Figure 13 (a)). La température du fluide caloporteur est contrôlée par un module Peltier (le fluide circule dans un sens pour chauffer et dans le sens inverse afin de refroidir). Malgré la faible conductivité thermique du PDMS, la rampe de température peut atteindre $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

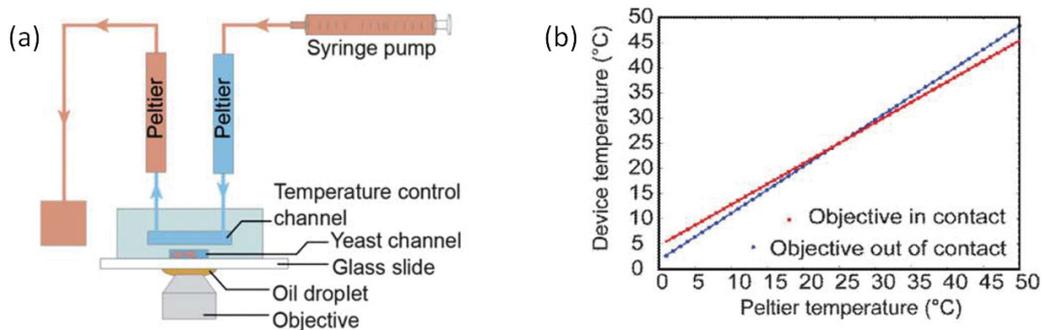


Figure 13 : (a) Schéma du montage expérimental. Le canal chauffant est placé juste au-dessus du canal microfluidique. (b) Température du module Peltier en fonction de la température du microsysteme²⁹.

Dans leurs travaux, Khandurina *et al.*³⁰ ont placé sur des microsystemes en verre un module Peltier de part et d'autre de la zone d'injection (Figure 14). De cette manière, ils ont pu réaliser des rampes de température de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

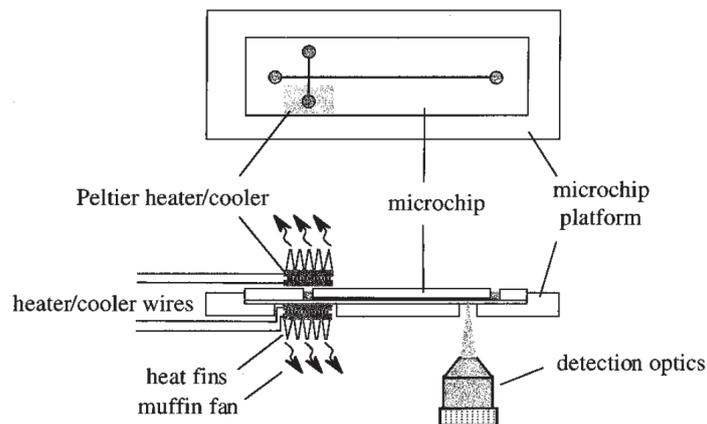


Figure 14 : Schéma du module Peltier placé de part et d'autre de la zone d'injection³⁰.

Maltezos *et al.*³¹ ont intégré directement dans leurs microsystemes (en PDMS puis en verre) des micro-jonctions Peltier reliées à un élément de cuivre pour chauffer et refroidir localement. Ils ont aussi intégré des sondes de thermocouple au microsysteme (Figure 15). L'avantage de leur montage réside dans le fait que le microsysteme est chauffé de façon locale et donc que grâce aux faibles volumes, il est possible d'atteindre des rampes de température montantes de $107\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ et des rampes de température descendantes de $89\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

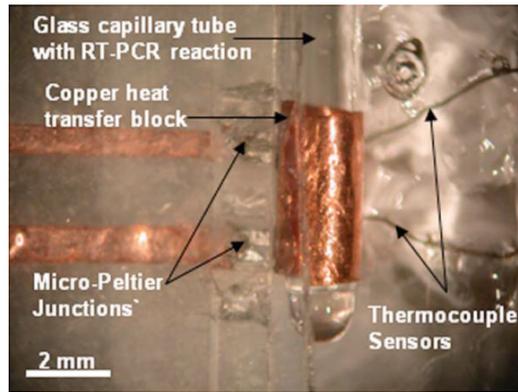


Figure 15 : Montage expérimental des micro-jonctions Peltier intégrées au système microfluidique³¹.

La génération d'un gradient de température au travers d'un microsystème est possible en plaçant deux modules Peltier à des températures différentes de part et d'autre du système. De cette manière Matsui *et al.*³² ont réussi à générer un gradient de $13,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$ dans une puce microfluidique en PDMS sur une longueur de 4 mm . Laval *et al.*³³ ont aussi utilisé cette méthode pour la lecture directe d'un diagramme de solubilité composition-température.

Guijt *et al.*³⁴ ont développé un microsystème utilisant la chaleur dégagée par une réaction exothermique ou la chaleur consommée par une réaction endothermique pour faire varier la température de la région étudiée (Figure 16). Cette méthode permet d'atteindre des températures variant de $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $76\text{ }^{\circ}\text{C}$. Par le même procédé, Maltezos *et al.*³⁵ ont réussi à refroidir jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et ont montré que l'angle entre les canaux lors de la rencontre des deux fluides dont la réaction est endothermique a un impact local sur la chaleur consommée par la réaction.

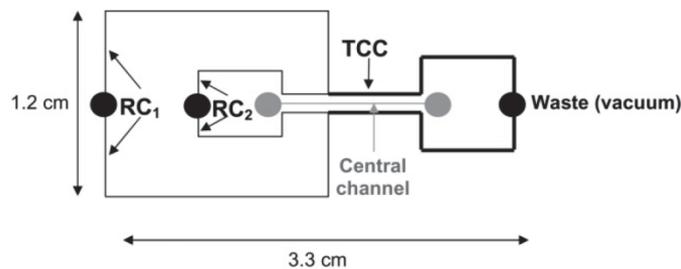


Figure 16 : Schéma du montage où les fluides dans RC1 et RC2 réagissent et la chaleur produite ou consommée chauffe ou refroidit le canal central³⁴.

D'autres méthodes se basent sur l'utilisation de l'effet Joule^{36,37,37,38,38}. La relation étant linéaire entre la puissance dissipée et le flux de chaleur, le calibrage de ce type de contrôle de température est relativement facile. Ainsi, la chaleur dégagée en faisant circuler un courant électrique directement dans le matériau de fabrication du système ou sur un dépôt conducteur intégré augmente la température du microsystème. De la même manière, De Mello *et al.*³⁹ ont développé un système utilisant l'effet Joule sur des liquides ioniques, s'écoulant dans un canal parallèlement au canal étudié (Figure 17).

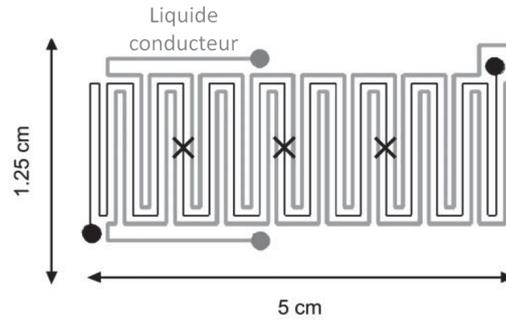


Figure 17 : Schéma du système microfluidique où le liquide conducteur s'écoule dans un canal différent et parallèlement au canal étudié. L'effet Joule produit dans ce canal parallèle chauffe le système³⁹.

Chauffage direct

Les méthodes précédentes consistaient en la diffusion de la chaleur d'une source vers le fluide au travers du matériau de construction du microsystème. Le chauffage par radiations électromagnétiques permet de modifier la température des fluides dans les microsystèmes en l'absence de source de chaleur externe, en agissant directement sur le fluide lui-même.

Le chauffage par **micro-ondes** permet de chauffer sans source de chaleur et sans être en contact avec le système. Grâce aux techniques de fabrication il est possible d'intégrer aux microsystèmes des guides de micro-ondes afin d'élever la température en un endroit précis. Ces lignes de transmission des ondes peuvent être en Chrome/Or⁴⁰ (Cr/Au, 10 nm/500 nm, déposées par évaporation), en cuivre⁴¹ ou en alliage plus complexe⁴². Shaw *et al.*⁴³, ont utilisé les micro-ondes afin de chauffer le matériau du microsystème (verre) qui chauffe à son tour le fluide. De cette manière, l'intégration de guide d'onde dans la fabrication n'est pas nécessaire.

Un **laser** peut également être utilisé comme méthode de chauffage afin d'élever la température localement. La surface chauffée est typiquement de la taille du faisceau laser (disque de quelques dizaines de micromètres de diamètre) et la zone sur laquelle le laser est concentré peut être définie au micromètre près. Ces raisons font que le laser est uniquement utilisé afin de produire une différence de température locale dans un système. Il peut être également utilisé pour changer la trajectoire de gouttes⁴⁴, augmenter la température de nanogouttes⁴⁵, ou pour contrôler le déplacement de bulles de gaz dans une huile silicone en chauffant localement le substrat du système^{46,17}.

2.2.3.2 Pression

Il existe plusieurs façons de travailler sous pression. Il est possible de fixer un débit d'injection du fluide en laissant la sortie à pression atmosphérique. De cette manière, un gradient de pression est généré entre l'entrée et la sortie du microsystème⁴⁷. Ce gradient de pression, dû à la perte de charge ΔP générée le long du canal, induit une variation de pression sur toute sa longueur. En microfluidique, le plus souvent, dans le cas d'un régime purement laminaire, la perte de charge suit la loi :

$$\Delta P = R_{hydro} * Q \quad (5)$$

Avec Q le débit exprimé en $m^3.s^{-1}$, la résistance hydrodynamique R_{hydro} dépend de la géométrie de la coupe transverse du canal, de la longueur L du canal et de la viscosité η du fluide (Figure 18).

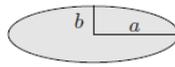
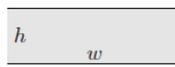
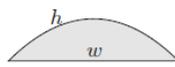
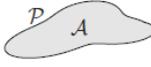
shape		R_{hyd} expression
circle		$\frac{8}{\pi} \eta L \frac{1}{a^4}$
ellipse		$\frac{4}{\pi} \eta L \frac{1 + (b/a)^2}{(b/a)^3} \frac{1}{a^4}$
triangle		$\frac{320}{\sqrt{3}} \eta L \frac{1}{a^4}$
two plates		$12 \eta L \frac{1}{h^3 w}$
rectangle		$\frac{12 \eta L}{1 - 0.63(h/w)} \frac{1}{h^3 w}$
square		$28.4 \eta L \frac{1}{h^4}$
parabola		$\frac{105}{4} \eta L \frac{1}{h^3 w}$
arbitrary		$\approx 2 \eta L \frac{P^2}{A^3}$

Figure 18 : Expression de la résistance hydrodynamique en fonction de la géométrie du canal⁴⁸.

Afin d'avoir une pression uniforme dans le microsystème il est donc nécessaire de travailler en mode statique.

Pour travailler à une pression supérieure à la pression atmosphérique, plusieurs techniques ont été développées. Il est possible d'utiliser un grand volume fermé qui a été mis au préalable sous pression à l'aide d'un gaz neutre, l'azote par exemple. La quantité de matière sortant du microsystème étant très faible par rapport au volume du récipient de sortie et la compressibilité des gaz étant très importante, on peut considérer que la pression de sortie reste constante au cours d'une expérience.

Une pompe à piston réglée en mode « pression constante » peut aussi être branchée en sortie de puce. De cette manière la pression de sortie est en permanence ajustée par le déplacement du piston dans le corps de pompe afin de maintenir la pression constante.

On peut travailler à débit imposé, la perte de charge générée peut être mesurée et calculée pour connaître la pression le long du système.

Enfin un déverseur utilisé en régulateur de pression en fin de ligne (Back pressure Regulator - BPR) peut fixer la pression du système (Figure 19). Il est nécessaire de mettre le système sous écoulement à l'aide d'une pompe ou d'un pousse-seringue et d'atteindre la

pression fixée par le BPR pour avoir un écoulement dans l'intégralité du système. Les déverseurs (Figure 19(a)) jouent sur la résistance à la compression d'un ressort qui agit sur un pointeau. Tant que le fluide d'entrée n'exerce pas une force suffisante sur le ressort, il est confiné dans la partie amont du système. Lorsque la pression devient suffisamment élevée, le ressort se comprime et entraîne un pointeau, ce qui libère le canal de sortie. La pression de consigne se règle en comprimant ou décompressant le ressort soit manuellement (avec une vis : TESCO, Swagelok), soit de manière automatique (BPR Jasco). Ce type de mécanisme peut aussi être utilisé comme élément de sécurité (on parle alors de soupape) sur des installations ayant une consigne d'utilisation maximum en pression. Dans ce cas-là, après chaque déclenchement, il est nécessaire de le retarer pour qu'il garde sa précision (qui est généralement de 10 %).

Un autre type de régulateur de pression fonctionne sur le principe du soulèvement d'une membrane souple (EQUILIBAR par exemple) (Figure 19(b)). Un volume est mis sous pression de consigne P_c . Le gaz présent dans ce volume exerce une force sur la membrane. Tant que le fluide du système, dont la pression est P_s , n'exerce pas une force assez grande, la membrane ne se déforme pas. Lorsque $P_s > P_c$, la membrane se déforme, se soulève et crée un passage vers le canal de sortie. De ce fait, la pression globale du système reste constante. On peut noter que ce type de système commercialement disponible est utilisable avec précision sur les écoulements multiphasiques à différents débits.

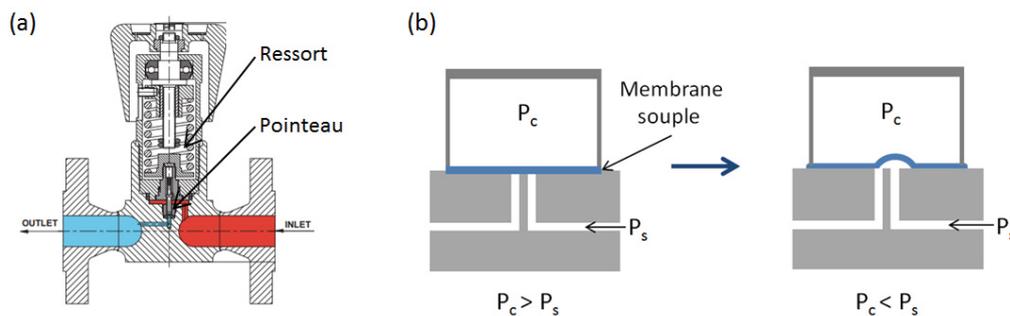


Figure 19 : (a) Schéma d'une soupape à ressort, pour passer dans le canal de sortie, la pression du fluide d'entrée doit être suffisamment élevée pour comprimer le ressort et soulever le pointeau. (b) Schéma du fonctionnement d'une soupape à membrane. Lorsque P_s devient supérieure à P_c , la membrane se déforme et permet au fluide de s'écouler.

2.2.3.3 Débit

Aux débuts de la microfluidique, afin d'établir un débit relativement constant dans un microsystème, on utilisait la gravité. Un large réservoir de liquide était placé en hauteur par rapport au microsystème, ce qui entraînait une différence de pression qui est facilement calculable. Aujourd'hui, les pousse-seringues et pompes à piston sont largement utilisés et le débit est fixé directement sur l'appareillage. Il s'agit toutefois de vérifier la fiabilité et la précision de ces appareillages dans toutes les conditions de hautes pressions et températures. En effet, les débitmètres microfluidiques commerciaux fonctionnent sur une gamme de température ainsi qu'une gamme de pression⁴⁹ qui sont détaillées dans le Tableau 3 p. 50.

En microfluidique, la bonne maîtrise des écoulements se fait d'abord grâce à un contrôle précis des débits. En effet, lorsqu'une ou plusieurs phases sont en écoulement dans un canal microfluidique, l'écoulement pourra se présenter sous différentes formes en fonction des débits appliqués mais aussi de la mouillabilité des fluides avec les parois des canaux et de la géométrie du microsystème pendant l'écoulement au moment de l'introduction des fluides dans les canaux. Nous avons listé quelques écoulements simples ainsi que diverses méthodes permettant de les obtenir dans la section 2.1.2 *Les écoulements en microfluidique* plus haut.

2.2.3.4 Mesure des conditions opératoires

Du fait des petites échelles, la microfluidique présente des challenges pour les mesures des conditions opératoires. Des instruments dédiés ont dû être conçus. Le tableau ci-après (Tableau 3) présente les gammes et les conditions d'utilisation d'appareils de mesure développés au cours des dernières années pour ces mesures à petite échelle.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des spécificités d'une sélection d'appareils de mesures pour la microfluidique

Paramètre	Type de matériel	Gamme de mesure	Conditions particulière	Précision	Réf
Température	Sonde PT100	-200 °C à 600 °C		± 0,5 °C	50
	Thermocouple type K	-200°C à 1250 °C		± 1,1 °C	51
Pression	Capteur de pression	0 à 15000 bar		0,5 % de la mesure	52
Débit	Débitmètre massique thermique	1,5 mg/h à 600 mg/h (25 nl/min à 0,1 ml/min pour de l'eau à 20 °C)	0 bar à 1000 bar 5 °C à 50 °C	2 % de la mesure	53
	Débitmètre Volumique Coriolis	1,6 µl/min à 3 ml/min	0 °C à 70 °C 0 bar à 200 bar	0,2 % de la mesure	54

Le choix des appareils permettant des fixer les conditions opératoires et des appareils de mesure doit donc être fait en fonction des besoins sur la précision souhaitée pour la caractérisation *in situ* de propriétés thermodynamiques.

2.3 Techniques de caractérisation *in situ* pour la microfluidique

Au cours des dernières années, les méthodes de caractérisations à l'échelle macroscopique ont pu être adaptées à la microfluidique par des approches en ligne ou *in situ*. Un des principaux intérêts de la microfluidique haute pression (HP) et en particulier des microréacteurs verre-verre ou silicium-Pyrex® est d'avoir un accès optique aux fluides présents dans les canaux pressurisés par l'utilisation de la microscopie optique. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les techniques de caractérisation *in situ* optique.

2.3.1 Microscopie optique, caméra rapide

Les observations dans les microsystèmes peuvent permettre d'étudier l'hydrodynamique du fluide ou encore la formation, l'évolution et/ou la disparition d'une interface, indicatrices d'une transition de phase par exemple. Ces phénomènes étant souvent extrêmement rapides à l'échelle microscopique, il est donc souvent nécessaire de les suivre en couplant une caméra rapide au microscope. En ajoutant une étape de traitement d'image à cet outil, on peut, dans certains cas, déterminer des concentrations⁵⁵, des tensions interfaciales^{56,57}, des coefficients de diffusion⁵⁸, des viscosités⁵⁹ etc. Par exemple, Zhu et al.⁶⁰ ont quantifié le transfert de matière de CO₂ gazeux via son absorption chimique dans des solutions aqueuses de monoéthanolamine (MEA) dans un écoulement microfluidique segmenté produit par une jonction T en mesurant le volume des bulles de CO₂ le long du canal à l'aide d'une caméra rapide (Figure 20). La réduction de volume des bulles de CO₂ est directement liée à la quantité de CO₂ dissoute dans la solution.

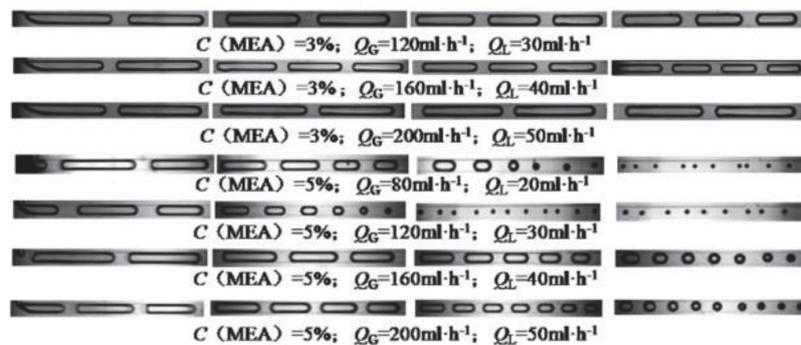


Figure 20 : Images d'un écoulement segmenté (CO₂-MEA) dans un microréacteur. La solubilisation du CO₂ dans la MEA entraîne une diminution de la taille des bulles. Cette diminution peut être suivie par traitement d'image, la quantité de matière solubilisée peut donc être mesurée⁶⁰.

Dans certains cas, l'absence d'interface ou un indice optique trop proche entre les différentes phases ne permet pas d'interprétation par observation optique. Une solution peut être l'ajout d'un traceur comme des molécules ou des particules fluorescentes par exemple.

2.3.2 Fluorescence

La fluorescence est une technique basée sur l'excitation de particules ou de molécules, appelées fluorophores. Lorsque ces fluorophores sont excités par une lumière à une certaine longueur d'onde, ils réémettent immédiatement dans une longueur d'onde différente. Ils sont caractérisés par (i) la longueur d'onde de leur pic d'émission, (ii) la durée de vie de leur état

excité et (iii) l'efficacité de leur fluorescence, c'est-à-dire le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés (Figure 21).

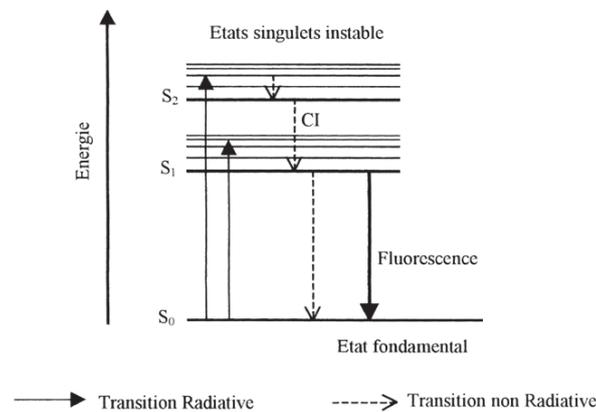


Figure 21 : Diagramme de Jablonsky représentant les états d'énergie d'un fluorophore excité. Le fluorophore ré-émet dans une longueur d'onde différente en redescendant à son niveau d'énergie fondamental⁶¹.

La fluorescence est largement utilisée en microfluidique comme un outil de détection pour du tri de gouttes⁶² mais elle peut aussi être utilisée pour la visualisation ou la mesure de propriétés thermodynamiques comme des coefficients de diffusion, la solubilité, la miscibilité ou des champs de concentration. En 2001, Culbertson et al.⁶³ ont utilisé la fluorescence pour comparer quatre méthodes de caractérisation microfluidique pour la mesure de coefficients de diffusion. De plus amples détails de leur travail seront donnés dans la partie *Transfert de masse et solubilité*. La fluorescence peut aussi être utilisée pour déterminer la concentration d'une espèce, l'intensité du signal émis dépendant de la concentration en fluorophores^{55,64}. C'est sur ce principe que se sont basés Nguyen et al.⁶⁵ pour mesurer la pression minimum de miscibilité du CO₂ dans du pétrole brut (Figure 22 (a)) en utilisant des puces microfluidique silicium-Pyrex® à 60 bar. Une autre approche a été développée par Kuhn et al.⁶⁶ basée sur l'intensité de fluorescence variant en fonction du pH par LIF (Laser-Induced Fluorescence technique), dans un écoulement de Taylor. Le transfert de masse du CO₂ dans une solution alcaline a ainsi pu être mesuré (Figure 22 (b)). La dissolution du CO₂ diminuant la valeur de pH de la solution alcaline, le transfert de masse peut être quantifié par une mesure directe du pH. Cette étude a également été menée sur des systèmes microfluidiques silicium-Pyrex® et a permis de mettre en évidence un lien entre transfert de masse et forme de l'écoulement.

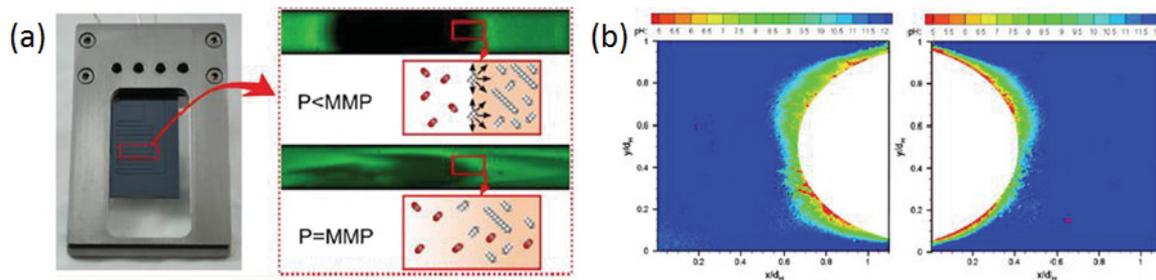


Figure 22 : (a) Exemple d'une méthode de détection de la miscibilité du CO₂ dans les huiles pétrolières⁶⁵. (b) Distribution de la valeur du pH à l'arrière (gauche) et à l'avant (droite) d'une bulle de CO₂. Cette image provient d'une mesure effectuée par LIF⁶⁶.

2.3.3 μ -PIV

Pouvoir cartographier le champ de vitesse d'un écoulement microfluidique représente un intérêt pour quantifier le temps de résidence dans des formes d'écoulement complexes ainsi que pour comprendre les procédés de mélanges (apparition de zones mortes sans flux ou de zones de recirculation par exemple). La μ -PIV (Micro Particle Image Velocimetry) est un outil de caractérisation *in situ* qui permet de mesurer le champ de vitesse de l'écoulement d'un fluide à l'échelle microscopique et ainsi permettre une meilleure compréhension des phénomènes de mélange à l'échelle microscopique. En effet, dans la plupart des cas, le mélange dans un canal microfluidique est gouverné par la diffusion. Dans les autres cas, des mélangeurs passifs ou actifs ont été développés^{67,68} pour accélérer le processus. Ces techniques d'observation sont similaires à celles développées à l'échelle macroscopique (PIV)⁶⁹. La μ -PIV repose sur le suivi de particules fluorescentes introduites dans le fluide. L'hypothèse faite est que ces particules suivent parfaitement l'écoulement du fluide (*i.e.*: (i) les particules sont assez petites et monodisperses pour négliger les forces gravitationnelles et (ii) il n'y a pas d'interaction entre elles et avec les parois. Par un dispositif optique, un laser vient « figer » un plan de l'écoulement. Une caméra CCD prend deux images qui sont ensuite maillées. Une autocorrélation est faite entre les deux images sur les particules tracées, ce qui donne localement le vecteur vitesse d'une particule dans le fluide, et par hypothèse, la vitesse locale du fluide.

Kinoshita *et al.*⁷⁰ ont développé un appareillage de μ -PIV confocale en combinant un scanner confocal haute-vitesse avec une μ -PIV classique. Le système mis en place permet d'obtenir des images des sections transverses de gouttes passant dans un canal microfluidique à 2000 images par seconde. Les images traitées montrent la distribution 2D des vecteurs vitesse sur différentes tranches de la goutte (Figure 23).

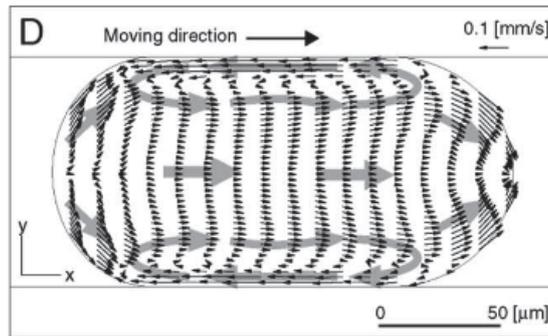


Figure 23 : Distribution 2D des vecteurs vitesse de la section transverse longitudinale d'une goutte dans l'écoulement d'un canal microfluidique⁷⁰.

La μ -PIV est un outil qui permet d'avoir une visualisation d'un écoulement microfluidique et ainsi de mesurer des temps de contact par exemple, ou de mesurer la vitesse locale pour le calcul de nombres adimensionnés tels que le nombre capillaire ou le nombre de Reynolds.

Bien que l'observation optique permette d'avoir accès à de nombreuses informations, elle ne donne pas d'indication quant à la composition chimique spatiale d'un fluide dans un canal microfluidique. Il peut être important d'obtenir une cartographie chimique afin de mesurer des cinétiques de réaction ou de diffusion par exemple. La spectroscopie est une approche non invasive qui permet de répondre à cette demande.

2.3.4 Spectroscopie

2.3.4.1 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infra-rouge est une technique de caractérisation non-invasive de plus en plus utilisée en microfluidique⁷¹ pour de l'analyse *in situ*. Via les vibrations extra et inter moléculaires, il est possible de remonter à la composition chimique d'échantillons et de suivre une réaction, un taux de diffusion ou encore d'avoir accès aux compositions de différentes phases dans un écoulement multiphasique et ainsi de mesurer des limites de solubilité. Afin de combiner cette technique de caractérisation à la microfluidique, il est nécessaire de s'assurer de la transparence des matériaux du microsystème aux longueurs d'ondes utilisées⁷¹. Or, les matériaux communément utilisés en microfluidique (verre, polydiméthylsiloxane (PDMS), verre borosilicate, etc.) ne présentent pas une transparence suffisante pour faire de la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Afin de pallier cette limitation, des outils microfluidiques transparents aux longueurs d'onde en moyen infrarouge (entre 3 et 50 μm) ont été développés^{72,73,74,75}.

Barich *et al.*⁷³ ont mis au point une méthode de fabrication innovante qui permet de combiner le PDMS et la spectroscopie IR. En effet, l'utilisation d'un matériau tel que le CaF_2 couplé à une épaisseur de puce inférieure à 200 μm (pour limiter l'absorption) permet d'avoir un outil compatible avec la spectroscopie IR pour accéder à des informations sur les modes de vibration du groupement carbonyle, azoture et nitrile. D'autres études ont été menées sur

l'optimisation d'image^{76,77} ou de signal⁷⁸ afin d'éviter toute modification sur le montage expérimental.

De récents spectromètres à transformée de Fourier peuvent être couplés à la microfluidique⁷⁹ tant que les questions relatives à la transparence aux IR des systèmes sont prises en considération. Leur avantage principal est d'améliorer le ratio signal sur bruit et de réduire le temps de balayage à toutes les fréquences. Dans leurs travaux, Polshin *et al.*⁸⁰ ont intégré la microscopie infrarouge à transformée de Fourier à la microfluidique Silicium – PDMS – CaF₂ pour l'étude de la cinétique de la réaction enzymatique entre le D-glucose et la glucose oxydase. Ils ont également pu quantifier la distribution spatiale des espèces dans un co-écoulement microfluidique eau – huile sur la base de leur spectre en moyen infrarouge (Figure 24).

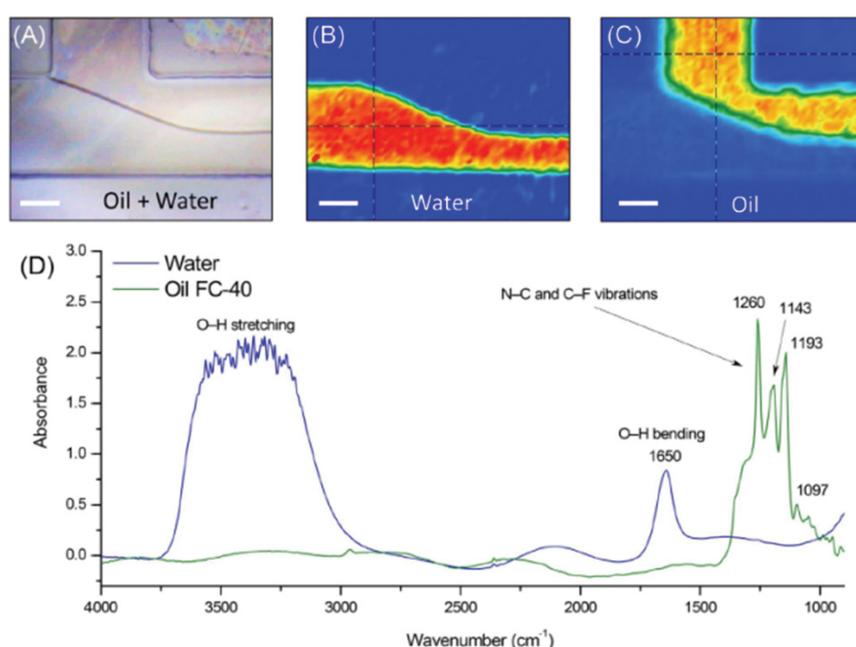


Figure 24 : Photos dans le visible (A) et par FT-IR de l'eau (B) et de l'huile (C) dans un canal microfluidique. (D) Spectre d'absorption en moyen infrarouge⁸⁰.

La spectroscopie infrarouge est une technique qui a trouvé sa place en microfluidique, à condition de prendre en compte les questions de transparence. Elle permet d'accéder à la cartographie chimique de fluides dans un canal. Cependant, une des limitations principales est qu'elle peut être difficilement utilisable pour des solutions aqueuses puisque l'eau présente une grande bande d'absorption (dans le domaine situé entre 3000 et 37000 cm^{-1} , issu des vibrations d'élongation de la liaison O-H) qui masque et rend plus difficile, voire impossible, la détection d'autres constituants. Une autre technique de spectroscopie pallie cette limitation, la spectroscopie Raman.

2.3.4.2 Spectroscopie Raman

La composition moléculaire locale d'un fluide représente un intérêt pour suivre les phénomènes de diffusion et de mélange par exemple, comme mentionné précédemment. Le

couplage de la spectroscopie Raman et de la microfluidique offre cette possibilité. En effet, la microscopie Raman est un outil puissant qui permet d'acquérir des informations sur des composés chimiques organiques et inorganiques disponibles en faibles quantités en particulier via l'utilisation de substrats SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). La position et la fréquence des pics d'absorption du spectre Raman peuvent même permettre d'avoir une indication sur la pression du système⁸¹, comme dans le cas du CO₂ où la position du doublet de Fermi dépend de la densité du fluide. De plus, l'eau étant un faible diffuseur des signaux Raman, cette technique peut être employée pour obtenir des informations sur la composition chimique de phases aqueuses. La spectroscopie Raman est ainsi complémentaire à la spectroscopie infrarouge.

En 2010, Lin et al.⁸² ont étudié la dépendance en température du coefficient de diffusion du système toluène – cyclohexane dans des puces microfluidiques silicium-verre à l'aide d'un microscope Raman confocal. Avec une jonction-Y (Figure 25), ils ont pu suivre la diffusion d'un co-écoulement de deux fluides et ainsi déterminer leur coefficient de diffusion.

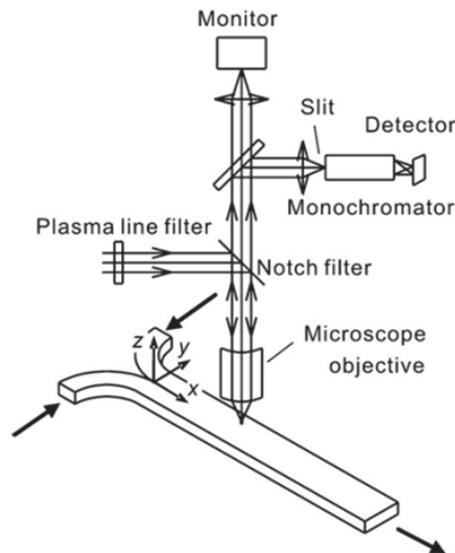


Figure 25 : Schéma d'une mesure de coefficient de diffusion par spectroscopie Raman dans une jonction Y⁸².

Les coefficients de diffusion mesurés étant anormalement élevés, ils en ont conclu que les radiations du laser Raman pouvaient générer un échauffement local du fluide. Afin de pallier ce phénomène, le fond des micro-canaux a été recouvert d'une couche réfléchissante d'aluminium de 200 nm d'épaisseur.

En 2012, Liu *et al.*⁸³ ont développé une méthode afin de quantifier la quantité de dioxyde de carbone dissoute dans de l'eau et de l'eau salée en pression et température dans des systèmes microfluidiques en silicium en utilisant la spectroscopie Raman confocale. Ils ont ainsi démontré que dans le cas d'un écoulement segmenté, l'équilibre thermodynamique est atteint en moins d'une minute. Leurs conditions opératoires étaient de 11 à 100 bar et de 22 à 100 °C. Plus récemment, Luther et al.⁸⁴ ont également travaillé sur la détermination des compositions des différentes phases d'un écoulement segmenté par spectroscopie Raman. Leur étude, réalisée

dans un capillaire en verre, permet de déterminer l'endroit où l'équilibre thermodynamique liquide – vapeur est atteint dans les conditions opératoires (Figure 26).

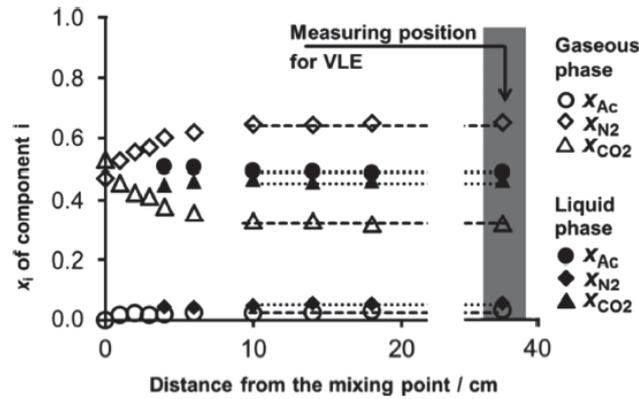


Figure 26 : Graphique présentant la composition des phases liquide et gazeuse (mesurée par spectroscopie Raman) à différents points sur la longueur d'un capillaire⁸⁴.

2.3.4.3 Spectroscopie UV-vis

Suivre l'évolution de la concentration de certaines molécules comme les tensioactifs présente un intérêt pour certaines applications dans le domaine de l'énergie par exemple. La spectroscopie UV-vis (ultraviolet-visible) est une méthode simple pour quantifier la concentration d'une molécule connue en solution. Cette approche est basée sur l'absorbance des molécules. La solution est traversée par un faisceau lumineux (de longueur d'onde comprise entre 100 et 800 nm) d'intensité initiale I_0 . Certaines molécules absorbent une partie de cette énergie, l'intensité du signal est donc plus faible une fois la solution (contenant ces molécules) traversée par le faisceau lumineux. Cette absorbance A est définie par la loi de Beer-Lambert, avec ϵ le coefficient d'absorption molaire (en $l.mol^{-1}.m^{-1}$), l la longueur de solution traversée par le faisceau (en m) et C la concentration en molécules d'intérêt de la solution (en $mol.l^{-1}$) :

$$A = \epsilon.l.C$$

La spectroscopie UV-vis n'est pas un outil adapté pour identifier les molécules mais bien pour quantifier leur concentration.

En 2002, Petersen *et al.*⁸⁵ ont mis au point un microsystème intégrant des guides d'ondes et une longue cellule de détection pour la spectroscopie UV-vis. Leur travail a permis de comparer les performances de l'électrophorèse ainsi que la sensibilité de molécules telles que la caféine, le paracétamol ou encore l'acide ascorbique en se basant sur leur absorbance selon différentes approches (en utilisant l'électrophorèse capillaire conventionnelle et une puce microfluidique en forme de U). Les résultats montrent que leur approche sur puce microfluidique a une sensibilité entre 9 et 22 fois supérieure à la méthodologie conventionnelle sur capillaire (de diamètres internes de 50 et 75 μm). Plus tard, Yue *et al.*⁸⁶ ont utilisé une puce microfluidique (de la société LioniX International) en verre intégrant des guides d'ondes pour la mesure d'absorbance d'UV-vis d'ondes évanescentes. Ils ont démontré les capacités de la puce

sur la détection d'un flux segmenté de bulles de N₂ dans de l'eau. Ils ont ensuite montré un exemple d'application pour le suivi de la synthèse de nanoparticules d'or en solution dans des gouttes en écoulement dans du décane (Figure 27).

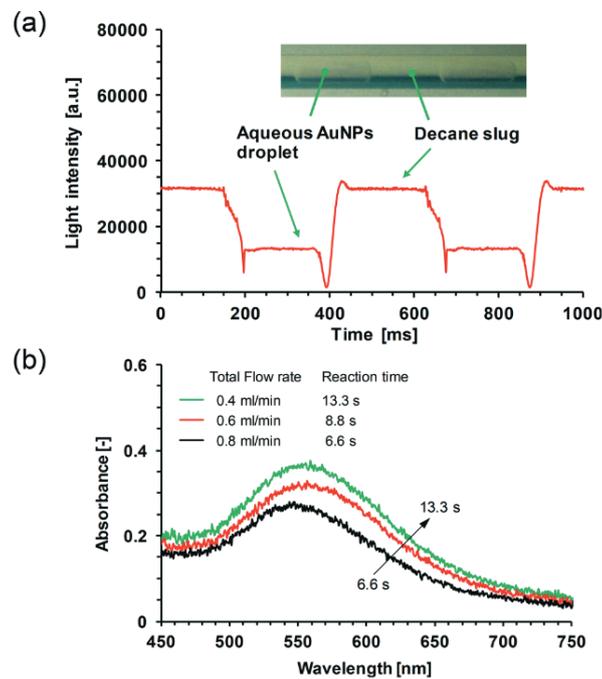


Figure 27 : Détection de la production de nanoparticules d'or en microfluidique. (a) Spectre d'intensité UV-vis d'un flux segmenté d'une solution dans du décane. (b) Spectre d'absorbance UV-vis de la solution de nanoparticules en fonction de la longueur d'onde⁸⁶.

En 2008, Wagner *et al.*⁸⁷ ont utilisé la spectroscopie UV-vis pour mesurer la cinétique de production de nanoparticules de métal par réduction borohydrure dans une puce microfluidique silicium-verre. Cette approche a permis de démontrer que la taille et la distribution de taille des nanoparticules produites dépendent des paramètres du procédé.

La spectroscopie UV-vis permet donc de mesurer des concentrations de molécules et de particules connues à condition qu'elles absorbent une partie de l'énergie à laquelle elles sont exposées.

Les techniques de caractérisation *in situ* adaptées à la microfluidique permettent d'avoir des informations sur le fluide étudié telles que l'état visuel, la concentration, la composition etc., de façon non-intrusive et non-destructive. Ces informations peuvent permettre les mesures indirectes d'autres propriétés ou paramètres tels que la vitesse de diffusion, la pression, la température ou même rendre possible une cartographie des mouvements du fluide.

L'accès à des mesures thermodynamiques peut également se faire par l'adaptation ou la modification des outils microfluidiques associés à des approches innovantes. Nous détaillons ci-après les méthodologies microfluidiques mises au point pour la caractérisation de propriétés thermodynamiques. Pour chaque propriété mentionnée, nous détaillerons les approches identifiées dans la littérature.

2.4 Les approches microfluidiques pour la caractérisation de propriétés thermodynamiques

Cette section est dédiée à l'étude d'approches microfluidiques pour le criblage rapide *in situ* de propriétés thermodynamiques telles que la viscosité, la densité, la tension de surface, les transferts de masse, la solubilité, la miscibilité, et les équilibres de phases. On se concentrera sur les approches et les méthodologies développées. Pour rappel, les outils et méthodes pour la caractérisation *in situ* de propriétés thermodynamiques ont été développés afin de permettre la réalisation de mesures dans des canaux microfluidiques de manière non-invasive. De nouveaux challenges sont donc apparus, spécialement pour des mesures thermodynamiques dans des conditions réelles de pression et de température (celles des puits de pétrole par exemple ou celles rencontrées en génie des procédés en général).

2.4.1 Viscosité et densité

La viscosité est une propriété thermodynamique qui peut être mesurée en microfluidique par des méthodologies et des outils simples. La méthode la plus communément rencontrée dans la littérature utilise des co-écoulements. Le principe est de mesurer la position de l'interface de deux fluides non-miscibles – le fluide d'intérêt et un fluide de référence de viscosité connue dans les conditions opératoires visées - en co-écoulement laminaire dans un canal microfluidique. De tels outils ont généralement deux entrées qui se rejoignent sur une jonction en forme de T ou de Y (Figure 28 (c)) et d'une sortie. A débit volumique égal, le fluide dont la viscosité est la plus élevée occupera un volume plus important dans le canal principal en raison de sa vitesse plus faible.

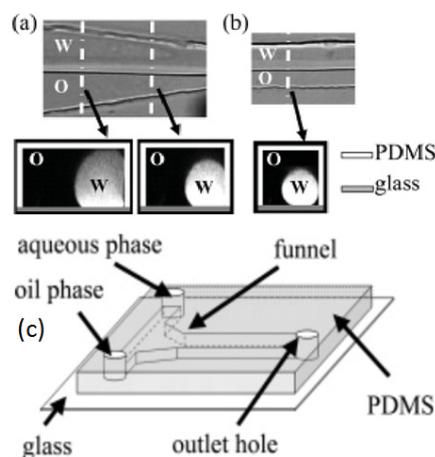


Figure 28 : Image de la section longitudinale et transverse du (a) canal de mise en contact et du (b) canal de sortie. (c) schéma du microsysteme⁵⁹.

Dans leur étude, Guillot et al.⁵⁹ sont parvenus à déterminer la forme de l'interface et sa position exacte en utilisant un microscope optique sur une puce microfluidique en PDMS. En effet, différentes formes d'interface peuvent être observées en fonction des débits volumiques appliqués, de la mouillabilité et de la viscosité des fluides. Une fois la position de l'interface mesurée, la viscosité du fluide d'intérêt ainsi que la perte de charge dans le canal microfluidique

peuvent être calculées. Il est à noter que la détermination de la position de l'interface peut être sujette à de fortes incertitudes en fonction de sa forme (Figure 28 (a) et (b)).

Afin de s'affranchir de l'incertitude sur la détermination de la position de l'interface, Kang et al.^{88,89} ont développé un design microfluidique présentant deux entrées suivies d'une centaine de canaux parallèles dits "indicateurs" se dirigeant vers une ou deux sorties différentes. Deux fluides non miscibles sont injectés par les entrées (situées au centre de chaque cercle sur le schéma de la Figure 29). La position de l'interface est indiquée par le canal de jonction séparant les deux fluides, il s'agit donc simplement de compter le nombre de canaux remplis par un des fluides.

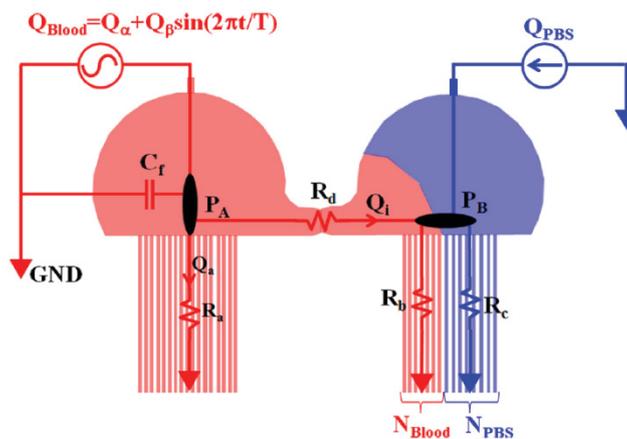


Figure 29 : Schéma du fonctionnement hydrodynamique d'un viscosimètre microfluidique. Le chemin emprunté par les fluides dépend de la résistance hydrodynamique générée. La position de l'interface est déterminée en comptant le nombre de canaux remplis par le fluide d'intérêt et sa viscosité est ensuite calculée⁸⁸.

Ils ont, sur un principe similaire, également proposé un design innovant en forme de H⁹⁰ composé de deux entrées et de deux sorties (Figure 30). Le principe est d'ajuster les débits pour être sur le point critique où un fluide transiterait de son écoulement dans sa branche du H à l'autre branche. De cette manière, la position de l'interface est fixe et la variable mesurée est le débit des pompes.

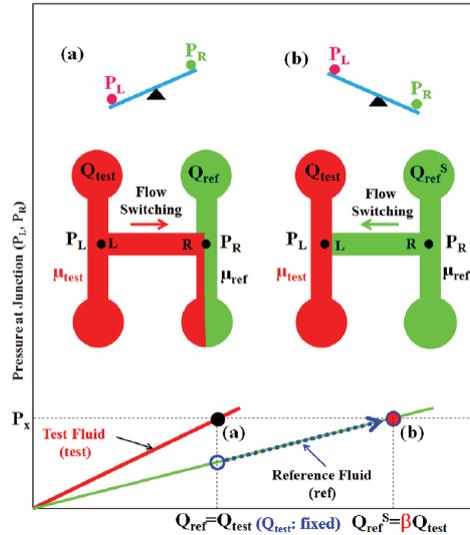


Figure 30 : Schéma d'un viscosimètre microfluidique basé sur le passage d'un canal à un autre en fonction des débits imposés⁹⁰.

En utilisant la méthode des capillaires imbriqués sur un co-écoulement liquide - liquide annulaire laminaire stable, Lan et al.⁹¹ ont déterminé la viscosité d'un des fluides en connaissant celle de l'autre. Cette méthode repose sur la mesure du diamètre de la phase interne (Figure 31) et sur la résolution des équations de Navier-Stokes.

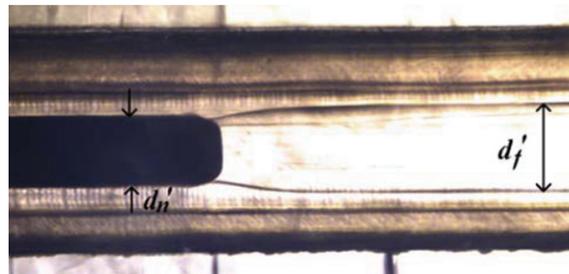


Figure 31 : Image d'une aiguille en inox placée dans un capillaire en Téflon. Les paramètres de l'écoulement annulaire (d_n' et d_f') permettent de déterminer la viscosité de la phase interne⁹¹.

En s'appuyant sur les nouvelles technologies accessibles aux grand public, Kim et al.⁹² ont mis au point un système hybride, composé d'un smartphone avec caméra couplée à un objectif 4x ainsi qu'une puce microfluidique à jonction Y, pour des mesures de viscosité. Leur travail est basé sur les mêmes principes qu'énoncés plus haut, mais en plus, leur approche offre une grande mobilité pour des mesures de viscosité sur le terrain ou en dehors des laboratoires.

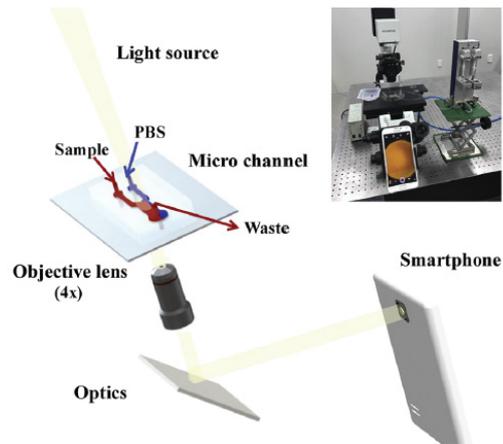


Figure 32 : Schéma du viscosimètre microfluidique portable composé avec un smartphone, une lentille et une puce microfluidique afin de mesurer des viscosités. Une photo du montage est insérée dans le coin supérieur gauche⁹².

Des viscosimètres sur puces sont également disponibles dans le commerce. Formulation Inc⁹³ propose un laboratoire mobile, le FLUIDICAM^{RHEO}, fonctionnant toujours sur le même principe. L'outil détecte et mesure la position de l'interface sur un co-écoulement dans une puce microfluidique en Y (Figure 33).

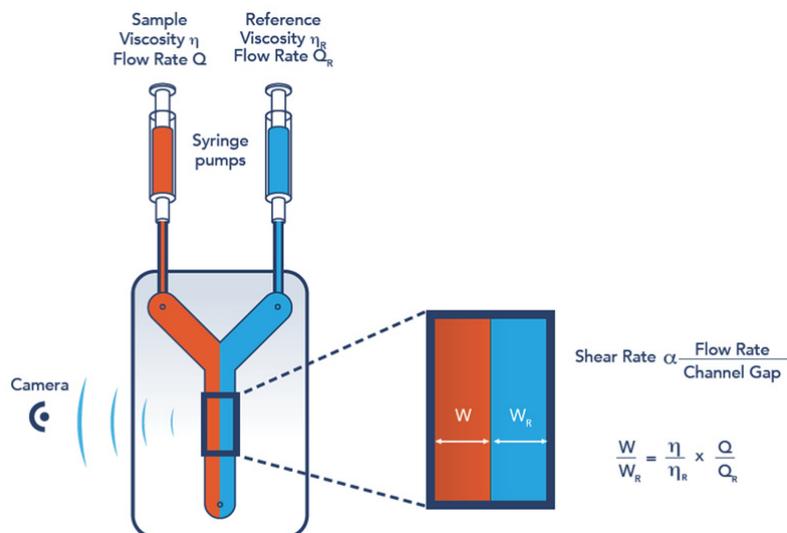


Figure 33 : Schéma représentant le principe de fonctionnement du FLUIDICAM^{RHEO}.⁹³

RheoSense propose aussi des viscosimètres mobiles. Le principe de fonctionnement est différent et repose sur la mesure de la perte de charge ΔP générée par l'écoulement du fluide dans un canal microfluidique suivant l'équation (5).

$$\Delta P = R_{hydro} * Q$$

C'est également en mesurant la différence de pression entre l'entrée et la sortie d'un capillaire en verre sous écoulement que Pinho et al.⁹⁴ ont démontré qu'il était possible de déterminer la viscosité et la densité d'un mélange fluide en simultanément à condition de connaître

ses différents composants et leur densité respective. Deux conditions sont à respecter dans ce procédé, (i) ne pas avoir une perte de charge trop proche de la précision des capteurs de pression et (ii) ne pas avoir une perte de charge trop élevée afin de ne pas trop modifier les propriétés thermophysiques le long du système. En effet, la viscosité et la densité étant dépendantes de la pression, leurs valeurs ne sont pas exactement les mêmes en entrée et en sortie de capillaire. Ce sont finalement une viscosité et une densité moyenne qui sont calculées. La perte de charge peut être exprimée selon l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$\Delta P = W16\pi^2\mu \frac{I_p}{A^4} \left(\frac{ZRT}{M} \right) \frac{l}{\bar{P}} \quad (6)$$

Avec W le débit massique, μ la viscosité dynamique, A la surface de la section transverse, l la longueur du capillaire, la densité ρ du fluide apparait dans la masse molaire M ($M=ZRT\rho(P^{-1})$), I_p est le moment polaire d'inertie qui dépend de la géométrie de la section transverse du canal, Z est le coefficient de compressibilité du fluide, R la constante des gaz parfaits, T la température, \bar{P} la pression moyenne et P la pression. La méthodologie a été appliquée sur des fluides purs (CO_2 et N_2) et ensuite sur des mélanges (cyclohexane + CO_2 et CO_2 + H_2). Les résultats ont été comparés (Figure 34) avec des données de NIST ou des données calculées avec les équations d'état de Peng-Robinson. Cette approche fonctionne pour déterminer la densité de fluides (i) monophasiques et homogènes (ii) en écoulement laminaire. Cependant pour les faibles valeurs de viscosité, la précision sur la mesure de la perte de charge doit être améliorée afin que la mesure de la différence de pression ne soit pas trop proche du bruit du signal.

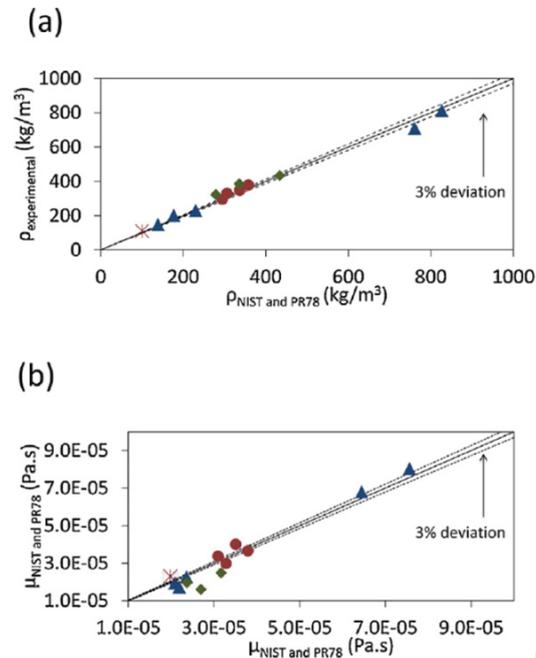


Figure 34 : Diagramme de parité pour les valeurs de densité (a) et de viscosité (b) de corps purs (Δ : CO_2 et $*$: N_2) et de mélanges (\bullet : $\text{CYC} + \text{CO}_2$ and \blacklozenge : $\text{CO}_2 + \text{H}_2$)⁹⁴

Enfin, d'autres outils plus sophistiqués tels que des MEMS (MicroElectroMechanical systems) ont aussi été développés pour mesurer des viscosités. En effet, l'amplitude de vibration et la résistance à la vibration de segments solides dits « cantilever » (c'est-à-dire en porte-à-

faux) dépendent de la densité et de la viscosité du fluide environnant dans le canal microfluidique. Par exemple, de cette façon, Cakmak et al.⁹⁵ ont mis au point une méthode pour mesurer la viscosité de plasmas et de sérum sanguins. De leur côté, Dehestro et al.⁹⁶ ont élaboré un viscosimètre à fil vibrant dans un canal microfluidique pouvant fonctionner dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures (jusqu'à plus de *1000 bar* et *175 °C*). Srivastava et al.⁹⁷ ont intégré des électrodes à leur puce microfluidique dans le but de mesurer des changements dans la conductivité électrique du fluide et donc sa viscosité. Wang et al.⁹⁸ ont même développé un viscosimètre autoalimenté fonctionnant sur le principe de l'exploitation de l'énergie piézoélectrique générée par un train de gouttes.

Les mesures de densité en microfluidique sont plus complexes, Pihno *et al.*⁹⁴ sont les seuls à avoir publié dans la littérature une approche microfluidique « simple » (non MEMS). En effet, cette propriété, apparait dans les effets inertiels (terme $(\vec{u} \cdot \overrightarrow{grad})\vec{u}$ de l'équation de Navier-Stokes), et, puisque les écoulements sont dans la grande majorité des cas laminaires en microfluidique, les effets inertiels sont négligeables devant les effets visqueux ($Re \ll 1$). Il est donc difficile d'observer leurs effets et donc de les mesurer avec des outils microfluidiques conventionnels.

De la même façon que pour les mesures de viscosité, des MEMS ont également été développés pour des mesures de densité. L'utilisation de ces outils est basée sur la fréquence de résonance de parties telles que des cantilevers⁹⁹, des bras en silicium¹⁰⁰, des micro-plaques¹⁰¹ où des micro-canaux de résonance suspendus¹⁰². La fréquence de résonance de ces objets vibrants dépend des forces liées à l'hydrodynamique qui s'appliquent sur elles (principe des débitmètres massiques Coriolis). Puisque ces forces sont fonctions de la viscosité et de la densité du fluide environnant, ces deux propriétés peuvent être déterminées en mesurant la fréquence d'oscillation des parties en vibration.

2.4.2 Tension interfaciale

La courbure d'une interface entre deux fluides immiscibles dépend de la tension de surface et de la différence de pression entre ces deux fluides. Ainsi, en couplant l'analyse de la courbure ou de la déformation d'une goutte et le bilan des forces, il est théoriquement possible de remonter à la détermination de la tension de surface. L'état et les propriétés physiques d'une goutte (pression, forme, taille) dans un fluide sont décrits par l'équation de Young-Laplace :

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma * C$$

avec C la courbure de l'interface (en m^{-1}), P_{int} la pression dans la goutte (phase dispersée), P_{ext} la pression à l'extérieur de la goutte (phase porteuse) et γ la tension de surface entre les deux fluides. Plus une goutte est petite, plus sa pression interne sera élevée. A titre d'exemple, la surpression à l'intérieur d'une bulle d'air de $100 \mu m$ dans de l'eau est d'environ $1460 Pa$ ($14,6 mbar$), à l'intérieur d'une bulle d'air de $10 \mu m$ dans de l'eau, elle est d'environ $14600 Pa$ ($146 mbar$) et à l'intérieur d'une bulle d'air de $1 \mu m$ dans de l'eau, elle est d'environ $146000 Pa$

(1,46 bar, pour une tension interfaciale de 73 mN/m). La surpression peut donc être dans certains cas un phénomène à prendre en compte, surtout à l'échelle du micron.

La microfluidique est utilisée pour les mesures de tensions interfaciales depuis le début des années 1990¹⁰³. Matsumoto *et al.*¹⁰⁴ se sont basés sur la différence de pression à travers l'interface liquide-gaz d'une bulle dans un capillaire droit et sur la pression nécessaire à appliquer pour déplacer cette bulle.

La méthode d'acquisition de tension interfaciale développée par Shibata *et al.*¹⁰⁵ se base sur la mesure de la courbure de deux gouttes mises en contact au bout de capillaires (Figure 35). La mesure de la courbure est faite par analyse d'image et la tension de surface entre les deux liquides est déterminée en se basant sur l'équation de Young-Laplace.

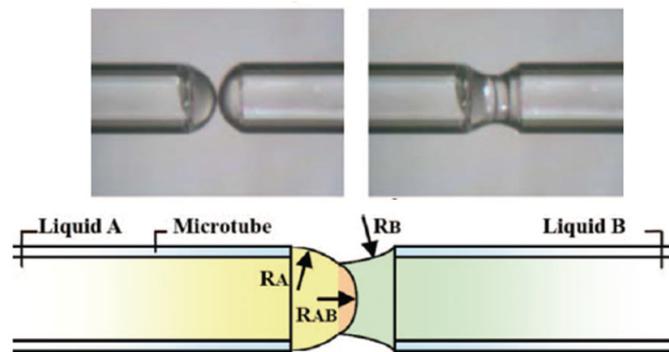


Figure 35 : Mise en contact des deux gouttes, chacune en bout de capillaire, et mesure de la courbure du système goutte - goutte¹⁰⁵.

Xu *et al.*⁵⁷ ont travaillé sur une approche microfluidique pour la mesure rapide de tensions de surface en se basant sur la formation de gouttes en co-courant (Figure 36). Durant l'écoulement, la dynamique du détachement de la goutte est régie par l'égalité entre les forces visqueuses F_{vis} et les forces de tension interfaciale F_{int} .

$$F_{vis} = F_{int}$$

$$\Leftrightarrow u \cdot d \cdot \eta \propto d \cdot \gamma$$

$$\Leftrightarrow \gamma \propto u \cdot \eta$$

Où u est une vitesse, d une longueur et η est une viscosité.

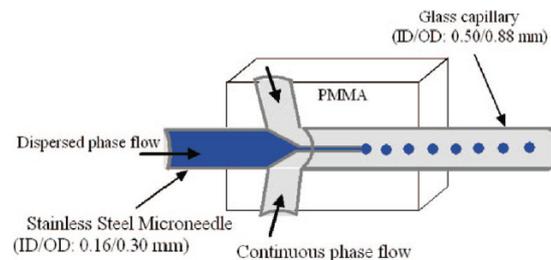


Figure 36 : Schéma du montage expérimental pour la mesure rapide de tensions interfaciales⁵⁷.

Cette méthodologie a été utilisée pour la mesure de tensions interfaciales faibles¹⁰⁶ (quelques

$\mu N.m^{-1}$) avec un outil pouvant fonctionner dans des conditions de hautes pression et température.

Cabral *et al.*⁵⁶ ont développé un outil microfluidique en PDMS utilisant la déformation d'une goutte traversant une restriction pour calculer sa tension de surface (Figure 37). En effet, la dynamique de déformation et de relaxation d'une goutte de fluide Newtonien dans un flux élongationnel est connue¹⁰⁷. La déformation D de la goutte au cours du temps peut s'écrire :

$$D(t) = D_0 \exp(-t/\tau)$$

Avec $D = \frac{a-b}{a+b}$, a et b étant le grand et le petit rayon de la forme sphéroïdale, D_0 la déformation à l'instant $t = 0$, et τ le temps caractéristique de relaxation d'une goutte. L'expression de ce temps caractéristique contient les propriétés du fluide¹⁰⁸ y compris la tension interfaciale avec la phase externe.

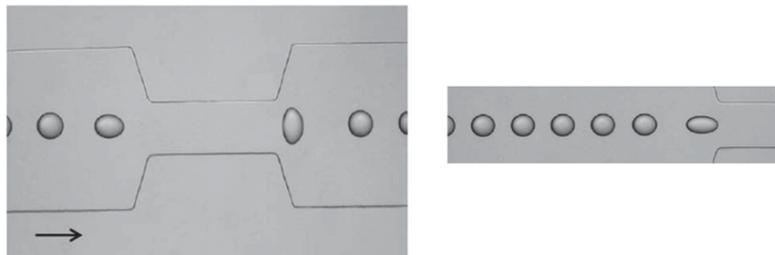


Figure 37 : Photo de la déformation d'une goutte passant dans une restriction⁵⁶.

Les méthodes mentionnées ci-dessus ont été développées pour des applications à de faibles pressions. Les mêmes procédés peuvent être abordés dans des systèmes microfluidiques plus résistants. Nous présentons ci-après les différentes approches (haute et basse températures) qui ont été élaborées en utilisant la microfluidique haute pression pour la détermination de valeurs de solubilité et de coefficients de diffusion.

2.4.3 Transfert de masse et solubilité

En microfluidique le mélange de plusieurs phases liquides et miscibles se fait principalement par diffusion de la matière car les écoulements sont, dans la plupart des cas, laminaires. Le temps t_d que prend une molécule pour diffuser sur une distance d peut être estimé par :

$$t_d \approx \frac{d^2}{D}$$

avec D le coefficient de diffusion moléculaire. Il en résulte que le temps d'obtention d'un mélange homogène sur la largeur d'un canal microfluidique (d'environ $100 \mu m$) est de l'ordre de la minute pour des molécules dont le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-9} ou $10^{-10} m^2.s^{-1}$ (le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau à $15^\circ C$ est de $10^{-9} m^2.s^{-1}$ par

exemple). Le fait que la diffusion soit le seul phénomène de mélange donne une opportunité de déterminer les coefficients de diffusion de systèmes fluides en mesurant la distance de diffusion.

Une jonction-T (Figure 38) est un design microfluidique permettant d'observer le phénomène de diffusion de différents fluides. La fluorescence peut être utilisée dans ce cas pour mesurer en continu la concentration de particules fluorescentes, donnant une cartographie des concentrations dans le canal. Le coefficient de diffusion peut ainsi être déterminé.

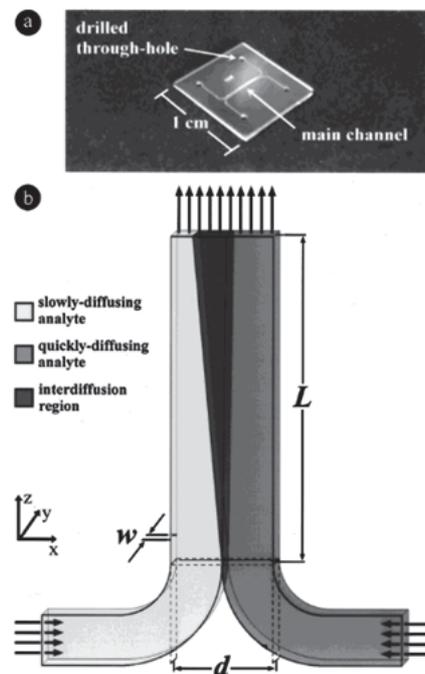


Figure 38: (a) Photo d'une puce microfluidique en verre à jonction T. Shéma représentant le co-écoulement et la diffusion de deux fluides arrivant de deux entrées différentes dans un canal commun⁵⁸.

En 1999, Kamholz *et al.*⁵⁸ ont présenté une méthode pour déterminer des coefficients de diffusion en traitant les images de la diffusion de deux fluides en co-écoulement avec un modèle. Ils l'ont ensuite améliorée en quantifiant la dépendance temporelle de l'évolution de la distribution des particules fluorescentes¹⁰⁹. Ils ont ainsi obtenu une représentation précise de la forme de la région de diffusion. Au fil du temps, de nombreux modèles ont été développés¹¹⁰, Broboana *et al.*¹¹¹ ont ainsi pris en considération des phénomènes tels que l'effet papillon (asymétrie dans le champ de concentration due au profil de vitesse parabolique dans le canal).

Durant les dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur l'optimisation des méthodes pour étudier le phénomène de diffusion en microfluidique^{55,112,113,114}. En s'inspirant des travaux de Franceschini *et al.*¹¹⁵, Häusler *et al.*¹¹⁶ se sont concentrés sur l'obtention des meilleures conditions expérimentales pour minimiser les incertitudes. Ils ont commencé par développer un modèle donnant les designs expérimentaux optimaux d'une puce en H (Figure 39). Ils ont ensuite testé ces designs basés sur le nombre de Fourier idéal adapté à la diffusion moléculaire. Ce nombre représente un temps adimensionnel

défini par $Fo = \frac{D.t}{l^2}$ avec D le coefficient de diffusion, t le temps moyen de résidence dans le canal et l la demi-largeur du canal. Leurs résultats étant en accord avec les données rencontrées dans la littérature, ils en ont conclu que le paramètre le plus influant pour minimiser les incertitudes sur les mesures de coefficients de diffusion est le ratio profondeur sur largeur. D'autres études telles que celle de Wolff *et al.*¹¹⁷ ont également été menées afin de déterminer les géométries optimales pour des mesures de coefficients de diffusion et ne se limitent pas seulement à l'échelle micrométrique.

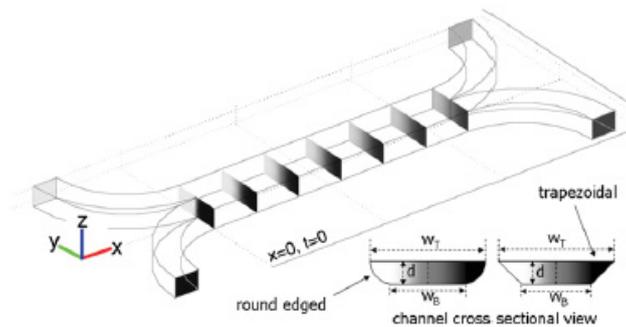


Figure 39 : Schéma d'un microsysteme permettant d'observer la diffusion de deux fluides en co-écoulement¹¹⁶.

Les données sur les coefficients de diffusion de systèmes fluides sont cruciales lors des mesures de miscibilité en microfluidique. En effet, il est nécessaire de pouvoir affirmer que le système est à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que le processus de diffusion est terminé. Dans certains cas, il est également nécessaire de prendre en compte les réactions chimiques⁶⁰.

Avec les progrès faits dans les dernières décennies en matière de micro-fabrication, les études sur des problématiques liées à l'extraction pétrolière et au stockage du CO_2 ¹¹⁸ peuvent être menées dans des conditions de haute pression. En 2017, Bao *et al.*¹¹⁹ ont publié une revue résumant les méthodes microfluidiques développées pour la caractérisation de phase de systèmes CO_2 + fluides issus de l'extraction pétrolière. Parmi les études sur la solubilité du CO_2 ^{65,120,121,122,123}, une méthode simple consiste à monitorer la dissolution de bulles de CO_2 dans un solvant par traitement d'image^{120,122}. De cette manière, Abolhasani *et al.*¹²⁰ ont quantifié l'évolution du volume de bulles dans un solvant dans un canal microfluidique afin de déterminer la quantité de CO_2 dissoute (Figure 40).

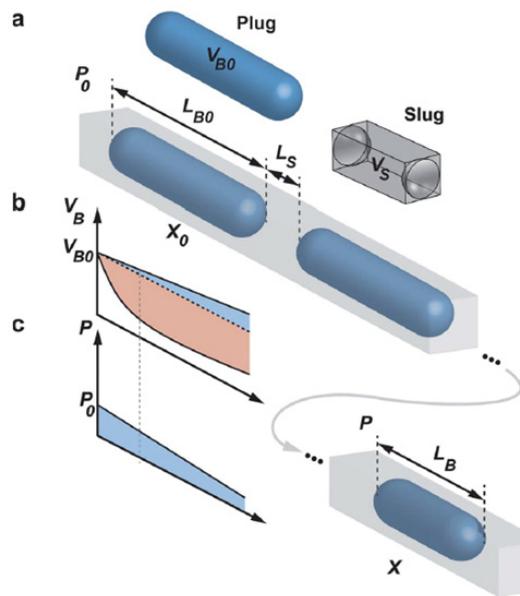


Figure 40 : Schéma de l'évolution de la taille d'une bulle dans un flux segmenté dans un canal microfluidique en fonction de la pression et de la quantité de matière solubilisée dans la phase liquide¹²⁰.

Ce type de méthodologie combine des mesures rapides et précises sur la solubilité de fluides de faible densité tels que les gaz.

Cependant, lorsqu'on considère un phénomène où la phase dispersée est sous forme liquide (goutte ou plug), la variation de volume de la phase dispersée peut ne pas être quantifiable (ou être de l'ordre de l'incertitude de la mesure) si la phase externe est rapidement saturée. Pour pallier cette limitation, Liu *et al.*⁸³ ont eu recours à la spectroscopie Raman. Cela leur a permis d'avoir des mesures précises sur la quantité de CO₂ solubilisé dans de l'eau ainsi que dans de l'eau salée dans des canaux microfluidiques. Au fil des années, de nombreuses méthodes ont été développées, en 2013, Fadaei *et al.*¹²⁴ ont présenté une approche microfluidique pour mesurer la diffusion du toluène dans des sables bitumineux de l'Althabasca en travaillant sur l'évolution des niveaux de couleur (par analyse d'image) à la pseudo-interface (Figure 41).

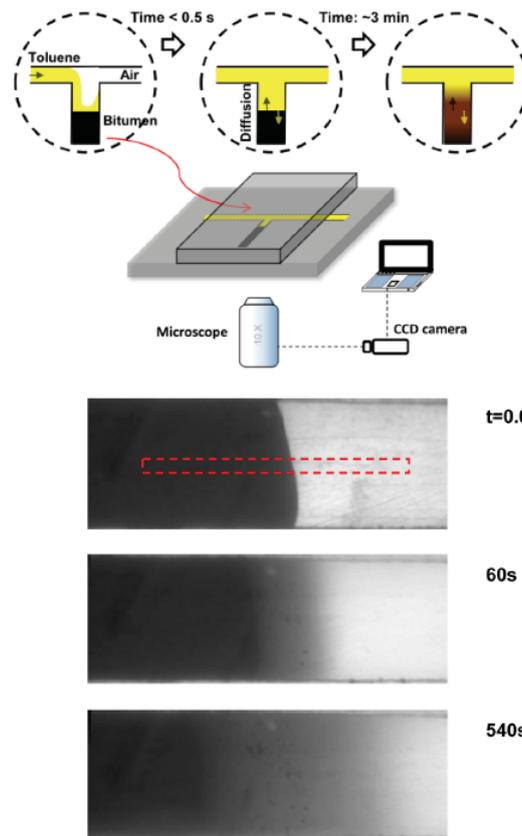


Figure 41 : Schéma d'une expérience microfluidique permettant de mesurer la diffusion d'asphaltes dans du toluène. Les photos prises montrent l'évolution du front de diffusion des deux espèces¹²⁴.

En 2016, Sieben *et al.*¹²⁵ ont travaillé sur la solubilité d'asphaltènes dans du pétrole brut en quantifiant la précipitation des asphaltènes par une mesure de l'absorbance lumineuse du mélange pour chaque composition (Figure 42).

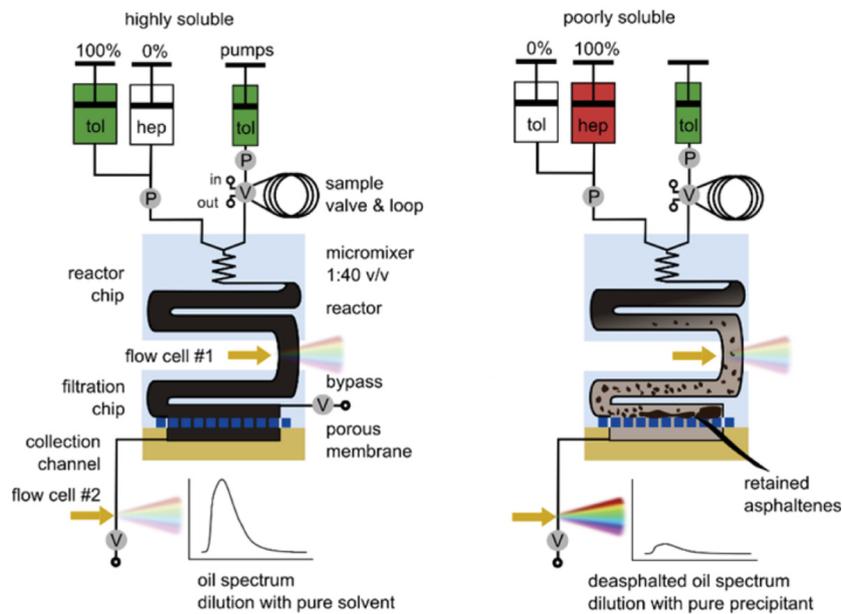


Figure 42 : Shéma d'un principe microfluidique permettant de mesurer la solubilité d'asphaltènes dans un solvant par spectroscopie. L'absorbance optique est une fonction de la concentration en

asphaltènes¹²⁵.

Plus récemment, en 2017, Talebi *et al.*¹²⁶, en utilisant une cellule microfluidique PVT et la fluorescence, ont mis au point une approche permettant de mesurer la miscibilité ainsi que la diffusion du propane dans le bitume par la caractérisation de son gonflement. L'année suivante, Sharbatian *et al.*¹²⁷ ont amélioré ces travaux en retravaillant le dessin de la puce microfluidique (Figure 43) permettant plusieurs mesures en simultanément (à différentes pressions). Leurs recherches portaient sur les mesures de miscibilité, de pression minimum de miscibilité, de diffusion, de pression d'extraction ainsi que d'angle de contact de systèmes CO₂-pétroles bruts.

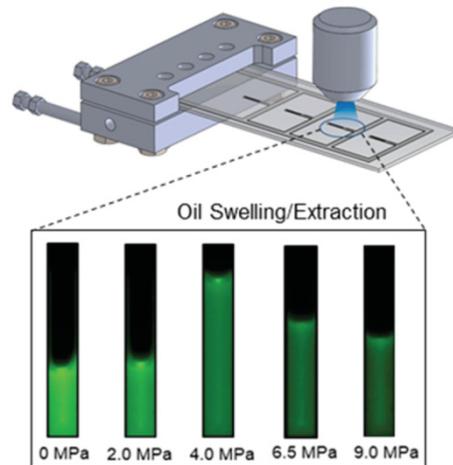


Figure 43 : Plateforme microfluidique pour la mesure de la diffusion du système CO₂-huile pétrolière brute à différentes pressions en simultanément¹²⁷.

Afin d'améliorer les connaissances sur les transferts de masse aux interfaces, Pinho et Hartman¹²⁸ ont développé un outil microfluidique innovant permettant de piéger des gouttes de toluène dans un écoulement d'eau (Figure 44). La composition des interfaces est caractérisée par spectroscopie Raman et les différentes zones ont été identifiées (toluène, zone de mélange et interface, eau). Contrairement aux données de la littérature, dans leurs conditions d'expérience (débits allant de 2 à 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ dans les pièges de $800*800*500 \mu\text{m}^3$), le débit n'a aucune influence sur l'épaisseur des interfaces toluène-eau. Cette approche permet de travailler sur la relation entre diffusion et épaisseur d'interface et le design de la puce permet également l'analyse de profils de concentrations à différents endroits au cours de la même expérience.

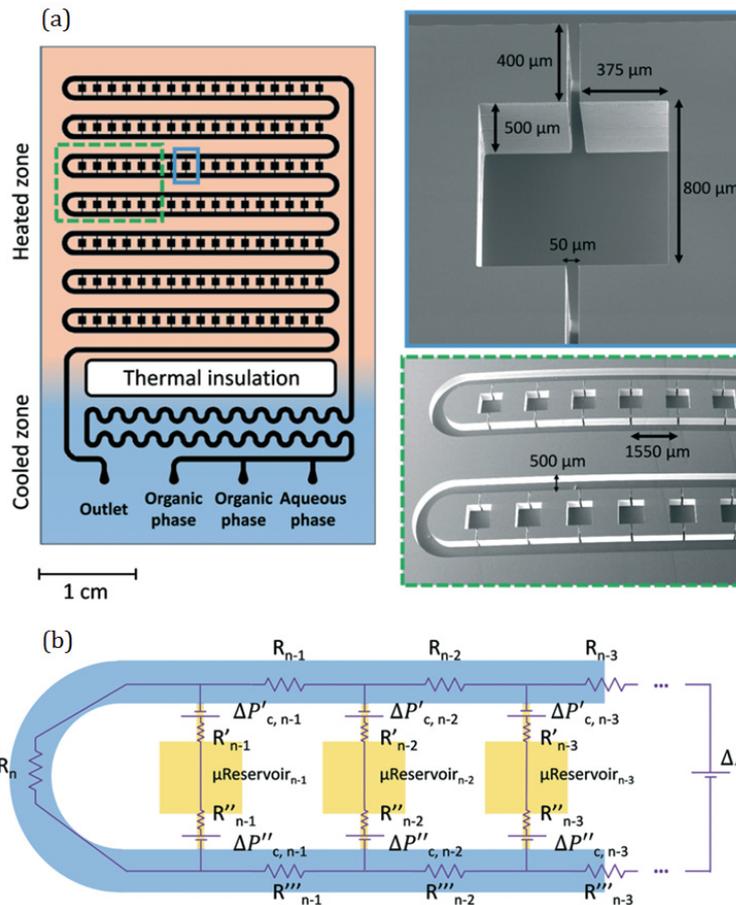


Figure 44 : (a) Schéma et image d'un système microfluidique permettant de piéger les volumes liquides pour mesurer les transferts de matière avec une phase liquide distinctes circulant autour. (b) Schéma des résistance hydrodynamiques à travers et autour des pièges¹²⁸.

Comme mentionné précédemment la microfluidique offre un rapport Surface/Volume élevé, ce qui favorise le phénomène de diffusion. C'est donc un outil puissant pour la quantification et l'observation des transferts de matière. Les équilibres thermodynamiques sont atteints rapidement, de ce fait, la construction de diagrammes de phase liquide-vapeur dans des conditions HP-HT est une problématique de plus en plus étudiée.

2.4.4 Equilibre de phases

De nombreuses approches macroscopiques existent pour étudier les équilibres de phases^{129,130,131,6}, mais récemment, la microfluidique a pris une place importante dans ce domaine, comme un outil puissant permettant de faire de l'Expérimentation Haut Débit (EHD). Comme mentionné précédemment, les équilibres de phases sont atteints rapidement en microfluidique, et l'accès à des diagrammes thermodynamiques peut prendre moins d'une journée. Communément, les diagrammes de phases sont obtenus en microfluidique par l'utilisation de microsystèmes en silicium-Pyrex®, puisqu'ils permettent de travailler dans des conditions élevées de pression et de température (jusqu'à 300 bar à 400 °C par exemple). En 2012 et 2014, Mostowfi *et al.*^{47,5} ont présenté un outil microfluidique pour la construction de diagrammes de phases de systèmes liquide-gaz. Dans un long canal microfluidique en serpentin, en conditions isothermes, un gradient de pression est généré par l'écoulement d'un mélange

initialement liquide (sélectionné dans ce cas pour représenter le comportement de phases d'une huile pétrolière). Lorsque, dans le canal, la pression devient inférieure à celle du point de bulle, la première bulle apparaît (Figure 45). Ces conditions de pression et de température renvoient à un point de transition sur le diagramme de phase Pression-Température (P-T) du mélange. Un tel outil a été une avancée dans l'amont pétrolier car il permet de travailler dans les conditions de réservoir et réduit drastiquement le temps de mesures passant de plusieurs heures, voire quelques jours, à quelques minutes. Cette méthode, en écoulement continu, permet la détection de la courbe de bulle d'un corps pur ou d'un mélange, cependant, la courbe de rosée reste inaccessible.

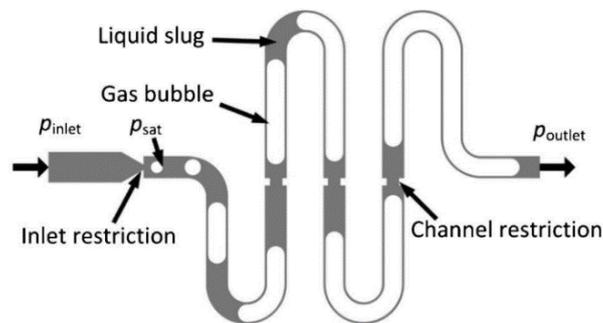


Figure 45 : Schéma d'un canal microfluidique en serpentin contenant des restrictions. Le fluide initialement liquide est en écoulement dans le canal, un gradient de pression s'établit entre l'entrée et la sortie du microsystème. Les restrictions permettent de créer une instabilité locale en pression, conduisant à faciliter la nucléation de bulles, marquant la pression de bulle du fluide en écoulement⁴⁷.

Pour surmonter ces limitations, Pinho *et al.*¹³² ont développé une puce microfluidique imitant une cellule PVT sur laquelle se trouve une zone de mélange à température et pression souhaitées ainsi qu'une zone d'observation (Figure 46). La zone d'injection (qui contient des joints toriques) est protégée des fortes températures en créant une zone d'isolation par élimination du silicium (excellent conducteur thermique). La détermination des points de bulle et des points de rosée d'un mélange se fait par observation optique à l'aide de microscopes et loupes binoculaires.

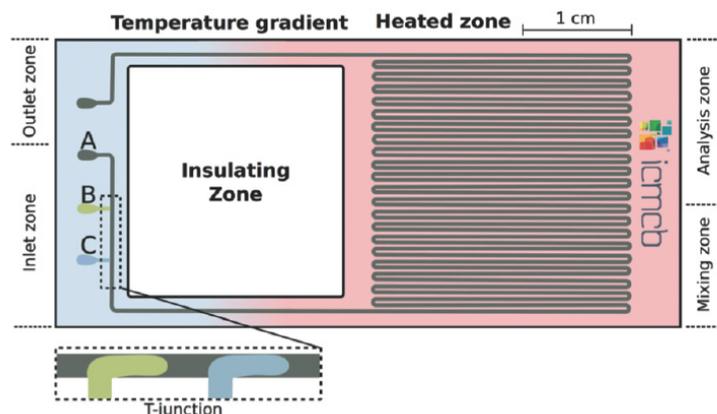


Figure 46 : Schéma de la puce microfluidique développée par Pinho *et al.*¹³². La zone d'isolation est une zone sans matériau permettant de limiter le transfert de chaleur pour protéger la zone d'injection.

Avant de faire varier les paramètres et d'observer une transition, il est nécessaire que le fluide à l'intérieur de la puce soit monophasique, que sa composition soit homogène et qu'il soit à l'état d'équilibre thermodynamique. A partir de ces conditions, la pression est fixée et la température est augmentée (à pression constante) jusqu'à l'apparition d'une interface qui signifie un point de transition. Le fluide passe d'un état monophasique à diphasique. La température et la pression associées constituent un point sur le diagramme ou l'enveloppe de phase de l'échantillon. Pour un corps pur, l'opération est reproduite à différentes pressions. En revanche pour un mélange, on continue d'augmenter la température jusqu'à la disparition de l'interface, soit le retour à un système monophasique. La température et la pression de ce point constituent un autre point sur l'enveloppe de phase de l'échantillon.

La méthode décrite précédemment est répétée en modifiant la pression jusqu'à l'obtention complète du diagramme ou de l'enveloppe de phases (Figure 47).

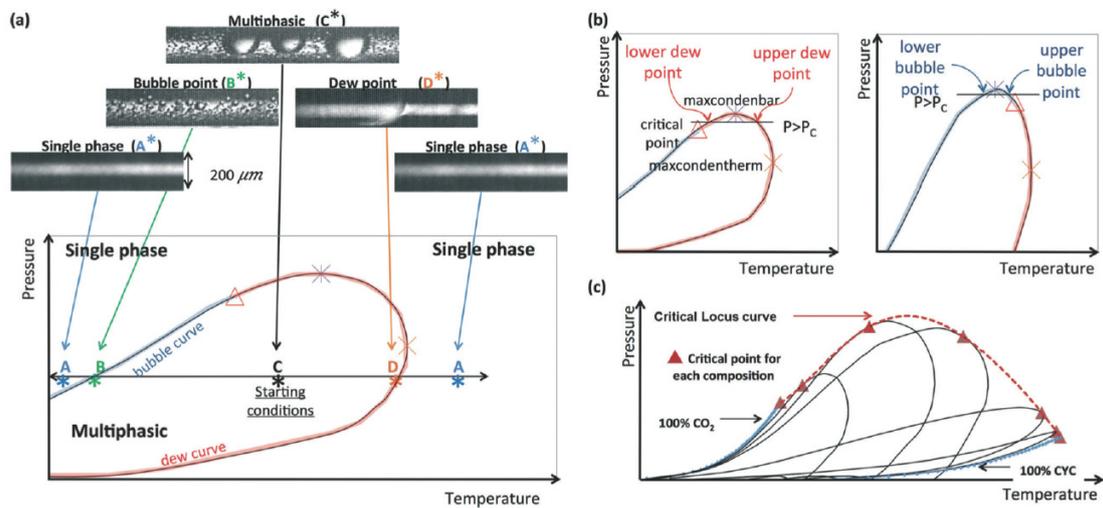


Figure 47 : Méthode de construction d'une enveloppe de phase P-T¹³².

La détection optique et l'identification des points de transition discutées en début de chapitre (point de bulle simple ou *upper* et *lower bubble point* par exemple) sont faites selon les explications détaillées sur les schémas présentés dans la Figure 48.

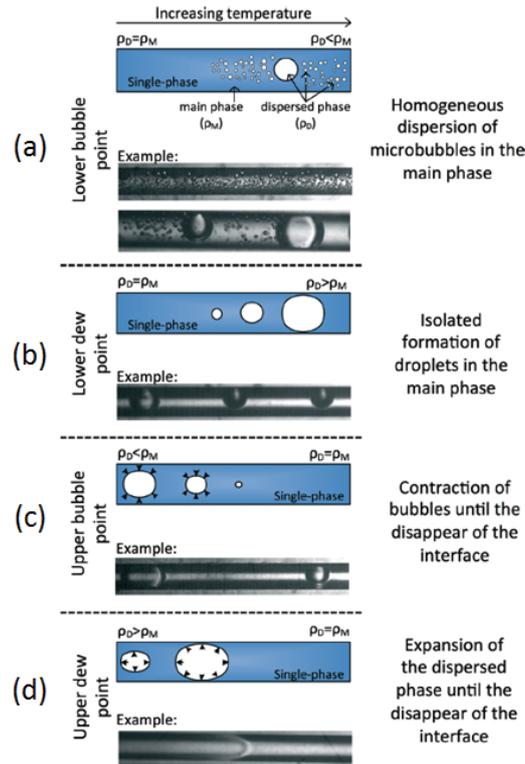


Figure 48 : Schéma des différents points de transition sur l'enveloppe de phase¹³².

Plus récemment, Sinton *et al.*^{133,134} ont développé un système microfluidique HP-HT permettant une lecture directe de diagrammes de phases Pression – Température de corps purs. Le système¹³³ est composé de cent canaux parallèles reliés au canal principal d'un côté et fermés indépendamment de l'autre (Figure 49-a). Le gradient de pression est produit en utilisant la perte de charge générée par l'écoulement du fluide dans le canal principal et le gradient de température est réalisé avec un système de chauffage et de refroidissement extérieur. Sur chaque canal, des micro-puits sont connectés afin d'obtenir une meilleure visualisation des points de transition (Figure 49-b).

Cette méthode permet de lire et de construire le diagramme de phases directement sur la puce. En effet, la pression est considérée comme linéaire le long du canal de résistance et la température est mesurée (à l'aide d'un fluide étalon) en un point de la puce microfluidique, puis, elle est interpolée entre les deux modules de gestion thermiques.

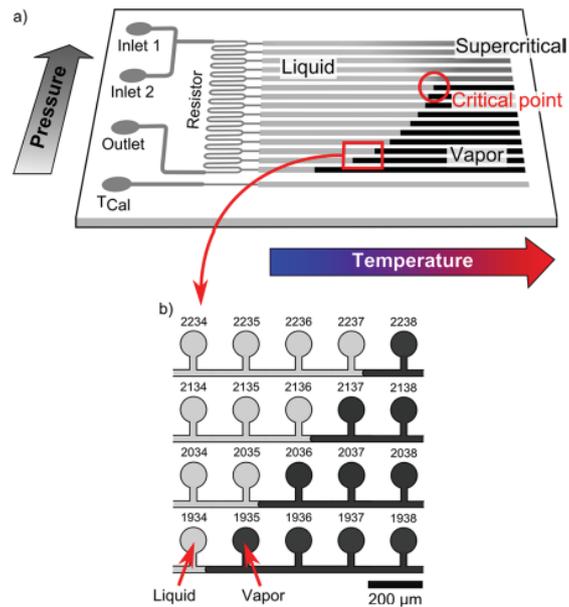


Figure 49 : Schéma de la puce microfluidique et schéma de la séparation liquide – gaz¹³³.

Par la suite, la même équipe a étendu le système précédent et développé une nouvelle méthodologie en se basant sur l'utilisation d'un fluide piston¹³⁴. Sur plusieurs canaux parallèles, des microcavités sont réalisées. Les canaux sont remplis de l'échantillon sous forme gazeuse qui est ensuite comprimé par un fluide piston. Les gradients de pression et de température sont produits de la même manière que précédemment¹³³. Une attention toute particulière doit être apportée au choix du fluide piston : il doit être immiscible avec, et insoluble dans l'échantillon, mouiller les parois des canaux et rester liquide en tout point de la puce. Le gradient de pression est appliqué et l'équilibre thermodynamique de l'échantillon se fait au fond de chaque pore. Les volumes de fluides dans chaque pore représentent l'état dans lequel se trouve l'échantillon à une pression et une température données car ils sont tous indépendants les uns des autres. ce nouvel outil permet la visualisation de l'intégralité d'une enveloppe de phases d'un mélange d'hydrocarbures.

Cette dernière méthode est une avancée significative dans l'EHD sur les équilibres de phases. Cependant elle contraint l'utilisation d'un fluide initialement à l'état gazeux car il doit être comprimé dans les pores. Par ailleurs, elle est extrêmement dépendante du fluide piston utilisé et ne peut donc pas être généralisée à de multiples systèmes, notamment sur des charges réelles (difficulté d'avoir un fluide piston 100 % non miscible avec l'échantillon dans toutes les conditions expérimentales).

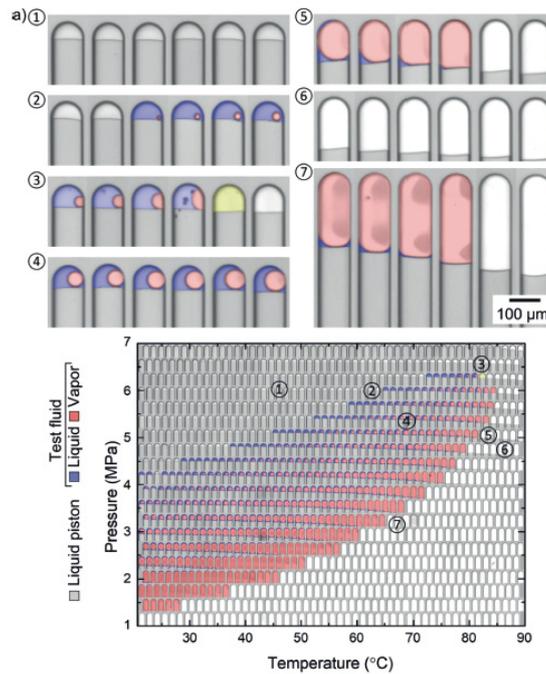


Figure 50 : Image de l'échantillon (mélange d'hydrocarbures) comprimé dans les pores par le fluide piston et visualisation directe de l'enveloppe de phase sur la puce microfluidique¹³⁴.

3 Conclusion

La microfluidique est un outil qui offre un gain de temps d'expérimentation considérable et qui permet de mesurer des propriétés thermodynamiques avec peu de volume de matière. Grâce aux systèmes développés durant ces dernières années, il est aujourd'hui possible de mettre au point des méthodes d'analyse et de caractérisation de propriétés thermodynamiques dans des conditions de hautes pressions et températures. L'atteinte des équilibres thermodynamiques étant de l'ordre de quelques millisecondes à quelques minutes en raison du rapport [Surface/Volume] élevé, le temps d'analyse est considérablement raccourci, ce qui présente un grand intérêt pour les groupes industriels et les laboratoires de recherche.

Les récents progrès faits dans ce domaine permettent de faire de l'EHD, et il est maintenant possible de coupler les systèmes microfluidiques avec les méthodes d'analyse existantes pour faire de la caractérisation *in situ*. Pour ce faire, les méthodologies ainsi que les outils microfluidiques doivent être sélectionnés avec attention en fonction de la transparence, de la résistance mécanique, thermique et chimique, et de la perméabilité souhaitées. Ces contraintes impliquent des limitations en terme de flexibilité sur les étapes de microfabrication des microsystèmes.

Dans ce chapitre, nous avons vu que des outils microfluidiques HP HT ont été développés pour la caractérisation de propriétés thermodynamiques telles que les équilibres de phase, la viscosité, la densité ou les coefficients de diffusion.

Dans le suite du manuscrit, nous présenterons les techniques de fabrications des puces microfluidiques que nous avons utilisées, et leur intégration à des montages expérimentaux dédiés au travail en conditions HP HT.

Nous discuterons ensuite des approches que nous avons développées pour la construction de diagrammes de phases de fluides modèle, leurs avantages et leurs faiblesses.

Finalement, nous verrons si ces méthodologies sont applicables sur des fluides réels et des mélanges non idéaux, toujours en conditions HP HT.