



**HAL**  
open science

# Émulsification en systèmes microstructurés

Hélène Debas

► **To cite this version:**

Hélène Debas. Émulsification en systèmes microstructurés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL075N . tel-01748738

**HAL Id: tel-01748738**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748738>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Institut National Polytechnique de Lorraine**  
2, Avenue de la Forêt de Haye  
BP 3  
F-54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex

**ENSIC**  
1, Rue Grandville  
BP 20451  
F-54001 Nancy Cedex

**Laboratoire des Sciences du Génie Chimique**  
UPR CNRS 6811  
1, Rue Grandville  
BP 20451

**Ecole Doctorale RP2E**  
Ressources Procédés Produits Environnement

## **THESE**

présentée en vue de l'obtention du grade de  
**Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine**

spécialité  
**Génie des Procédés et des Produits**

---

### **Emulsification en systèmes microstructurés**

---

Par

**Hélène Debas**

*Soutenue publiquement le 10 Novembre 2009, devant le jury composé de :*

<b>Président du jury</b>	M. Michael Matlosz, Professeur (LSGC-ENSIC, Nancy)
<b>Rapporteurs</b>	M. Pascal Guiraud, Professeur (INSA, Toulouse) M. Patrick Tabeling, Directeur de recherche (MMN-ESPCI, Paris)
<b>Examineurs</b>	M. Huai-Zhi Li, Professeur (directeur de thèse, LSGC-ENSIC, Nancy) M. Patrick Löb, Docteur - Ingénieur (IMM, Mayence, Allemagne) Mme. Souhila Poncin, MdC (co-directrice de thèse, LSGC-ENSIC, Nancy)



# REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier chaleureusement Pascal Guiraud et Patrick Tabeling qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Leurs conseils et leurs remarques très pertinentes ont permis d'apporter un recul et une dimension supplémentaire à ce travail. Je tenais également à remercier Patrick Löb, examinateur et également coordinateur de la tâche 3.3 intitulée « Emulsification contrôlée ». Malgré la barrière de la langue, ses suggestions ont fait avancer ce travail tout au long de la thèse. Enfin, merci à Michael Matlosz, directeur du projet européen IMPULSE et directeur de l'ENSIC, de m'avoir fait l'honneur d'être président de jury.

Je tenais ensuite à exprimer mes remerciements aux personnes qui m'ont encadrée et tout d'abord à Huai Zhi Li, mon directeur de thèse, qui m'a fait confiance, m'a apporté ses conseils, son expérience dans le domaine des gouttes, son recul sur le travail de thèse. Je lui en suis vraiment reconnaissante.

Je voulais également remercier ma co-directrice de thèse, Souhila Poncin. Merci pour nos nombreuses discussions scientifiques, nos échanges et tous les conseils pratiques du début de la thèse à la soutenance. Ta joie de vivre et ta gentillesse ont égayé ces trois années.

Je tenais à remercier également Noël Midoux pour tout ce qu'il a apporté lors de cette thèse. Ces nombreux conseils lors de réunions en interne, mais aussi sa disponibilité et son recul ont permis d'enrichir ce travail. Son aide très importante dans la partie sur la formation et la déformation des gouttes à l'échelle macroscopique a été plus que remarquable.

Ce travail de thèse a pu être menée à bien grâce aux différents échanges avec l'ensemble des partenaires européens que ce soit par mail, par téléphone ou lors de réunions. Je voudrais remercier plus particulièrement Alberto Simoncelli de Procter & Gamble, Andreas Hensel de FZK, Patrick Löb de IMM mais également Sven Englert et Marcel Liauw du laboratoire RWTH Aachen. Les échanges constants sur les problèmes rencontrés et sur les résultats obtenus ont été d'une aide précieuse.

Je tenais également à remercier Michel Sardin, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire, François Lapicque, responsable du groupe SYSPOL (Systèmes Polyphasiques), pour sa gentillesse ainsi que toutes les personnes rencontrées durant ces trois années.

Enfin, plus largement, je tenais à exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la bonne réussite de cette thèse. L'atelier de mécanique du laboratoire a réalisé un travail considérable et construit entièrement le pilote d'émulsification continue avec lequel j'ai travaillé. Merci pour la rapidité dont vous avez fait preuve, l'ingéniosité et votre bonne humeur générale. Le service technique (SEMI) a permis, quant à lui, d'acquérir les données expérimentales utilisées pour comparer les différentes technologies de micromélangeur. Merci pour la conception de l'armoire électrique ou encore le calorifugeage du pilote. Enfin, je tenais à remercier le service informatique, le secrétariat et la reprographie pour leur aide précieuse durant l'ensemble de ce travail.

Je me dois de partager la réussite de cette thèse avec plusieurs étudiants en 3<sup>ème</sup> année à l'ENSIC que j'ai encadrés successivement ; je veux ici parler de Amélie Pouplin, Elodie Legard, Laurent Richard et Amélie Michel. Nos nombreux échanges et discussions ont permis de faire avancer ce travail. Leurs joies de vivre ont apporté une excellente ambiance dans le laboratoire.

Un remerciement tout particulier va à Nicolas Dietrich pour nos nombreux échanges d'idées, lui, spécialisé dans la formation des bulles et moi dans les gouttes. Ce fut une véritable joie de partager mon bureau avec Nicolas durant ces trois ans. Nos nombreuses discussions furent très enrichissantes. Merci à toi !

Je voudrais enfin remercier mes proches et plus particulièrement ma famille pour leur soutien, leur confiance sans faille et leur aide durant cette thèse. Merci aussi d'avoir cru en moi durant toutes ces années. Une pensée toute particulière va à mon grand-père qui malheureusement n'aura pas pu assister à la fin de cette thèse... Il m'a soutenue et accompagnée durant toutes ces années...

Enfin, cette thèse n'aurait pas pu être menée à bien sans les précieux conseils, l'aide et le soutien à toute épreuve de Guillaume, l'homme de ma vie, mon confident et maintenant mon mari. Il a toujours été présent et cru en moi... Un très grand merci !

# SOMMAIRE

<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>15</b>
<b>CHAPITRE I – Revue bibliographique</b> .....	<b>21</b>
<b>I. EMULSIONS</b> .....	<b>23</b>
I.1. Les tensioactifs.....	24
I.2. Stabilité des émulsions.....	26
<b>II. FORMATION DE GOUTTES A L’ECHELLE MACROSCOPIQUE</b> .....	<b>27</b>
II.1. Formation de gouttes sans écoulement orthogonal extérieur.....	28
II.1.1. Régime quasi-statique.....	29
II.1.2. Régime inertiel.....	29
II.1.3. Régime de jet.....	32
II.2. Mouillabilité.....	32
II.3. Formation de gouttes en présence d’un écoulement orthogonal extérieur.....	34
<b>III. EVOLUTION DES PROCEDES D’EMULSIFICATION : DES PROCEDES CLASSIQUES AUX MICROMELANGEURS</b> .....	<b>35</b>
III.1. Généralités.....	35
III.2. Généralités sur les micromélangeurs.....	39
III.3. Les différents types de micromélangeurs.....	42
III.3.1. Fabrication des micromélangeurs.....	42
III.3.2. Différents types de micromélangeurs.....	43
III.4. Utilisation de micromélangeurs en émulsification.....	45
<b>IV. FORMATION DE GOUTTELETTES EN MICROMELANGEURS</b> .....	<b>48</b>
IV.1. Ecoulement monophasique.....	48
IV.2. Hydrodynamique en microcanaux.....	50
IV.2.1. Pertes de charge.....	50
IV.2.2. Transition laminaire-turbulent.....	52
IV.2. Mélange.....	52
IV.3. Formation de gouttelettes.....	55
IV.3.1. Les différents types de micromélangeurs.....	55
IV.3.2. Formation des gouttelettes.....	56
IV.3.3. Digrammes d’écoulement.....	60
IV.3.4. Micro-PIV.....	64
<b>CHAPITRE II – Matériels et méthodes</b> .....	<b>67</b>
<b>I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>69</b>
I.1. Formation de gouttes.....	69
I.1.1. Formation de gouttes sans écoulement orthogonal extérieur.....	69
I.1.2. Formation de gouttes avec un écoulement orthogonal extérieur.....	71
I.2. Pilote d’émulsification continue.....	71
I.2.1. V-type.....	74
I.2.2. Caterpillar.....	75
<b>II. VISUALISATION</b> .....	<b>80</b>
II.1. Caméra rapide.....	81
II.2. La méthode optique micro-PIV.....	81
II.2.1. Choix des particules traçantes.....	82
II.2.2. Profondeur de champ.....	83
<b>III. CARACTERISATION</b> .....	<b>85</b>

III.1. Caractérisation des fluides.....	85
III.1.1. Le tensiomètre .....	85
III.1.2. Le rhéomètre.....	86
III.1.3. Propriétés des fluides utilisés.....	89
III.2. Caractérisation des émulsions .....	97
III.2.1. Granulomètre .....	97
III.2.2. Microscope optique .....	99
<b>CHAPITRE III – Formation et déformation des gouttes .....</b>	<b>101</b>
<b>I. FORMATION DE GOUTTES SANS ECOULEMENT ORTHOGONAL EXTERIEUR .....</b>	<b>103</b>
I.1. Formation de gouttes.....	104
I.2. Influence des paramètres physiques et physico-chimiques sur la formation de gouttes .....	107
I.2.1. Influence du diamètre interne de la buse .....	107
I.2.2. Influence du matériau de la buse .....	108
I.2.3. Influence de la viscosité des phases dispersée et continue .....	109
I.2.4. Influence de la tension interfaciale.....	111
I.3. Etude des modèles existants.....	112
I.4. Corrélations .....	114
<b>II. FORMATION DE GOUTTES SOUS UN ECOULEMENT ORTHOGONAL EXTERIEUR.....</b>	<b>115</b>
II.1. Estimation de la vitesse de la phase continue .....	116
II.2. Visualisation de la formation des gouttes .....	118
II.3. Inclinaison des gouttes.....	119
II.4. Influence des paramètres opératoires.....	120
II.5. Etablissement d'une corrélation.....	123
<b>CHAPITRE IV – Caractérisation du V-type.....</b>	<b>127</b>
<b>I. EMULSIFICATION PAR LE V-TYPE .....</b>	<b>130</b>
I.1. Influence du débit volumique total sur les pertes de charge .....	130
I.2. Influence du débit volumique total sur les distributions granulométriques.....	132
I.3. Influence du pourcentage de phase organique sur la taille de gouttelettes.....	133
I.4. Influence de la concentration en sel et de la température de récupération.....	134
I.5. Corrélations .....	135
<b>II. CARACTERISATION HYDRODYNAMIQUE DU V-TYPE .....</b>	<b>139</b>
<b>III. VALIDATION DE LA MESURE DE CHAMPS DE VITESSE PAR MICRO-PIV.....</b>	<b>141</b>
<b>IV. MICROMELANGEUR EN PMMA AVEC UNE JONCTION EN Y .....</b>	<b>144</b>
III.1. Ecoulement monophasique.....	146
III.2. Ecoulement diphasique.....	147
III.2.1. Formation de gouttelettes .....	147
III.2.2. Influence des conditions opératoires sur la taille des gouttelettes .....	152
III.2.3. Distance de rupture .....	154
<b>V. MICROMELANGEUR EN VERRE AVEC UNE JONCTION EN Y.....</b>	<b>157</b>
<b>VI. COMPARAISON V-TYPE ET MICROMELANGEURS TRANSPARENTS .....</b>	<b>160</b>
<b>CHAPITRE V – Caractérisation du Caterpillar.....</b>	<b>165</b>
<b>I. EMULSIFICATION PAR LE CATERPILLAR.....</b>	<b>167</b>
I.1. Influence du débit volumique total sur les pertes de charge .....	168
I.2. Influence du débit volumique total sur la distribution granulométrique des gouttelettes.....	169
I.3. Influence du rapport des débits sur la taille des gouttelettes .....	170
<b>II. CALCUL DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT EFFECTIVE.....</b>	<b>174</b>
<b>III. MICROMELANGEUR CATERPILLAR TRANSPARENT .....</b>	<b>177</b>
III.1. Hydrodynamique dans le Caterpillar .....	178
III.2. Mélange dans le Caterpillar.....	181
III.2.1. Influence du débit total .....	182



III.2.2. Influence du rapport des débits.....	185
III.2.3. Advection versus diffusion.....	186
III.3. Ecoulement diphasique.....	187
III.3.1. Taille initiale.....	189
III.3.2. Réduction de tailles dues aux éléments de mélange.....	191
III.3.3. Tailles finales et polydispersité.....	194
<b>IV. COMPARAISON DE CATERPILLAR EN ACIER INOXYDABLE ET EN PMMA .....</b>	<b>196</b>
<b>CHAPITRE VI – Etude du type de procédé d’émulsification.....</b>	<b>199</b>
<b>I. COMPARAISON ENTRE LE V-TYPE ET LE CATERPILLAR .....</b>	<b>201</b>
<b>II. COMPARAISON DES MICROMELANGEURS ET DES PROCEDES DISCONTINUS .....</b>	<b>205</b>
II.1. Considérations de mise en place d’un nouveau procédé.....	206
II.2. Efficacité énergétique.....	207
II.3. Qualité de l’émulsion.....	209
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>211</b>
<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>215</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>221</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>235</b>



**NO MENC LATURE**



# NOMENCLATURE

## Symboles latins

a	hauteur d'un canal	(m)
b	largeur d'un canal	(m)
d, D	diamètre	(m)
d <sub>10</sub>	10% des particules se situent au-dessous de ce diamètre	(m)
d <sub>32</sub>	diamètre moyen en volume-surface (diamètre de Sauter)	(m)
d <sub>43</sub>	diamètre moyen en volume-poids	(m)
d <sub>50</sub>	50% des particules se situent au-dessous de ce diamètre	(m)
d <sub>90</sub>	90% des particules se situent au-dessous de ce diamètre	(m)
D <sub>A</sub>	coefficient de diffusion	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
d <sub>g</sub>	diamètre de goutte	(m)
d <sub>g0</sub>	diamètre de goutte obtenu à vitesse de phase continue nulle	(m)
d <sub>ge</sub>	diamètre de goutte équivalent en volume à l'équilibre des forces	(m)
d <sub>H</sub>	diamètre hydraulique	(m)
d <sub>i</sub>	diamètre moyen des particules de la classe i	(m)
d <sub>S</sub>	diamètre du canal de sortie	(m)
d <sub>P</sub>	diamètre des particules traçantes	(m)
e	épaisseur de l'échantillon	(m)
E <sub>V</sub>	énergie volumique dissipée	(J.m <sup>-3</sup> )
f	distance de rupture par rapport à la jonction	(m)
F	force	(N)
g	gravité	(m.s <sup>-2</sup> )
H	hauteur d'une conduite de section rectangulaire	(m)
K <sub>S</sub>	constante de Metzner-Otto	(tr <sup>-1</sup> )
l	longueur	(m)
L	longueur de la gouttelette	(m)
l <sub>i</sub>	longueur de la goutte mère	(m)
L <sub>m</sub>	longueur du micromélangeur	(m)
N	vitesse de rotation de l'agitateur	(tr.s <sup>-1</sup> )
N <sub>1</sub>	contrainte normale	(Pa)
P	force de poussée	(N)
P <sub>V</sub>	puissance volumique dissipée	(W.m <sup>-3</sup> )
r	rayon	(m)
R	rayon de courbure	(m)
R <sub>C</sub>	rayon du canal	(m)
S	section	(m <sup>2</sup> )
S <sub>u</sub>	surface	(m <sup>2</sup> )
t	temps	(s)
T <sub>emp</sub>	température du fluide	(K)
T	force de traînée	(N)
t <sub>r</sub>	temps de remplissage	(s)
u	vitesse	(m.s <sup>-1</sup> )
u(r)	vitesse dépendant du rayon	(m.s <sup>-1</sup> )
U	vitesse de sédimentation	(m.s <sup>-1</sup> )
V	volume	(m <sup>3</sup> )
$\dot{V}$	débit volumique	(m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )

$V_g$	volume final de détachement de la goutte	$(m^3)$
$V_{ge}$	volume de goutte à l'équilibre des forces	$(m^3)$
$V_{g0}$	volume de goutte en régime quasi-statique	$(m^3)$
$V_i$	volume interne du réacteur	$(m^3)$
$w$	largeur du canal de sortie	$(m)$
$W$	travail	$(J)$
$w_i$	largeur de la goutte mère	$(m)$
$Y$	largeur d'une conduite de section rectangulaire	$(m)$

### Symboles grecs

$\delta z_m$	profondeur de champ	$(m)$
$\Delta A$	modification de l'aire interfaciale	$(m^2)$
$\Delta E$	énergie	$(J)$
$\Delta P$	perte de charge	$(Pa)$
$\Delta P_s$	gradient de pression de part et d'autre d'une surface	$(Pa)$
$\Delta \rho$	différence de masse volumique entre les phases dispersée et continue	$(kg.m^{-3})$
$\Delta t$	intervalle de temps	$(s)$
$\Delta t_i$	intervalle de temps entre deux impulsions	$(s)$
$\Delta x$	déplacement du fluide	$(m)$
$\Delta z$	abscisse	$(m)$
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement effective	$(s^{-1})$
$\kappa$	constante de Boltzmann	$(J.K^{-1})$
$\lambda$	constante de temps du fluide	$(s)$
$\lambda_0$	longueur d'onde de la lumière émise dans le vide	$(m)$
$\mu$	viscosité dynamique	$(Pa.s)$
$\theta$	angle de contact	$(rd)$
$\theta_m$	angle de mouillage	$(rd)$
$\theta_{ob}$	angle de l'objectif	$(rd)$
$\rho$	masse volumique	$(kg.m^{-3})$
$\sigma$	tension	$(N.m^{-1})$
$\sigma_{CD}$	tension interfaciale	$(N.m^{-1})$
$\sigma_x$	déviation standard de déplacement d'une particule	$(m)$
$\tau_P$	force tangentielle visqueuse à la paroi	$(N)$
$\tau$	contrainte de cisaillement	$(Pa)$
$\omega$	vitesse angulaire	$(s^{-1})$

### Exposants

$a$	paramètre décrivant la transition entre le comportement à faible cisaillement et la région en loi de puissance
$b, b_1, b_2$	exposants dans diverses relations
$c$	coefficient variant de 1,48 à 1,98
$d, e, f$	exposants intervenant dans la relation de prédiction de la taille des gouttes
$k, m$	exposants intervenant dans le calcul des profils de vitesse
$n$	exposant intervenant dans le calcul de la viscosité

**Indices**

0	à cisaillement nul
$\infty$	à cisaillement infini
a	de la cuve
A	de poussée gravitaire
C	phase continue
crit	critique
D	phase dispersée
dif	lié à la diffusion
e	à l'équilibre des forces
ef	effectif
f	au sein de la conduite
g	de la goutte lors du détachement
i	initial
I	inertie
J	lié au jet
LV	liquide/vapeur
m	moyenne du fluide
M	mesuré
mel	de mélange
N	lié aux canaux des micromélangeurs
max	maximal
min	minimal
O	de l'orifice
p	à la paroi
p	de particule
P	de pression
r	de remplissage
s	statique
$\sigma$	capillaire
SL	solide/liquide
SV	solide/vapeur
t	terminale de la goutte
T	lié aux tubes en amont et en aval de ces dispositifs
tot	total

**Grandeurs adimensionnelles**

a	coefficient adimensionnel
$\alpha$	constante adimensionnelle, égale à 1 pour des sections carrées
B	=H/Y, paramètre géométrique
Bo	nombre de Bond
Ca	= $\mu_{cuD}/\sigma_{CD}$ , nombre capillaire
$C_f$	coefficient de frottement
$C_l$	nombre capillaire limite
$C_T$	coefficient à ajuster aux résultats expérimentaux
CV	coefficient de variance
$C_V$	coefficient égal à 1 pour les orifices minces et à 4/3 pour les capillaires longs

$E\ddot{o}_0$	$= g\Delta\rho d_0^2/\sigma_{CD}$ , nombre d'Eötvös en prenant comme diamètre de référence celui de l'orifice de la buse
$\varepsilon$	erreurs relatives dues au déplacement aléatoire des particules
$\varepsilon_i$	$= l_i/(\pi w_i)$ , paramètre d'élongation initial
$f/2$	facteur de frottement
$F_{HB}$	$= g\Delta\rho V_{g0}/\pi\sigma_{CD}d_0$ , nombre de Harkins-Brown
$f_i$	fréquence de la classe $i$
$k$	paramètre intervenant dans le calcul des profils de vitesse
$K$	paramètre intervenant dans le calcul de la viscosité
$m$	paramètre intervenant dans le calcul des profils de vitesse
$n$	coefficient à ajuster aux résultats expérimentaux
$n_r$	indice de réfraction du fluide
$N_a$	ouverture numérique de l'objectif
$N_G$	$= d_G/d_0 \times Bo^{1/3}$ , nombre de goutte
$N_{G0}$	$= 1,82$ , nombre de goutte idéal
$N_P$	nombre de puissance
$Re$	$= \rho u D/\mu$ , nombre de Reynolds
$Re_{ef}$	$= \rho N D_a^2/\mu_{ef}$ , nombre de Reynolds effectif
$Re_g$	$= \rho_D u_D d_g/\mu_D$ , nombre de Reynolds de goutte
$Ri_0$	$= \rho_C u_D^2/gd_0\Delta\rho$ , nombre de Richardson en prenant comme diamètre de référence celui de l'orifice de la buse
$R_V$	$= \mu_D/\mu_C$ , rapport des viscosités
$We^*$	$= (\rho_D + \rho_C)u_0^2 d_0/4\sigma_{CD}$ , nombre de Weber défini par Kagan <i>et al.</i>
$We_g$	$= \rho_D u_D^2 d_g/\sigma_{CD}$ , nombre de Weber de goutte
$y$	coordonnée de l'axe vertical
$z$	coordonnée de l'axe horizontal

### Abréviations

CCD	charge-coupled device
CMC	concentration micellaire critique
CMOS	complementary metal oxide semi-conductor
EGM	electrodischarge machining
E/H	émulsion eau-dans-huile
E/H/E	émulsion eau-dans-huile-dans-eau
H/E	émulsion huile-dans-eau
H/E/H	émulsion huile-dans-eau-dans-huile
HLB	balance hydrophile / lipophile
LIGA	lithographie, dépôt électrolytique puis moulage
micro-PIV	micro particle image velocimetry
PAAm	polyacrylamide
PDMS	polydiméthylsiloxane
PIV	particle image velocimetry
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PVC	polychlorure de vinyle
SDS	sodium dodecyl sulfate
T	en forme de T
UV	ultraviolet
VOF	volume of fluid
Y	en forme de Y



# INTRODUCTION



---

## INTRODUCTION

Depuis les années 1990, la microtechnologie a connu un essor considérable : le nombre de publications et de brevets concernant ce sujet a augmenté de manière exponentielle (Hessel *et al.*, 2008). Actuellement, la microtechnologie est présente partout dans notre vie quotidienne et notamment dans les domaines de la biologie (Walker *et al.*, 2004), de l'électronique, de la télécommunication, de la chimie (Veenstra *et al.*, 1999) et de la pharmacie. Des micropompes, microvannes et micromélangeurs ont notamment été développés pour répondre aux besoins de ce début du XXI<sup>ème</sup> siècle. En médecine, de véritables « laboratoires sur puce » ont spécialement été créés pour réaliser des analyses en grand nombre et en un minimum de temps. En électronique, la miniaturisation des appareils utilisés aujourd'hui a nécessité dans un premier temps une réduction de taille de chaque composant. En chimie, des micromélangeurs servent actuellement à réaliser l'acquisition de diverses données cinétiques. Enfin, dans le domaine pharmaceutique, l'encapsulation de principes actifs par l'intermédiaire d'émulsions doubles représente une avancée majeure ces dernières années (Utada *et al.*, 2005).

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce qui suit à l'utilisation de micromélangeurs dans le domaine du Génie des Procédés et plus précisément dans le cadre de la formation d'émulsions. Pour rappel, une émulsion correspond à un mélange de deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé dans l'autre. Afin de stabiliser cette émulsion, des agents émulsionnants tels que des tensioactifs doivent être ajoutés à cette dispersion. Il est à noter que les micromélangeurs peuvent être utilisés dans divers domaines tels que les réactions en phase liquide, gaz-liquide, photochimiques ou électrochimiques mais aussi en phase gazeuse (Jähnisch *et al.*, 2004) . Les réacteurs microstructurés sont en fait définis comme étant des réacteurs possédant une structure tridimensionnelle, l'une de leur dimension interne devant être inférieure au millimètre et souvent située autour de quelques centaines micromètres. La différence majeure entre ce type de procédé et les procédés conventionnels réside dans leur très faible rapport volume/surface. Les transferts de chaleur et de matière sont par exemple facilités dans de tels dispositifs. Ces micromélangeurs sont notamment utilisés dans le cas de réactions exothermiques où un refroidissement rapide des fluides doit être effectué. Les premières études concernant ce sujet ont montré que les micromélangeurs présentent de nombreux avantages tels qu'une amélioration de la qualité du produit formé (hausse du rendement et de la sélectivité), une diminution de la consommation énergétique

par rapport aux procédés traditionnels, un meilleur impact sur l'environnement et une augmentation de la sécurité.

Dans le cas particulier de l'émulsification, les premières études ont démontré les avantages de la microtechnologie par rapport aux procédés traditionnels classiques. Ces derniers utilisent généralement la turbulence pour provoquer la rupture des gouttelettes, ce qui conduit à une distribution large de ces gouttelettes ainsi qu'à une utilisation excessive de tensioactifs pour stabiliser une granulométrie trop dispersée. En fait, il est préférable de former des gouttelettes de taille monodisperse pour éviter tout phénomène physico-chimique de déstabilisation de l'émulsion. Les micromélangeurs représentent alors une alternative particulièrement prometteuse dans le domaine des dispersions liquide-liquide, due à des conditions de régimes en écoulement bien souvent laminaires et à des mécanismes de rupture de gouttelettes parfaitement contrôlés. Par ce biais, les émulsions produites sont de meilleure qualité : elles possèdent une distribution granulométrique plus resserrée (Kawai *et al.*, 2002). L'émulsion sera ainsi plus stable dans le temps et pourra être conservée plus longtemps. D'autres études ont montré que la consommation énergétique est moindre en utilisant ces micromélangeurs (Bayer *et al.*, 2000).

Cette thèse s'inscrit au sein du projet du 6<sup>ème</sup> Programme-cadre de recherche et développement technologique (PCRDT) européen nommé IMPULSE (Integrated Multiscale Process Units with microStructured Elements) regroupant 20 partenaires européens dont 13 partenaires universitaires et 7 partenaires industriels tels que Degussa, GlaxoSmithKline, Procter&Gamble et Siemens. Ce projet sur 4 ans, dirigé par Michael Matlosz, a pour ambition de reconfigurer le génie chimique de demain en le rendant plus sûr, plus propre et plus rentable en utilisant des micromélangeurs, des échangeurs de chaleur très compacts ainsi que d'autres équipements méso ou microstructurés, en vue d'augmenter la performance de l'ensemble du procédé. Comme une miniaturisation de l'ensemble du procédé n'est pas réaliste et économiquement prohibitive, seules certaines parties « clés » du procédé seront miniaturisées. Plutôt que d'adapter les conditions opératoires aux équipements utilisés, ce projet propose d'adapter l'équipement, la structure et l'architecture du procédé au type de réactions et aux conditions opératoires à mettre en œuvre. Ce projet IMPULSE est divisé en différentes tâches telles que l'hydrogénation continue, l'alkylation liquide-liquide, la polymérisation en miniémulsion, l'encapsulation et l'émulsification contrôlées, pour ne citer que quelques exemples. Ce travail de thèse s'inscrit dans la tâche consacrée à l'émulsification contrôlée dont plusieurs partenaires européens font partie: Procter & Gamble (Bruxelles,

Belgique), IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, Mainz, Allemagne), FZK (Forschungszentrum, Karlsruhe, Allemagne), RWTH Aachen (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, Allemagne) et LSGC (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy).

Même si quelques études ont déjà été réalisées sur l'émulsification en micromélangeurs, beaucoup de questions restent encore sans réponse. En fait, différents types de micromélangeurs en acier inoxydable ont vu le jour ces dernières années (Nguyen *et al.*, 2005), mais peu d'études sont consacrées à la comparaison de ces différents types de mélangeurs en terme d'énergie volumique dissipée et de taille de gouttelettes. De plus, les études concernant des micromélangeurs transparents de laboratoire, en verre ou en polymère, sont pour la plupart d'entre elles relativement qualitatives et ne conduisent de manière générale qu'à la visualisation de la formation de gouttelettes (Link *et al.*, 2004). Une étude plus quantitative est donc primordiale, le mécanisme de formation des gouttelettes étant encore actuellement mal compris.

Ce manuscrit se compose de 6 chapitres. Le chapitre I sera dédié à la description de l'état de l'art de l'émulsification en micromélangeurs. Après un bref rappel concernant les émulsions de manière générale, les procédés classiques d'émulsification seront décrits. Les avantages et inconvénients des micromélangeurs seront alors présentés avant d'évoquer la formation des gouttelettes dans ces dispositifs microstructurés. A la suite de cette revue bibliographique, les matériels, méthodes et propriétés des fluides utilisés pour mener à bien cette étude seront présentés dans le chapitre II. Avant de réaliser des tests dans des micromélangeurs, nous étudierons dans le chapitre III la formation et la déformation de gouttes à l'échelle macroscopique en vue de mettre en avant les paramètres clés influençant les mécanismes de formation et de déformation de ces gouttes. Sachant que les phénomènes interfaciaux conditionnent en grande partie les procédés liquide-liquide, l'influence des propriétés physico-chimiques et de la mouillabilité sur la taille des gouttes sera particulièrement analysée. Les chapitres IV et V seront respectivement consacrés aux micromélangeurs V-type, fabriqué et fourni par FZK, et Caterpillar, fabriqué et fourni par IMM. Par l'intermédiaire du pilote d'émulsification continue conçu au début de cette thèse, ces dispositifs seront testés en utilisant une formulation industrielle et une formulation académique, cette dernière étant proche d'une formulation cosmétique. Les puissances volumiques dissipées pourront alors être mesurées. Cependant, seuls certains paramètres (taille de gouttelettes...) seront

accessibles en sortie, ces micromélangeurs étant conçus en acier inoxydable et fonctionnant de ce fait comme des boîtes noires. Des micromélangeurs transparents, géométriquement proches de ceux-ci, seront utilisés dans un second temps. La formation des gouttelettes ainsi que l'écoulement au sein de ces dispositifs seront caractérisés par des méthodes optiques telles qu'une caméra rapide et un dispositif de micro-PIV (micro Particle Image Velocimetry) en vue de mieux comprendre comment se forment les gouttelettes au sein du V-type et du Caterpillar. Enfin, le chapitre VI sera dédié à la comparaison des micromélangeurs V-type et Caterpillar en terme de taille de gouttelettes et d'énergie volumique dissipée. Les résultats obtenus avec ces dispositifs microstructurés seront ensuite comparés à ceux issus de la littérature, obtenus en utilisant les procédés traditionnels d'émulsification.

Ce manuscrit se termina par une conclusion reprenant les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse suivie des perspectives à développer à la suite de ce travail.

# CHAPITRE I

## Revue bibliographique





# CHAPITRE 1

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Après une présentation générale sur les émulsions, la formation d'une goutte à un orifice sera décrite en vue de présenter les forces intervenant dans les procédés d'émulsification. Ceux-ci seront par la suite évoqués avant de détailler la production d'émulsions par micromélangeurs, un nouveau procédé qui présente de multiples avantages, ces dispositifs microstructurés, fonctionnant pour la plupart comme des boîtes noires. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux travaux de ces dernières années réalisés dans des micromélangeurs transparents et consacrés à l'étude de l'hydrodynamique dans ces microcanaux (écoulement monophasique et mélange) ainsi qu'à la compréhension des mécanismes de formation de gouttelettes.

### I. EMULSIONS

Le terme 'émulsion' correspond à un système de deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé dans l'autre. Classiquement, une émulsion sera nommée huile-dans-eau (H/E) si la phase continue est une solution aqueuse et la phase dispersée une phase grasse. Dans le cas contraire, cette émulsion sera appelée eau-dans-huile (E/H). Il existe également des émulsions multiples H/E/H ou E/H/E, de plus en plus utilisées dans les domaines alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, ces systèmes offrant notamment des possibilités d'encapsulation de principes actifs (De Luca *et al.*, 1991). Dans ce cas, la phase continue externe peut être aqueuse ou huileuse, la phase dispersée étant respectivement une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Les émulsions sont constamment présentes dans notre vie quotidienne. Elles interviennent à l'état naturel (lait), comme résultat non désiré d'un procédé (extraction du pétrole et dégraissage), comme étape d'un procédé (fabrication de certains thermoplastiques) ou comme produit fini (Brochette, 1999). Dans ce dernier cas, le but est de stabiliser au maximum les émulsions afin de les commercialiser. Ces émulsions peuvent être produites dans les industries cosmétique (crèmes hydratantes, crèmes solaires), agroalimentaire (vinaigrette, mayonnaise), pharmaceutique (encapsulation de principes actifs), biologique (cellules) ou autres (peintures, bitumes).

Pour préparer et stabiliser une émulsion, il est préférable d'apporter une énergie mécanique au système en utilisant un agitateur, mais également d'ajouter à la formulation un ou plusieurs agents émulsionnants (tensioactif, polymère ou solide divisé). Par définition, une émulsion est un système thermodynamiquement instable qui tend à long terme vers une séparation appelée 'démixtion' des phases en présence. Pour ralentir les phénomènes physico-chimiques responsables de cette évolution, le tensioactif ajouté va se placer à l'interface eau-huile. Il permet de diminuer la tension interfaciale et l'énergie à apporter au système pour former des gouttelettes est alors plus faible. En fait, les tensioactifs permettent de diminuer l'énergie libre du système diphasique en réduisant le travail nécessaire pour générer une nouvelle aire interfaciale. De manière générale, l'énergie interfaciale correspond au travail qu'il faut fournir pour étendre une surface d'une unité d'aire. Ce travail peut être calculé par la relation :

$$W = \sigma_{CD} \Delta A \quad (1.1)$$

Dans cette formule,  $W$  est le travail (N.m ou J),  $\sigma_{CD}$  la tension interfaciale (N.m<sup>-1</sup>) et  $\Delta A$  la modification de l'aire interfaciale (m<sup>2</sup>).

### I.1. Les tensioactifs

Les molécules de tensioactif (Figure 1.1) sont des molécules complexes qui peuvent être dissociées en deux parties distinctes : une partie lipophile, constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou alkylaromatiques, présentant une affinité pour la phase grasse et une partie hydrophile, constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, pour la phase aqueuse. Selon la nature de la tête polaire, ces molécules seront qualifiées d'anioniques, cationiques, non ioniques ou zwitterioniques (Jönsson *et al.*, 1998).

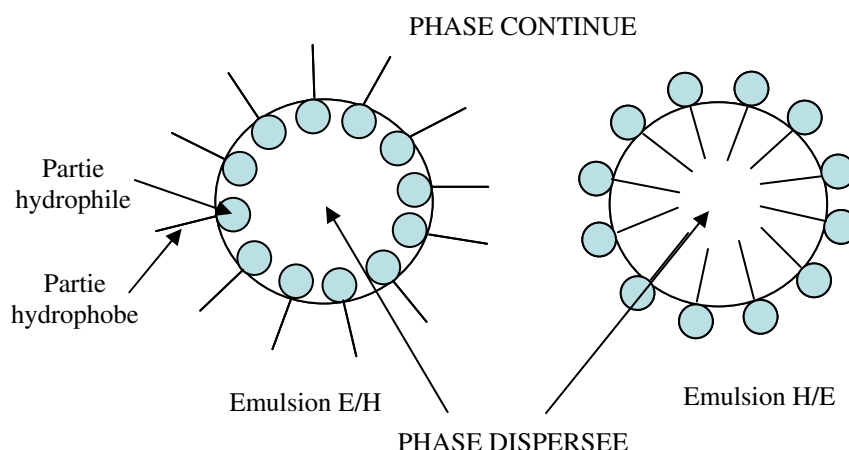


Figure 1.1 - Disposition des molécules de tensioactif dans les émulsions E/H et H/E

Les tensioactifs ont la capacité de former en solution des systèmes moléculaires organisés (micelles, cristaux liquides). La concentration en solution aqueuse à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC). Cette concentration peut varier en fonction de la nature du tensioactif employé ainsi que des paramètres opératoires comme notamment la température.

Plusieurs concepts physico-chimiques permettent de choisir précisément le tensioactif le plus adapté pour une formulation donnée. Les plus utilisés sont la balance hydrophile/lipophile (Griffin, 1949), la différence hydrophile/lipophile (Salager *et al.*, 2001), la température d'inversion de phase (Shinoda et Saito, 1969) et le rapport de Winsor (Winsor, 1954).

Le pouvoir émulsionnant du tensioactif est étroitement lié au caractère amphiphile de la molécule. Ce caractère polaire/apolaire est défini par la balance hydrophile/lipophile (HLB) introduite par Griffin (1949). Ainsi, les tensioactifs ayant un HLB inférieur à 9 conduiront à la formation d'émulsions E/H et ceux ayant un HLB supérieur à 11 à la formation d'émulsions H/E.

Il serait tentant de ne se baser que sur les valeurs de HLB pour décider d'utiliser un tensioactif donné au sein d'une formulation, toutefois ce concept est relativement réducteur et ne prend pas en compte les différentes contributions physico-chimiques telles que la température, la concentration en électrolytes, la présence d'alcools et la composition du système. Ainsi, pour pouvoir comparer plusieurs tensioactifs, il est indispensable que toutes ces variables soient strictement égales.

## I.2. Stabilité des émulsions

L'ajout de tensioactif permet également d'empêcher, ou plutôt de retarder, les quatre mécanismes principaux qui conduisent, à plus ou moins long terme, à une déstabilisation de l'émulsion considérée (Figure 1.2). Ces quatre mécanismes sont :

- la floculation
- la sédimentation et le crémage
- le mûrissement d'Ostwald
- la coalescence

La floculation consiste en la réunion de plusieurs gouttes due à une compétition entre agitation thermique et forces de Van der Waals. Ce phénomène physico-chimique provoque la création de 'flocs' ou de 'grappes' mais n'induit pas la rupture des films interfaciaux.

Les phénomènes de crémage et de sédimentation sont issus d'une différence de densité entre les phases continue et dispersée et induisent la séparation des deux phases en présence. Nous parlerons de 'crémage' en présence d'une émulsion H/E lorsque les gouttes s'accumulent dans la partie supérieure de la cuve de stockage. Dans le cas d'une émulsion E/H, les gouttes peuvent s'accumuler dans la partie inférieure de la cuve ce qui est caractéristique du phénomène de 'sédimentation'.

Le mûrissement d'Ostwald et la coalescence sont les deux seuls processus irréversibles. Le mûrissement d'Ostwald provient de la polydispersité des gouttes de phase dispersée. En effet, dans les plus petites d'entre elles, la surpression de Laplace, proportionnelle à la tension interfaciale et inversement proportionnelle au rayon des gouttes, est plus importante que dans les gouttes de taille supérieure. Dans le cas particulier où les gouttes peuvent être représentées par des sphères, un seul rayon de courbure est utilisé. L'expression de la loi de Laplace devient alors :

$$\Delta P_s = \frac{2\sigma_{CD}}{R_C} \quad (1.2)$$

Dans cette expression,  $\Delta P_s$  est le gradient de pression de part et d'autre d'une surface (Pa),  $\sigma_{CD}$  la tension interfaciale ( $N.m^{-1}$ ) et  $R_C$  le rayon de courbure (m).

Cette surpression induit un flux de matière des petites vers les grosses gouttes ce qui a pour conséquence de modifier considérablement la granulométrie des gouttes : les petites gouttes disparaissent au profit des plus grosses qui croissent encore d'avantage.

La coalescence consiste en la réunion de plusieurs gouttes qui se déforiment. Le liquide intergoutte est alors drainé jusqu'à former un film mince avant de se rompre.

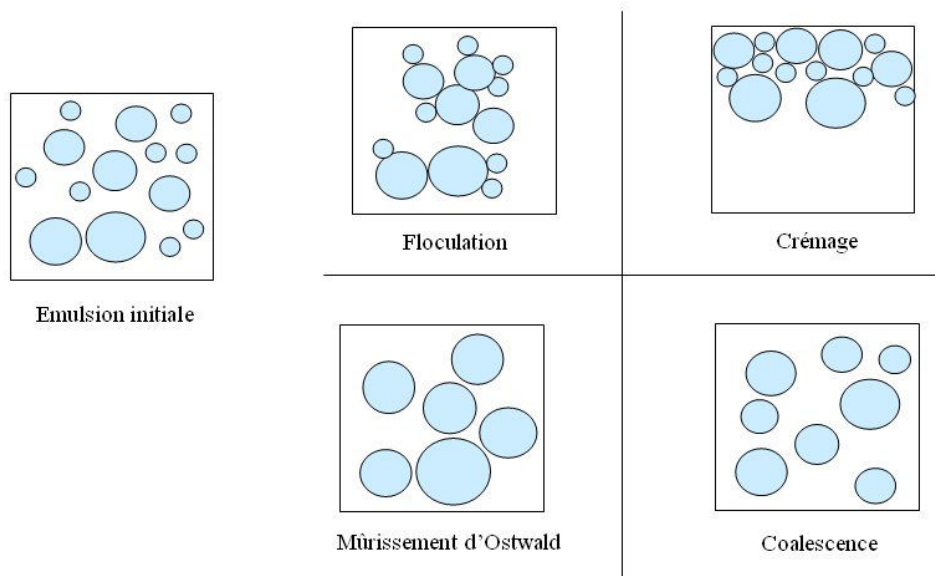


Figure 1.2 - Différents phénomènes physico-chimiques rentrant en jeu dans la déstabilisation des émulsions

## II. FORMATION DE GOUTTES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE

La formation des gouttes a fait l'objet jusqu'à présent de nombreuses publications (Harkins et Brown, 1919; Hayworth et Treybal, 1950; Null et Johnson, 1958; Rao *et al.*, 1966; Scheele et Meister, 1968; De Chazal et Ryan, 1971) et de travaux de thèse (Renouf et al., 2000). En fait, la manière avec laquelle ces gouttes vont se former conditionne entièrement la qualité finale de l'émulsion en terme de taille et de distribution granulométrique. Ainsi, le type de procédé d'émulsification aura un grand impact sur leur formation. Mais avant de voir en détail les procédés actuels d'émulsification, il est nécessaire de comprendre précisément quelles sont les forces qui interviennent dans la formation d'une goutte.

## II.1. Formation de gouttes sans écoulement orthogonal extérieur

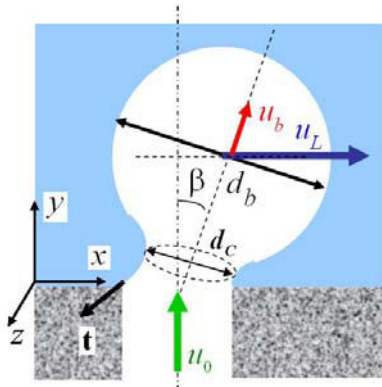


Figure 1.3 - Formation de gouttes à un orifice

Avant de détailler les diverses études traitant de formation de gouttes à l'échelle macroscopique, il est indispensable d'établir un bilan des forces exercées sur une goutte en formation, au sein d'une phase continue (Figure 1.3).

Le bilan de forces (Midoux, 2008) peut s'écrire selon la relation:

$$F_I = F_A + F_\sigma + T + P + F_P + F_J \quad (1.3)$$

Dans cette expression :

- $F_I$  est la pseudo force d'inertie qu'oppose à l'écoulement la masse de l'élément de phase dispersée et la masse de phase continue associée
- $F_A$  est la force de poussée gravitaire, qui est la force de détachement
- $F_\sigma$  est la force capillaire qui traduit l'interaction de la base de la phase dispersée avec son support matériel, il s'agit d'une force stabilisatrice.
- $T$  est la force de traînée qui s'exerce dans la direction de la vitesse relative, il s'agit d'une force de détachement.
- $P$  est la force de poussée, orthogonale à la direction relative du déplacement. Elle peut selon les cas apparaître comme une force de détachement ou une force de stabilisation par inversion de sens. Cette force est liée à l'existence d'une vitesse de déformation angulaire notable dans l'écoulement extérieur.
- $F_P$  est la force de pression, force de détachement, liée à la différence de pression entre la phase dispersée à l'orifice et la phase continue.
- $F_J$  est la force liée au jet, force de détachement, liée à l'inertie éventuelle du jet d'alimentation en phase dispersée.

Cette formation fait également intervenir de nombreuses variables. Ainsi la taille et la forme de la goutte générée dépendent, entre autres, de paramètres tels que le diamètre de l'orifice ( $d_o$ ), le débit volumique de la phase dispersée ( $\dot{V}_D$ ), la viscosité ( $\mu_D$ ,  $\mu_C$ ) et la masse volumique ( $\rho_D$ ,  $\rho_C$ ) des phases dispersée et continue ainsi que la tension interfaciale ( $\sigma_{CD}$ ).

De manière générale, la formation de gouttes peut être réalisée selon quatre régimes différents:

- le régime quasi-statique : la fréquence de formation est tellement faible qu'elle peut être considérée en situation de quasi équilibre.
- le régime inertiel : le débit de la phase dispersée n'est plus négligeable. Les effets inertiels interviennent dans le bilan de forces.
- le régime de jets (régimes de jets court et long) : ils sont obtenus à partir des instabilités de Taylor. Dans le premier cas, la première onde génère la goutte grâce à un régime de jet court. Dans le deuxième cas, le jet long est tellement aminci qu'il provoque la formation de la goutte.

### II.1.1. Régime quasi-statique

L'un des premiers travaux parlant de la formation de gouttes fut publié par Harkins et Brown (1919). A de très faibles débits de phase dispersée et donc en régime quasi-statique, le volume des gouttes peut être calculé, selon ces auteurs, en établissant un bilan de forces faisant intervenir les forces capillaires et d'Archimède. Ce volume a ensuite été corrigé pour tenir compte de la fraction de liquide restant sur la buse lors du détachement de la goutte.

Le volume de la goutte en régime quasi-statique est ainsi prédit comme suit en introduisant la correction  $F_{HB}$  de Harkins-Brown:

$$V_{g0} = F_{HB} \frac{\pi \sigma_{CD} d_o}{\Delta \rho g} \quad (1.4)$$

Dans cette expression,  $\sigma_{CD}$  est la tension interfaciale ( $N.m^{-1}$ ),  $d_o$  le diamètre de l'orifice (m),  $g$  la gravité ( $m.s^{-2}$ ) et  $\Delta \rho$  la différence de masse volumique entre les phases dispersée et continue ( $kg.m^{-3}$ ).

Le facteur de Harkins-Brown  $F_{HB}$  est défini comme suit :

$$F_{HB} = \frac{\Delta \rho g V_{g0}}{\pi \sigma_{CD} d_o} \quad (1.5)$$

### II.1.2. Régime inertiel

Le régime inertiel fait intervenir plusieurs forces telles que les forces capillaire et d'Archimède mais également les forces de traînée et d'inertie. De manière générale, toutes les

prédictions de volume de gouttes ont été établies à partir d'un bilan de forces. Les premiers travaux parlant de formation de gouttes en régime inertiel ont été réalisés par Hayworth et Treybal (1950) puis par Null et Johnson (1958) ; mais les écarts présentés par ces modèles avec l'expérience sont bien souvent considérables. La corrélation de Null et Johnson est par exemple limitée car elle n'est pas valable pour des phases continues très visqueuses.

Différents auteurs (Hayworth et Treybal, 1950 ; Null et Johnson, 1958 ; Scheele et Meister, 1968 ; De Chazal et Ryan, 1971) ont étudié l'influence, en régime inertiel, de divers paramètres tels que la tension interfaciale, la densité et la viscosité des phases, la vitesse de la phase dispersée ainsi que le diamètre du capillaire. Afin de simplifier le problème, nous ne nous intéresserons pas pour l'instant aux problèmes liés à la mouillabilité de la buse par les phases en présence et ce que cela implique sur la formation des gouttes. Peu d'auteurs se sont d'ailleurs intéressés à ce problème.

Rao *et al.* (1966) ont montré que la formation de gouttes pouvait être décomposée en deux étapes successives lors du régime inertiel: le volume de la goutte lors du détachement ( $V_g$ ) est alors égal à la somme du volume obtenu en équilibre quasi statique et du volume additionnel, de remplissage, équivalent au produit du débit de phase dispersée par le temps de détachement.

$$V_g = V_s + \dot{V}_D t_r \quad (1.6)$$

Dans cette expression,  $V_s$  est le volume statique ( $m^3$ ),  $\dot{V}_D$  le débit de phase dispersée ( $m^3.s^{-1}$ ) et  $t_r$  est le temps de remplissage (s).

Deux modèles ont été proposés pour déterminer le temps de remplissage  $t$  selon que l'on soit en présence d'une phase continue visqueuse ou non.

Le modèle obtenu présente une précision de 6,8 % avec un écart maximum de 23 %.

Scheele et Meister (1968) ont établi une corrélation intermédiaire donnant le volume à l'équilibre des forces ( $V_{ge}$ ) en faisant intervenir les forces d'Archimède, de capillarité, de traînée, et d'inertie.

Ils ont obtenu la corrélation suivante :

$$V_{ge} = \frac{\Pi\sigma_{CD}d_o}{\Delta\rho g} + c_T \frac{\mu_C \dot{V}_D}{gd_{ge}\Delta\rho} \left( \frac{d_o}{d_{ge}} \right)^n - C_V \frac{\rho_D \dot{V}_D u_o}{\Delta\rho g} \quad (1.7)$$



Dans cette expression,  $d_{ge}$  est le diamètre de goutte équivalent en volume à l'équilibre des forces et  $u_o$  est la vitesse d'orifice ( $m.s^{-1}$ ).  $C_v$  est égal à 1 pour les orifices minces et à 4/3 pour les capillaires longs.

Les coefficients  $c_T$  et  $n$  sont deux paramètres à ajuster à partir des résultats expérimentaux.

Notons que le volume final de détachement de la goutte ( $V_g$ ) n'est pas le même que celui calculé lors de l'équilibre des forces ( $V_{ge}$ ). En effet, juste avant le détachement de la goutte, un col se forme dans la plupart des cas entre la goutte et la buse du fait de la présence des forces capillaires et de traînée. Le volume final de détachement de la goutte correspondra ainsi au volume de la goutte à l'équilibre ainsi qu'au volume de la partie du col emporté par la goutte. Ce col sera plus ou moins marqué selon les paramètres opératoires et dépendra notamment de la tension interfaciale ou encore de la viscosité des phases. La fraction emportée correspond au facteur de Harkins-Brown. Pour des valeurs de  $c_T$  de 20 et  $n$  de 1 obtenues expérimentalement dans des conditions où les phases continues étaient peu visqueuses et où la force de traînée était alors négligeable, l'expression précédente devient alors :

$$V_g = F_{HB} \left[ \frac{\Pi \sigma_{CD} d_o}{\Delta \rho g} + 20 \frac{\mu_c \dot{V}_D d_o}{\Delta \rho g d_g^2} - C_v \frac{\rho_D \dot{V}_D u_o}{\Delta \rho g} + 4,5 \left( \frac{\rho_D \sigma_{CD} d_o^2 \dot{V}_D^2}{(\Delta \rho g)^2} \right)^{1/3} \right] \quad (1.8)$$

La valeur de 4,5 a été obtenue expérimentalement.

La prédiction de leurs nombreux points expérimentaux a pu être réalisée à partir de cette corrélation qui présente une précision de 11% avec des écarts maximaux de 30%.

De Chazal et Ryan (1971) ont abouti à une expression similaire en considérant aussi la formation comme étant une succession de deux étapes :

$$V_g = \frac{\Pi \sigma d_o}{\Delta \rho g} \left[ F_{HB} + 0,824 \frac{\Delta \rho g u_o d_o}{\sigma_{CD} u_t} V_g^{1/3} - 0,428(1 + \chi) \frac{\rho_D u_o^2 d_o}{\sigma_{CD}} \right] \quad (1.9)$$

La vitesse terminale  $u_t$  de la goutte est calculée à partir de la corrélation de Hu et Kintner (1955).

Dans cette expression :

- $\chi = 0$  lorsqu'il n'y a pas de jet
- $\chi = 0,286 \sqrt{\Delta \rho g d_o^2 / 4 \sigma_{CD}}$  en régime de jet

Selon De Chazal et Ryan (1971), cette corrélation est précise à 6,3% près.

Le modèle de Kagan *et al.* (1973) prédit également correctement le volume d'une goutte lors de son détachement selon la relation :

$$V_g = \frac{\Pi\sigma_{CD}d_o}{\Delta\rho g} F_{HB} \left[ 1 + 2,39 \sqrt{\frac{\Delta\rho g d_o^2}{8\sigma_{CD}}} We^{*1/3} - 0,45 We^* \right] \quad (1.10)$$

$$\text{Avec } We^* = \frac{(\rho_C + \rho_D)u_0^2 d_o}{4\sigma_{CD}}$$

Ces trois derniers modèles (Scheele et Meister, 1968 ; De Chazal et Ryan, 1971; Kagan *et al.*, 1973) sont relativement semblables : ils sont tous les trois issus d'un modèle de formation de gouttes en deux étapes. Ils diffèrent toutefois dans l'expression de certaines forces. De plus, l'expression de Kagan *et al.* (1973) a le mérite d'être beaucoup plus simple que les deux autres.

### II.1.3. Régime de jet

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la prédiction du volume d'une goutte lors du régime de jet (Scheele et Meister, 1968; De Chazal et Ryan, 1971). Ce régime est caractérisé par des forces capillaires et de frottement peu marquées induisant la formation d'un jet car la goutte n'a pas le temps de se développer directement à la sortie de la buse. Dans notre étude, nous ne nous sommes pas intéressés à ce domaine et les corrélations établies dans ce cas ne seront, pour cette raison, pas détaillées dans cette partie.

## II.2. Mouillabilité

Les travaux présentés précédemment dans la formation de gouttes à un orifice ne tiennent pas compte de l'effet de la mouillabilité sur la taille des gouttes. Pourtant, la forme, l'épaisseur et le matériau de la buse ont une grande influence sur la mouillabilité des phases et donc sur l'importance des forces en présence, conduisant à des tailles de gouttes différentes.

Avant d'étudier en détail l'influence de la mouillabilité sur la formation de gouttes à un orifice, quelques rappels s'imposent.

Lorsqu'une goutte est déposée sur la surface d'un solide, elle s'étale et adopte une configuration d'équilibre (Béranger et Mazille, 2005). L'angle de contact, noté  $\theta$ , caractérise l'angle que forme la goutte avec la surface sur laquelle elle est posée. Expérimentalement, plusieurs techniques permettent de le mesurer. Des mesures statiques (dépôt de la goutte et déduction de l'angle) et dynamiques (tensiométriques et balance de Wilhemly) peuvent être utilisées.

La configuration d'équilibre dépend des tensions solide/vapeur ( $\sigma_{SV}$ ), liquide/vapeur ( $\sigma_{LV}$ ) et solide/liquide ( $\sigma_{SL}$ ), reliées par la relation de Young (Figure 1.4):

$$\sigma_{LV} \cos\theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (1.11)$$

Lors du dépôt de cette goutte, différents cas sont observables :

- le liquide s'étale spontanément et le mouillage est total,  $\theta = 0^\circ$
- le mouillage est qualifié de 'bon' :  $0 < \theta < 90^\circ$
- le mouillage est qualifié de 'mauvais' :  $90 < \theta < 180^\circ$
- le liquide ne s'étale pas, il n'y a pas de mouillage,  $\theta = 180^\circ$

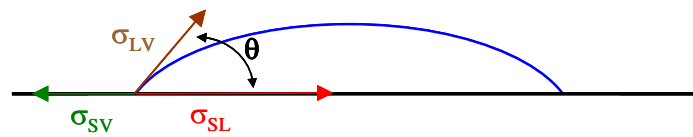


Figure 1.4 - Dépôt d'une goutte sur la surface d'un solide

Le mouillage est ainsi clairement une compétition entre la cohésion de la goutte ( $\sigma_{LV}$ ), l'attraction entre les atomes du liquide et ceux du solide, c'est-à-dire la cohésion ( $\sigma_{SL}$ ).

Les corrélations, de formation de gouttes à un orifice, préalablement citées (Rao *et al.*, 1966; Scheele et Meister, 1968; De Chazal *et al.*, 1971) sont toujours valables en présence de mouillage, mais il faudra bien souvent remplacer le diamètre interne de la buse par son diamètre externe (dans le cas de buses de faible épaisseur). De manière générale, les images de formation de gouttes obtenues expérimentalement nous aideront à déterminer le diamètre à prendre en considération dans les formules des forces en présence. De même, en fonction du régime de formation (quasi-statique, inertiel, jet), le diamètre devra être choisi de manière judicieuse.

Des auteurs ont également étudié l'impact de la forme et de l'épaisseur de la buse sur la mouillabilité des phases et donc sur la formation de gouttes. Chen *et al.* (2001) ont étudié la

forme de la buse sur la taille des gouttes en utilisant des buses en acier inoxydable. Ils ont montré que de manière générale les corrélations de Scheele et Meister (1968) et Kagan *et al.* (1973) ont tendance à sous-estimer la taille de la goutte, les problèmes de mouillabilité étant négligeables compte tenu de la très faible épaisseur de la paroi de la buse.

Eckstein et Vogelpohl (1998) ont également étudié l'influence de la taille de la buse et de son épaisseur sur la taille des gouttes, mais cette fois dans le cas d'une buse permettant de véhiculer les phases continue et dispersée en écoulement à co-courant, cas non étudié dans ce travail.

Enfin, Haynes *et al.* (1968) ainsi que Hozawa *et al.* (1981) ont étudié l'influence du matériau sur la formation de la goutte mais ne se sont intéressés qu'à l'utilisation de buses plates conduisant à des résultats souvent peu reproductibles.

### II.3. Formation de gouttes en présence d'un écoulement orthogonal extérieur

En présence d'écoulement orthogonal extérieur, les paramètres opératoires (débits des phases, viscosité et masse volumique de phases) ne sont plus les seuls à avoir une influence sur la formation de gouttes à un orifice. La vitesse de la phase continue ainsi que la vitesse de déformation angulaire provenant de l'écoulement extérieur interviennent également. Seule une publication mentionne la formation de gouttes à un orifice en présence de cisaillement. Umbanhowar *et al.* (2000) ont introduit la phase dispersée par l'intermédiaire d'un capillaire. La phase continue est déposée sur un disque tournant qui permet de cisailier la phase dispersée. Les gouttelettes obtenues par ce biais sont très petites et totalement monodisperses avec un coefficient de variation inférieur à 3%.

Après avoir étudié les forces intervenant lors de la formation de gouttes, décrivons maintenant les procédés d'émulsification permettant de conduire à la formation de ces gouttes dans l'industrie.

### III. EVOLUTION DES PROCÉDES D'ÉMULSIFICATION : DES PROCÉDES CLASSIQUES AUX MICROMELANGEURS

De nombreuses techniques d'émulsification sont employées actuellement aussi bien en procédé discontinu que continu. Même si les techniques traditionnelles sont encore très répandues, les industriels commencent à étudier l'éventualité d'utiliser la microtechnologie qui présente de multiples avantages en terme de coûts, de qualité et de sécurité.

#### III.1. Généralités

De manière générale, quatre étapes sont nécessaires à la réalisation d'une émulsion (Poux et Canselier, 2004) :

- *préparation des phases aqueuse et organique* : mise à la bonne température des fluides, ajout de l'agent émulsionnant.
- *mélange/dispersion* : cette étape consiste à répandre la phase dispersée dans la phase continue et à former une pré-émulsion (taille de gouttes obtenue : supérieure à 100  $\mu\text{m}$ ).
- *homogénéisation* : cette étape permet de réduire considérablement la taille des gouttes dans le but d'obtenir une émulsion possédant les caractéristiques souhaitées (taille des gouttes : quelques micromètres).
- *refroidissement* : ajout d'additifs durant cette étape assez longue de refroidissement.

Les outils permettant d'assurer l'étape de mélange sont communément appelés 'disperseurs' tandis que 'les homogénéiseurs' permettent de réaliser l'étape d'homogénéisation.

Dans le cas des procédés discontinus, des turbines Rushton, des turbines à pâles inclinées ou des hélices peuvent être utilisées comme outils de dispersion car ils permettent d'apporter d'une part un cisaillement convenable pour la réduction des gouttelettes et d'autre part une bonne recirculation, indispensable à l'obtention d'une émulsion monodisperse ; dans le cas des procédés continus, des mélangeurs statiques sont principalement utilisés. Ces mélangeurs statiques ont l'avantage de générer des cisaillements et des turbulences homogènes, conduisant à des émulsions relativement fines. Ils sont constitués d'un ensemble d'éléments positionnés bout à bout dans un tube : le fluide est ainsi divisé et recombinaé par chaque élément. A la sortie, le fluide est parfaitement mélangé. Actuellement, plusieurs types de

mélangeurs statiques sont présents dans l'industrie, les plus couramment rencontrés sont les mélangeurs Sulzer SMX, Kenics et Lightnin.

Parmi les homogénéiseurs, plusieurs technologies peuvent être utilisées telles que des procédés mécaniques et non-mécaniques (Schubert *et al.*, 2003). Les procédés mécaniques sont au nombre de quatre et comprennent les systèmes rotor-stator (parmi lesquels les moulins colloïdaux), les systèmes hautes-pressions, les ultrasons ainsi que les membranes ou microcanaux. Notons toutefois que dans le cas des micropores, les phases aqueuse et organique sont introduites directement sans pré-émulsification. Les procédés non-mécaniques comprennent la précipitation de la phase dispersée préalablement dispersée dans la phase continue et l'inversion de phase. La figure 1.5 permet de récapituler les technologies utilisées dans les procédés d'émulsification.

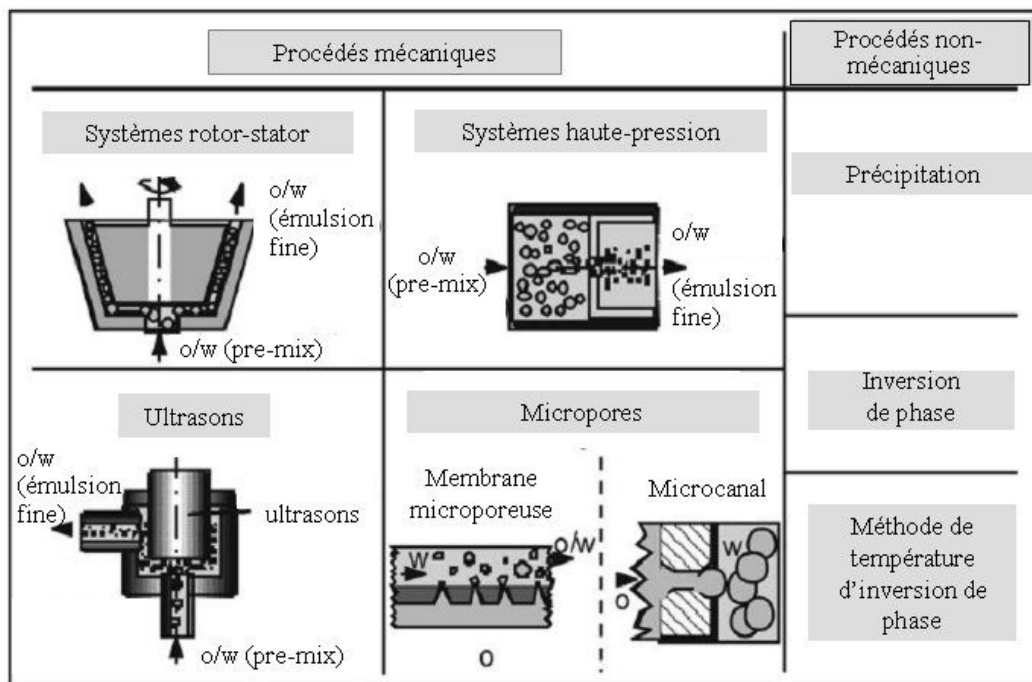


Figure 1.5 - Différents procédés d'émulsification (Schubert *et al.*, 2003)

Dans un procédé d'émulsification, les principaux types d'écoulement intervenant sont l'écoulement de cisaillement et l'écoulement hyperbolique (élongation). Le fractionnement d'une goutte donnée se produit si le nombre capillaire  $Ca$ , défini ci-dessous, est suffisamment grand :

$$Ca = \frac{\mu_C u_D}{\sigma_{CD}} \quad (1.12)$$

Dans cette expression,  $\mu_C$  est la viscosité de la phase continue (Pa.s),  $u_D$  la vitesse de la phase dispersée,  $\sigma_{CD}$  la tension interfaciale entre les phases aqueuse et organique ( $N.m^{-1}$ ).

Grace *et al.* (1982) ont ainsi montré qu'il existe un nombre capillaire critique ( $Ca_{crit}$ ) en dessous duquel la goutte ne pourra pas se diviser. Ce paramètre dépend du rapport des viscosités ( $R_v$ ) des phases en présence. En fait,  $R_v$  est le rapport de la viscosité de la phase dispersée sur celle de la phase continue. D'après la figure 1.6, l'émulsification sera facilitée lorsque la phase dispersée est moins visqueuse que la phase continue. De même, il sera préférable que les viscosités des phases ne soient pas trop éloignées.

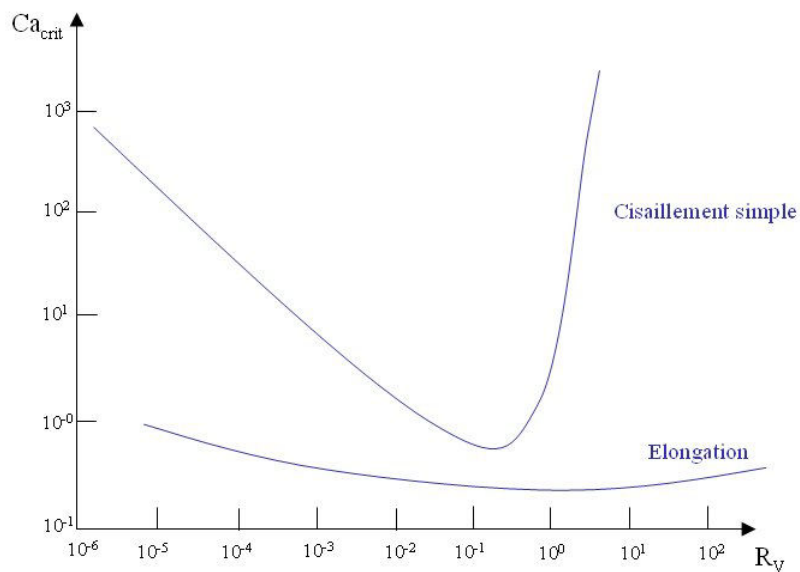


Figure 1.6 - Nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités

Selon la technologie d'émulsification employée, l'écoulement de cisaillement ou d'élongation sera prédominant. Ces dispositifs conduisent ainsi à l'obtention d'émulsions de qualité variable en terme de taille de gouttes et de distribution granulométrique car les écoulements (laminaire/turbulent) ainsi que les rapports des forces sont totalement dépendants du mode de fonctionnement de ces technologies. La taille finale des gouttes dépendra également de la rapidité des molécules de tensioactif à migrer à l'interface liquide-liquide. Le temps de migration de ces molécules n'a encore jamais pu faire l'objet d'étude.

Les forces de cisaillement en régime laminaire, et le cisaillement et les forces d'inertie en régime turbulent sont dominants dans les systèmes rotor-stators (Karbstein, 1994; Stang, 1998). Dans les systèmes à haute pression, l'efficacité de rupture de gouttes dépend largement de la géométrie de la vanne d'homogénéisation. En fonction des forces d'élongation en

régime laminaire ou de la turbulence, l'écoulement peut alors provoquer la déformation puis la rupture des gouttelettes. Dans le cas des ultrasons, la cavitation est l'effet principal qui mène à la rupture (Behrend et Schubert, 2001).

De manière générale, cette rupture dépendra étroitement de la viscosité et de la densité des phases ainsi que de la tension interfaciale (Walstra, 1993). De même, la puissance volumique dissipée apportée ainsi que le temps de séjour sont des paramètres clés qui influencent grandement la taille des gouttes et la qualité finale de l'émulsion.

Dans le cas d'un procédé continu, l'énergie volumique dissipée peut être reliée à la puissance volumique dissipée ( $P_v$ ) et au temps de mélange ( $t_{mel}$ ) selon l'expression :

$$d_{32} \propto P_v^{-b1} t_{mel}^{-b2} \approx (P_v t_{mel})^{-b} \propto E_v^{-b} \quad (1.13)$$

Dans cette expression,  $b$  est un paramètre sans dimension et  $d_{32}$  est le diamètre de Sauter défini selon la relation :

$$d_{32} = \frac{\sum f_i d_i^3}{\sum f_i d_i^2} \quad (1.14)$$

Même si cette expression a été établie dans le cas des procédés continus, elle est toutefois considérée comme une approximation convenable pour les dispositifs rotor-stators et les homogénéiseurs ultrasons (Karbstein, 1994 ; Behrend, 2002).

La valeur de l'exposant donne des informations sur le mécanisme de rupture de gouttes :

- $b = 0,35$  : présence de forces inertielles turbulentes
- $b = 1$  : présence d'écoulement élongationnel ou de cisaillement simple
- $b > 1$  : dans le cas de l'émulsification en membrane

L'énergie volumique dissipée ( $E_v$ ) est un paramètre crucial permettant de comparer l'efficacité des différents procédés d'émulsification. La figure 1.7 montre la comparaison des résultats typiques obtenus avec ces différents procédés.

Dans le cas présent, l'émulsification par membranes semble donner les meilleurs résultats car des gouttes de petites tailles sont générées à de faibles énergies.



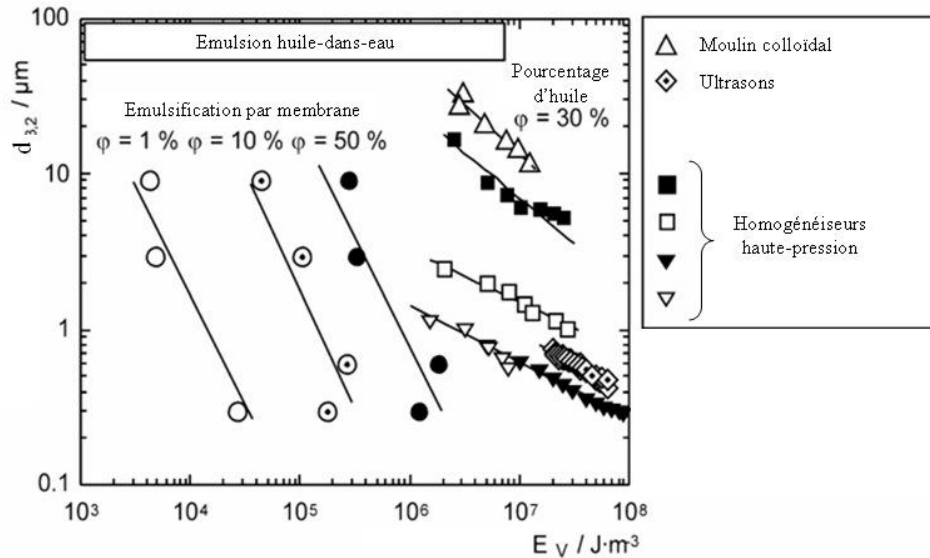


Figure 1.7 - Comparaison de l'efficacité des procédés d'émulsification (viscosité de la phase dispersée : 60 mPa.s) (Schubert et al., 2003)

Les résultats obtenus avec les mélangeurs statiques ne sont pas représentés sur ce graphe. Gingras *et al.* (2007), dans le cadre d'une étude sur la formation de bitumes par mélangeurs statiques, ont obtenu un exposant  $b$  de 0,64.

Ces dernières années, les micromélangeurs, de nouveaux procédés d'émulsification fonctionnant en continu ont vu le jour. Même si leurs applications industrielles restent encore limitées, le domaine de l'émulsification en micromélangeur a connu un grand essor, conduisant à une évolution exponentielle du nombre d'articles sur ce sujet. Ils représentent aujourd'hui un procédé d'émulsification innovant et particulièrement prometteur.

### III.2. Généralités sur les micromélangeurs

Depuis ces dix dernières années, des micromélangeurs, des structures tridimensionnelles ayant pour dimension caractéristique un millimètre voire une dizaine ou une centaine de micromètres, ont été développés pour mélanger des fluides immiscibles (liquide/liquide ou gaz/liquide) et produire des émulsions, mais on les retrouve également dans d'autres applications telles que le mélange de fluides miscibles. Ces micromélangeurs sont présents dans de nombreux domaines et ont fait l'objet de multiples études. De manière générale, ils peuvent être présents lors de réactions en phase liquide (réactions catalytiques et non-catalytiques), gaz-liquide (réactions halogénées, nitrations, hydrogénation catalytique),

photochimiques ou électrochimiques mais aussi en phase gazeuse (oxydation, hydrogénation) (Jähnisch *et al.*, 2004). Du fait de leur faible volume, le mélange de fluides au sein de ces micromélangeurs est très rapide ce qui est profitable dans le cas de réactions chimiques rapides (Hinsmann *et al.*, 2001). Les micromélangeurs peuvent également être utilisés comme capteurs, dans le cas par exemple de la détection de l'ammoniac en solutions aqueuses (Veenstra *et al.*, 1999). Enfin, dans le domaine de la biologie, l'infection très rapide d'une cellule par un virus est maintenant réalisable (Walker *et al.*, 2004).

Quelques travaux reprennent les avantages et les inconvénients des dispositifs microstructurés (Ehrfeld *et al.*, 2000; Jensen, 2001 ; Hessel *et al.*, 2003a ; Jähnisch *et al.*, 2004 ; Bayer *et al.*, 2005).

Leurs principaux avantages sont liés à l'augmentation du rapport surface/volume, par rapport aux procédés actuels, le faisant ainsi passer de  $10^2$ - $10^3$   $m^2/m^3$  à  $10^4$ - $5 \times 10^4$   $m^2/m^3$  dans le cas des micromélangeurs. Le coefficient de transfert de chaleur étant inversement proportionnel au diamètre du canal, les transferts de chaleur sont alors grandement facilités du fait de l'importante surface spécifique, ce qui est idéal pour des réactions nécessitant un chauffage ou un refroidissement. De plus, du fait de leur faible taille, les micromélangeurs peuvent également être utilisés pour des réactions où les temps de diffusion doivent être faibles. Les avantages des micromélangeurs, liés à cette particularité, sont nombreux : diminution des coûts, augmentation de la qualité et de la sécurité.

La diminution des coûts peut avoir plusieurs explications : augmentation de la sélectivité, du taux de conversion et donc du rendement. Ainsi moins de réactifs et de solvants, souvent toxiques pour l'environnement, sont utilisés par rapport aux réacteurs traditionnels, ce qui limite également le transport. De plus, les coûts sont réduits : une utilisation moins importante de main d'œuvre est nécessaire et un gain de temps non négligeable est obtenu, du fait du passage du procédé discontinu au continu.

De plus, les conditions opératoires telles que la température, la pression, et les débits sont facilement contrôlés dans le cas de réactions ayant lieu dans des micromélangeurs. La qualité et la sélectivité des produits obtenus avec ce type de procédé sont ainsi beaucoup plus importantes que celles obtenues traditionnellement. Par exemple, que ce soit en écoulement liquide-liquide ou gaz-liquide, la génération des gouttelettes ou des bulles est parfaitement contrôlée grâce à des orifices et à des canaux de tailles connues.

L'un des nombreux intérêts de ces nouveaux procédés est le gain de place. Pour assurer une production identique à celle obtenue en réacteur semi-batch ou batch, le concept du 'numbering-up' est étudié et de plus en plus développé (Bayer *et al.*, 2005). Cela consiste à mettre en parallèle des éléments microfluidiques, strictement identiques, approvisionnés par une même alimentation. Toutefois, des problèmes de maldistribution, faisant actuellement l'objet de travaux de recherche, peuvent apparaître. Les usines produisant uniquement à l'aide de cette microtechnologie seront ainsi à terme de taille réduite (volume des réacteurs plus faible, stockage de réactifs moins important) (Figure 1.8).

Enfin, un des avantages majeurs est l'augmentation de la sécurité. Les emballements thermiques lors de réaction exothermique dans ce type de micromélangeur sont limités du fait des bons transferts thermiques qui y sont obtenus. Ainsi le danger des réactions exothermiques ou explosives est diminué de manière très importante (Veser *et al.*, 2001). De plus, une grande sécurité est obtenue en présence de produits toxiques ou de hautes pressions (Ehrfeld *et al.*, 2000).

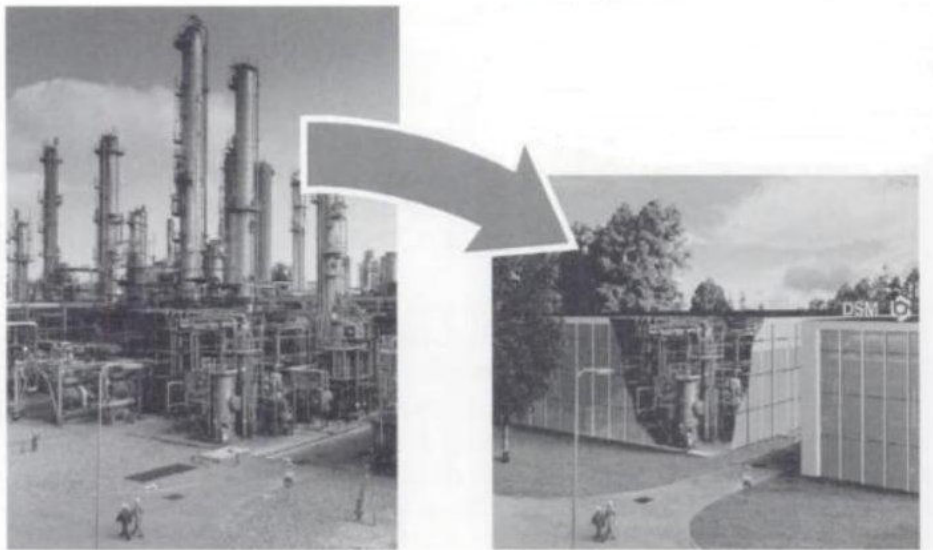


Figure 1.8 - Evolution des usines due à l'apparition de la microtechnologie (à gauche: usines actuelles, à droite: usines utilisant la microtechnologie)

L'augmentation du rapport surface/volume ne présente malheureusement pas que des avantages. Dans ce monde miniaturisé, la perte de charge peut atteindre des valeurs très importantes ce qui engendre des limitations, malgré l'utilisation de dispositifs microfluidiques permettant de véhiculer les fluides à travers ces micromélangeurs (pompes, vannes, actionneurs).

Le nettoyage de tels dispositifs est également un problème important. Comment nettoyer efficacement des canaux encrassés de quelques micromètres de largeur ?

Jusqu'à présent et du fait notamment de ces inconvénients, les micromélangeurs ont malheureusement peu été utilisés dans l'industrie. Les raisons principales sont bien souvent liées à la frilosité des industriels à convertir entièrement leur procédé souvent discontinu en continu, avec tous les changements que cela implique. De plus, certains ne sont pas convaincus des bienfaits de la microtechnologie et considèrent rédhibitoires les problèmes liés à l'encrassement des microcanaux. De plus, le coût énergétique est encore actuellement élevé et la maîtrise de ces microprocédés est encore loin d'être parfaite.

Malgré les résistances de certains industriels à utiliser cette microtechnologie, certains se sont lancés dans cette grande aventure (Bayer *et al.*, 2005). La société Merck fut la première à utiliser des réacteurs microstructurés (micromélangeurs avec des structures interdigitales) et augmenta ainsi son rendement de 25% dans le cas d'une réaction organométallique (Krummradt *et al.*, 2000). Depuis 1998, une de leur usine produit ainsi de cette manière en utilisant cinq micromélangeurs, remplaçant leur réacteur agité conventionnel. D'autres sociétés telles que Axiva, Siemens (Bayer, 2000), Clariant, BASF utilisent, à l'échelle pilote, la microtechnologie.

### III.3. Les différents types de micromélangeurs

La présentation de la fabrication des micromélangeurs n'est pas le but de notre étude. Un rapide rappel, non exhaustif, des principales techniques sera toutefois présenté ici afin d'apporter une connaissance générale sur les technologies susceptibles d'intervenir.

#### III.3.1. Fabrication des micromélangeurs

Selon le matériau du micromélangeur (silicium, verre, céramique, acier inoxydable, ou bien encore polymère), la taille et la forme des microcanaux ainsi que la rugosité de surface admissible, différentes technologies seront préférablement choisies (Ehrfeld *et al.*, 2000; Ehrfeld *et al.*, 2001; Gavriilidis *et al.*, 2002).

La photolithographie puis la gravure est une technologie très couramment utilisée dans le cas du silicium. Durant la première étape, la forme d'un masque ou de son négatif est reproduit

sur le substrat. Ensuite, des gravures humide (la plus répandue) et sèche peuvent être utilisées. La gravure humide consiste à soumettre un objet, dont certaines parties ont été protégées par le masque, à une attaque chimique en phase liquide. La gravure sèche est l'attaque d'un substrat par une espèce ionique contenue dans une phase gazeuse ou un plasma. Cette technique de fabrication de micromélangers n'est pas uniquement applicable au cas du silicium mais également valable pour le verre et les métaux.

Les micromélangers en acier inoxydable peuvent être fabriqués selon plusieurs techniques : les technologies LIGA (lithographie, dépôt électrolytique puis moulage), EDM (Electro discharge machining, permettant de structurer les matériaux électriquement conducteurs) ainsi que l'usinage au laser.

Enfin, les micromélangers en matière plastique, beaucoup utilisés ces dernières années du fait de leur faible coût, de leur transparence et de leur biocompatibilité, sont également fabriqués selon la technologie LIGA. L'étape de moulage sera différente selon le matériau utilisé : le moulage sera principalement utilisé pour du PDMS, le matriçage pour le PMMA et la micro-injection pour les autres polymères. La technologie du matriçage conduit à l'élaboration de micromélangers à partir d'un moule qui appuie sur un matériau chauffé déformable. Lors de la micro-injection, le plastique chauffé est injecté à l'état liquide dans un moule.

### III.3.2. Différents types de micromélangers

Actuellement, deux types de micromélangers, passifs et actifs, sont présents dans l'industrie (Nguyen *et al.*, 2005). Les micromélangers passifs ne requièrent pas d'énergie externe, le processus de mise en contact des fluides ayant lieu par diffusion ou par advection chaotique. Ils peuvent être caractérisés par l'arrangement des phases mélangées. On retrouvera des micromélangers basés sur la lamination parallèle, la lamination en série, l'injection, l'advection chaotique ou bien la collision de jets.

Ces trois premiers types sont les plus utilisés dans la littérature et seront donc décrits plus en détail ici (Nguyen *et al.*, 2005) :

- *La lamination parallèle* : elle permet de diviser les deux flux d'entrée en  $x$  flux, qui vont se recombiner deux à deux et former ensuite un seul flux de sortie. Le but est d'obtenir à la sortie du mélangeur des arrangements alternatifs de très faibles épaisseurs pour produire un mélange basé sur une diffusion rapide. Les jonctions en T sont l'exemple le plus simple de

micromélangeurs fonctionnant en lamination parallèle (Nisisako *et al.*, 2002, Garstecki *et al.*, 2006; Xu *et al.*, 2006). On retrouve également des micromélangeurs avec des jonctions en Y (Hinsmann *et al.*, 2001; Yi et Bau, 2003, Wu *et al.*, 2004) ou fonctionnant en flow-focusing (Anna *et al.*, 2003; Dreyfus *et al.*, 2003).

- *La lamination en série (ou micromélangeurs ‘Split-and-Recombine’)* : le principe de ce type de micromélangeur est similaire à celui de la lamination parallèle. Il consiste en une répétition d’une séquence identique. Cette séquence est constituée de la division d’un flux central en deux flux secondaires qui vont par la suite se recombinaison pour ne former qu’un seul flux principal (Schwesinger *et al.*, 1996 ; Gray *et al.*, 1999). Il s’agit de mélangeurs statiques à l’échelle microscopique.

- *L’injection* : Contrairement aux types précédents, seul un des deux flux d’entrée est divisé en plusieurs flux. Ces différents flux sont ensuite injectés dans le second flux, provoquant ainsi le mélange (Voldman *et al.*, 2000).

Afin de mieux comprendre le principe de fonctionnement de ces micromélangeurs, la figure 1.9 représente ces trois cas particuliers.

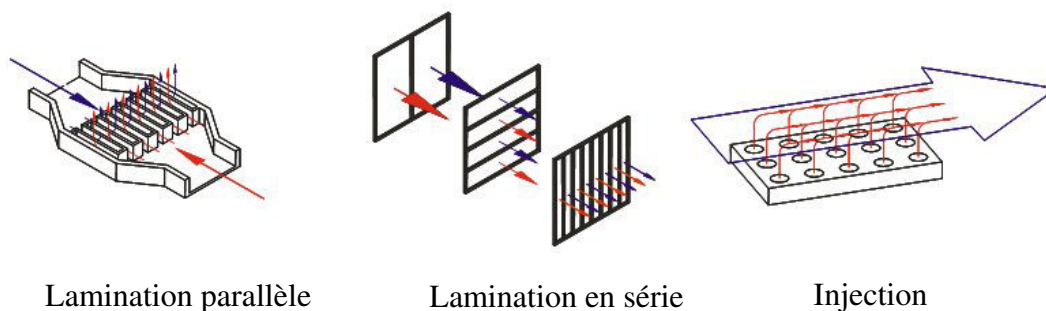


Figure 1.9 - Différents types de micromélangeur (source : IMM)

Les micromélangeurs actifs utilisent la turbulence générée par un champ externe pour engendrer le mélange (Nguyen *et al.*, 2005). Cette turbulence peut provenir de champ externe tels que la pression, la température, l’électrohydrodynamique, la diélectrophorèse, l’électrocinétique, la magnétohydrodynamique ou l’acoustique. Toutefois, ces micromélangeurs présentent de nombreux inconvénients tels que la complexité de fabrication ainsi que leur coût. Au contraire, les micromélangeurs passifs présentent de nombreux avantages comme la reproductibilité des résultats et leur robustesse. Ils sont aussi beaucoup plus utilisés.

La forme des canaux des micromélangeurs ainsi que leur dimension interne influencent directement l'hydrodynamique dans les microcanaux et donc le temps de mélange. Ainsi, dans le cas des micromélangeurs passifs, le type de micromélangeur devra être choisi en fonction des propriétés recherchées.

#### III.4. Utilisation de micromélangeurs en émulsification

Dans le cas particulier de l'émulsification, il est très difficile d'obtenir des gouttelettes monodisperses avec des procédés classiques. De plus, ces procédés font appel à la turbulence pour provoquer la formation de gouttelettes, ce qui induit une distribution très large des gouttelettes et une surconsommation de tensioactifs. Les micromélangeurs représentent alors une alternative particulièrement prometteuse due à des conditions de régimes en écoulement bien souvent laminaire et à des mécanismes de rupture de gouttelettes mieux contrôlés. La distribution granulométrique ainsi obtenue est étroite, conduisant à des émulsions très stables dans le temps car peu soumises aux phénomènes physicochimiques de déstabilisation des émulsions.

De plus, dans de tels micromélangeurs, les forces prédominantes ne sont plus les mêmes que celles qui interviennent majoritairement dans les procédés actuels (Tabeling, 2003). Par exemple, les forces d'inertie et de gravité sont négligeables par rapport aux forces visqueuse et interfaciale. Les nombres adimensionnels gouvernant l'hydrodynamique ne sont alors plus les nombres de Reynolds et de Bond mais plutôt les nombres Capillaire et de Weber. Le nombre capillaire compare les forces visqueuses aux forces capillaires alors que le nombre de Weber donne des informations quant à l'importance des effets inertiels et de la tension superficielle.

Dans les travaux de microfluidique, ce nombre capillaire est bien souvent inférieur à l'unité et compris entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$  indiquant la prédominance quasi systématique des forces capillaires sur les forces visqueuses.

L'hydrodynamique dans de tels micromélangeurs est toutefois relativement complexe et dans certains cas particuliers, l'écoulement n'y est plus laminaire mais turbulent, comme c'est par exemple le cas, pour les têtes d'imprimante à jet d'encre. En effet, l'augmentation des débits ainsi que certaines structures de micromélangeurs (advection ou rugosité) conduisent à ce

type d'écoulement. Les gouttelettes formées ne sont ainsi plus de tailles aussi uniformes que dans le cas laminaire et sont également plus petites.

Depuis ces dernières années, de nombreux micromélangeurs ont été développés en vue d'induire un mélange efficace de fluides miscibles ou immiscibles. Différentes études d'émulsification ont vu le jour dans ces dispositifs microstructurés, classés comme nous l'avons vu précédemment, par leur structure:

- avec *lamination parallèle* possédant des jonctions en Y (Kawai *et al.*, 2002, Löb *et al.*, 2006 ; Löb *et al.*, 2007), en T (Nisisako *et al.*, 2002, Garstecki *et al.*, 2006; Guillot *et al.*, 2005 ; Xu *et al.*, 2006), en flow-focusing (Anna *et al.*, 2003; Dreyfus *et al.*, 2003, Tan *et al.*, 2006) ou des structures interdigitales (Haverkamp *et al.*, 1999 ; Pennemann *et al.*, 2004). Hardt *et al.* (2001) ont d'ailleurs réalisé la simulation de formations de gouttes en dispositifs interdigitaux par CFD.
- avec *lamination en série* (Mae *et al.*, 2004; Löb *et al.*, 2007)
- avec *injection*

On dissociera ici les émulsions simples et les émulsions multiples. Dans le cas des émulsions simples, différentes études ont permis de montrer que la taille des gouttelettes ainsi que leur distribution peuvent être influencées aussi bien par la structure des micromélangeurs que par les paramètres de procédé (débits par exemple). De même, l'énergie volumique dissipée par ces micromélangeurs est plus faible que celle des procédés plus conventionnels.

Nisisako *et al.* (2002) ont obtenu, en utilisant un micromélangeur avec une jonction en T, une diminution de la taille de gouttelettes en augmentant le débit de phase aqueuse et en gardant constant le débit total. De même, cette taille augmente avec le débit de phase dispersée en gardant constant le débit total. Kawai *et al.* (2002) ont étudié l'influence des micromélangeurs en Y sur le diamètre des gouttelettes et ont montré que cette taille augmente avec une diminution de l'angle. De même, grâce à ce dispositif en Y, des gouttelettes avec un coefficient de variation de 10% sont obtenues contrairement aux procédés traditionnels où cette valeur était de 36%. Löb *et al.* (2006) ont généré des émulsions dans des micromélangeurs avec lamination parallèle et ont montré que la taille et la distribution granulométrique des gouttelettes dépendait fortement du nombre de canaux d'entrée ainsi que de la forme et de la taille de la chambre de récupération des gouttelettes après leur formation. Enfin, Bayer *et al.* (2000) ont réalisé une étude comparative des résultats obtenus en procédé batch et en utilisant des micromélangeurs. Ils ont montré que l'énergie volumique dissipée



avec ces derniers dispositifs était beaucoup moins importante que celle des procédés plus traditionnels, la faisant passer de  $1 \times 10^5 / 1 \times 10^7$  à  $1 \times 10^4 / 1 \times 10^5 \text{ J.m}^3$ .

Les émulsions multiples (Figure 1.10) contiennent une structure plus complexe et sont thermodynamiquement plus instables que les émulsions dites 'simples'. Les instabilités rencontrées sont de deux types : coalescence des gouttelettes internes avec la phase continue et coalescence des gouttelettes internes entre elles (Ficheux *et al.*, 1998). On les retrouve dans les domaines agroalimentaire (produits à basse calorie), pharmaceutique (encapsulation) ainsi que dans d'autres domaines à forte valeur ajoutée. Les émulsions multiples sont produites selon deux étapes en utilisant deux tensioactifs différents (hydrophile et hydrophobe) : la première consiste à générer l'émulsion E/H ou H/E, et est appelée 'émulsion primaire' et la seconde à obtenir l'émulsion multiple. Les méthodes conventionnelles d'émulsification conduisent à la formation de gouttelettes polydisperses et souvent de grande taille. Les émulsions ainsi produites sont instables dans le temps d'où l'intérêt d'utiliser la microtechnologie qui conduit à des gouttelettes beaucoup plus monodisperses.

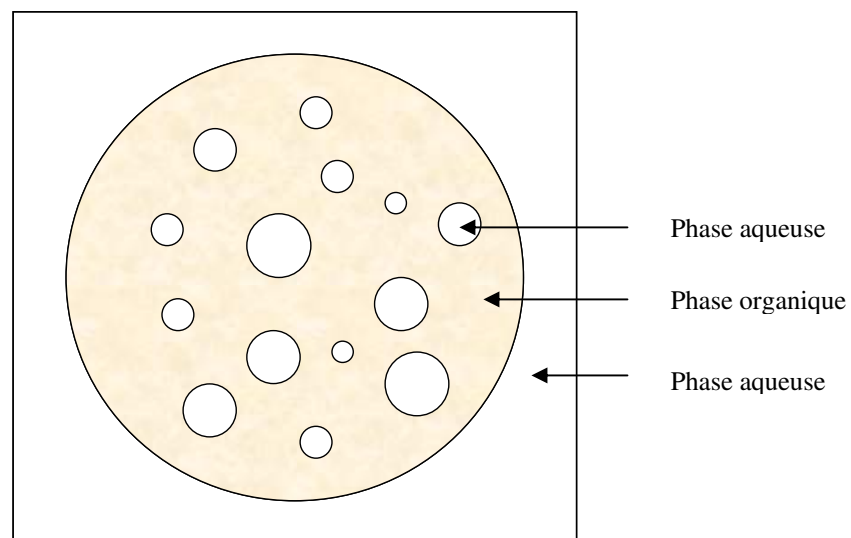


Figure 1.10 - Exemple d'émulsion multiple E/H/E

Dans la littérature, la préparation d'émulsions multiples a lieu dans des micromélangeurs de différentes géométries. L'émulsion primaire est alors générée dans des conditions de hauts cisaillements dans le but d'obtenir des gouttelettes de très faible taille tandis que l'émulsion multiple est obtenue sous des conditions de cisaillement moindre pour éviter la rupture des gouttes de l'émulsion primaire. Ces dispositifs microstructurés peuvent être à membranes

(Sugiura *et al.*, 2004, Van der Graaf *et al.*, 2005), avec deux jonctions consécutives en T (Yi *et al.*, 2003; Okushima *et al.*, 2004) ou en écoulement à co-courant (Utada *et al.*, 2005).

Ces nombreuses études ont permis de comprendre l'influence du rapport des débits, de la viscosité et des masses volumiques des phases sur les propriétés des émulsions multiples dans de tels dispositifs.

Même si l'intérêt de l'utilisation de ces micromélangeurs pour la production d'émulsions (simples ou multiples) a été démontré par ces différentes études, ces dispositifs, bien souvent en acier inoxydable, constituent des boîtes noires et la compréhension des mécanismes de formation de gouttes reste encore actuellement très limitée. En effet, les montages expérimentaux possèdent souvent des thermocouples ainsi que des capteurs de pression pour déterminer la perte de charge dans ces dispositifs, mais seules la taille et la distribution des gouttelettes en fonction de l'énergie volumique dissipée peuvent en être déduites.

#### **IV. FORMATION DE GOUTTELETTES EN MICROMELANGEURS**

Dans le but de comprendre comment se forment les gouttelettes, de nombreuses études ont été réalisées dans des dispositifs transparents. De manière générale, le but est de comprendre l'hydrodynamique dans ces dispositifs ainsi que l'influence des paramètres physicochimiques (température, viscosité des fluides, ...) et géométriques (taille et forme des canaux) sur la taille des gouttelettes, en enregistrant par caméra rapide des images puis en les analysant. Ces différentes études permettent d'améliorer la compréhension du processus de formation de gouttelettes. A terme, ces études, plus fondamentales, doivent notamment permettre aux industriels de mieux cibler l'action du tensioactif dans le but d'en utiliser une quantité moins importante et de faire ainsi des économies.

##### **IV.1. Ecoulement monophasique**

La formation des gouttelettes dans les micromélangeurs est liée, entre autres, à un effet combiné de deux phénomènes physiques liés à l'écoulement de cisaillement et l'écoulement d'élongation. Ces deux phénomènes intervenant simultanément, il est malheureusement très difficile de pouvoir quantifier l'action du cisaillement sur la formation des gouttelettes.

Ce cisaillement peut toutefois être estimé expérimentalement à partir de la corrélation de Metzner-Otto (Metzner et Otto, 1957), établie dans le domaine macroscopique. Ces deux scientifiques ont établi une méthode permettant de calculer la vitesse de cisaillement effective obtenue en cuve agitée, qui fut par la suite beaucoup utilisée (Metzner *et al.*, 1961 ; Carreau *et al.*, 1993 ; Doraiswamy *et al.*, 1994; Anne-Archard *et al.*, 2006), malgré quelques critiques concernant sa validité (Shekhar *et al.*, 2003).

Selon Metzner et Otto (1957), dans les cuves agitées, le mouvement du fluide peut être représenté par une vitesse de cisaillement effective, reliée à la vitesse de rotation de l'agitateur selon la relation :

$$\dot{\gamma} = K_s N \quad (1.15)$$

Dans cette expression,  $\dot{\gamma}$  est la vitesse de cisaillement effective ( $s^{-1}$ ),  $K_s$  un paramètre dépendant uniquement du type d'agitateur ainsi que de la configuration de la cuve d'agitation ( $tr^{-1}$ ), et  $N$  la vitesse de rotation de l'agitateur ( $tr.s^{-1}$ ).  $K_s$  est appelé constante de Metzner-Otto. Cette relation n'est en principe valable qu'en régime laminaire.

Pour déterminer la vitesse de cisaillement effective ( $\dot{\gamma}$ ), plusieurs étapes successives sont nécessaires.

- A partir de mesures de couples et de vitesses d'agitation, les nombres de puissance ( $N_p$ ) peuvent être calculés pour un fluide newtonien, en vue d'obtenir la courbe  $N_p$  vs  $Re$ .
- Les mêmes expériences doivent ensuite être réalisées avec un fluide non-newtonien de rhéologie connue, ce qui permet d'obtenir pour une vitesse de rotation donnée ( $N$ ), le nombre de puissance  $N_p$ . La déduction du nombre de Reynolds correspondant, nommé 'nombre de Reynolds effectif', est alors possible en utilisant la courbe  $N_p$  vs  $Re$ , précédemment tracée. La viscosité effective ( $\mu_{ef}$ ), ou de procédé, peut alors être calculée à partir de l'expression du nombre de Reynolds effectif :

$$Re_{ef} = \frac{\rho N D_a^2}{\mu_{ef}} \quad (1.16)$$

Dans cette expression,  $Re_{ef}$  est le nombre de Reynolds effectif,  $\rho$  la masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )  $N$  la vitesse de rotation de l'agitateur ( $tr.s^{-1}$ ),  $D_a$  le diamètre de la cuve (m) et  $\mu_{ef}$  la viscosité effective (Pa.s).

- Cette viscosité effective est alors reliée à une vitesse de cisaillement effective en utilisant la courbe de rhéologie du fluide non-newtonien. Cette procédure est ensuite répétée pour

différentes vitesses d'agitation ( $N$ ) en vue d'établir la courbe  $\dot{\gamma}$  vs  $N$  et de calculer la pente de la droite obtenue ( $K_s$ ).

Plusieurs études ont permis d'établir des valeurs du paramètre  $K_s$  rencontrées couramment dans l'industrie, généralement de l'ordre de 10 à 50  $\text{tr}^{-1}$  (11,5 pour les turbines à 6 pales droites, 20 dans le cas des rubans hélicoïdaux et entre 10 et 50 pour les mélangeurs statiques) (Brito de la Fuente, 1993; Coulson et Richardson, 1993; Arzate-Lopez, 1999).

Dans le cas particulier des micromélangeurs,  $K_s$  est déterminé en suivant cette même démarche, en remplaçant toutefois la vitesse de rotation par le rapport du débit sur le volume. Cette méthode peut également nous donner un ordre de grandeur des vitesses de cisaillement obtenues dans ces dispositifs microstructurés.

## IV.2. Hydrodynamique en microcanaux

A cause de la faible taille des canaux des micromélangeurs, les frottements à la paroi dans de tels dispositifs sont beaucoup plus importants qu'en conduite macroscopique. De ce fait, les pertes de charge sont très grandes. Il est primordial de pouvoir estimer ces pertes de charge afin de dimensionner les pompes et les vannes à utiliser pour véhiculer les fluides à l'intérieur de ces dispositifs.

Il est alors nécessaire de savoir si les lois de Navier-Stokes applicables en macroconduites sont toujours applicables dans les micromélangeurs et si l'hydrodynamique est transposable à de tels dispositifs. De même, la transition laminaire-turbulent (aux alentours d'un nombre de Reynolds de 2100 en écoulement macroscopique) sera-t-elle la même dans le domaine microscopique ?

### IV.2.1. Pertes de charge

Avant de détailler les diverses études faisant l'objet de pertes de charge en microcanaux, il est intéressant de faire quelques rappels quant aux pertes de charge en macroconduites.

Le facteur de frottement ( $f/2$ ) et le nombre de Reynolds ( $Re$ ) peuvent être définis de la manière suivante :

$$\frac{f}{2} = \frac{\tau_p}{\rho u_m^2} = \frac{d_H \Delta P_f}{4\rho u_m^2 \Delta z} \quad \text{et} \quad Re = \frac{\rho u_m d_H}{\mu} \quad (1.17)$$

Dans cette expression,  $\tau_p$  est la contrainte tangentielle visqueuse à la paroi,  $\rho$  la masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $u_m$  la vitesse moyenne du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $d_H$  le diamètre hydraulique de la conduite (m) et  $\Delta P_f$  la perte de charge au sein de la conduite (Pa).

Différentes relations relient ce facteur de frottement au nombre de Reynolds telles que les corrélations de Hagen-Poiseuille (en régime laminaire), de Blasius et de Nikuradse (en régime turbulent lisse), Colebrook (en régime intermédiaire) et Nikuradse (en régime hydrauliquement rugueux). Ces relations ont été établies initialement pour des domaines de validité de Reynolds différents (allant de moins de 2100 pour la relation de Hagen-Poiseuille à  $3.10^6$  dans le cas de Nikuradse). En régime laminaire, la relation de Hagen-Poiseuille s'écrit :

$$\frac{f}{2} = \frac{C_f}{\text{Re}} \quad (1.18)$$

Dans cette expression,  $C_f$  est le coefficient de frottement et dépend de la géométrie de la conduite. Il vaudra 8 pour une conduite cylindrique, 7,1 pour une section carrée, 6,66 pour une section rectangulaire et 12 entre des plans parallèles (Midoux, 1993).

De nombreuses études concernent les pertes de charge en écoulement microscopique en régime laminaire. Les différents auteurs ont montré que les corrélations obtenues en écoulement macroscopique étaient en général applicables en microfluidique pour des tailles de canaux suffisamment grandes (supérieures à quelques dizaines de micromètres) (Judy *et al.*, 2002, Park *et al.*, 2003, Lelea *et al.*, 2004). D'autres auteurs ont trouvé que la relation de Hagen-Poiseuille reste valable même si le coefficient de frottement  $C_f$  est alors légèrement dépendant du nombre de Reynolds (ce qui n'est pas le cas dans la relation de Hagen-Poiseuille) (Mala et Li, 1999). Enfin, d'autres ont obtenu des résultats assez différents de cette prédiction. Les écarts observés avec la théorie peuvent s'expliquer de différentes manières. Ils peuvent être attribués aux effets d'entrée, aux pertes de charge par singularité ou à la rugosité des microcanaux.

Toutes ces études ont eu lieu dans des conduites cylindriques, rectangulaires, triangulaires ou trapézoïdales, ces deux dernières configurations étant peu, voire pas, utilisées en écoulement macroscopique. Du fait des propriétés particulières du silicium, des gravures de canaux en forme de triangles ou de trapèzes sont en effet réalisables.

Peng et Peterson (1996) et Jiang *et al.* (2001) ont étudié les pertes de charge dans des micromélangeurs plus complexes possédant plusieurs canaux. La relation de Hagen-Poiseuille n'est alors plus applicable. Ils ont en effet obtenu, en régime laminaire, des relations de la forme :

$$\frac{f}{2} = \frac{C_f}{Re^c} \quad (1.19)$$

où  $c$  varie de 1,48 (Jiang *et al.*, 2001) à 1,98 (Peng et Peterson, 1996).

L'exposant  $c$  provient, selon eux, de l'influence des effets de singularité et de rugosité.

En écoulement turbulent, différents auteurs ont cherché à mesurer les pertes de charge en microcanaux (Mala et Li, 1999; Pfund *et al.*, 2000; Gao *et al.*, 2002 ; Hsieh *et al.*, 2004). De manière générale, ils trouvent une bonne adéquation entre leurs résultats expérimentaux et la théorie en présence de canaux circulaires (Mala et Li, 1999). Dans le cas de canaux rectangulaires, les résultats sont souvent plus éloignés des prédictions (Pfund *et al.*, 2000; Hsieh *et al.*, 2004).

#### IV.2.2. Transition laminaire-turbulent

Les valeurs de transition du régime laminaire au régime turbulent sont très largement inférieures à celles obtenues dans le domaine macroscopique. Cette valeur peut en effet varier de 200 à 2000 que ce soit en canal unique ou dans le cas de réacteurs plus complexes (Mala et Li, 1999 ; Pfund *et al.*, 2000 ; Jiang *et al.*, 2001 ; Judy *et al.*, 2002 et Hsieh *et al.*, 2004). Ce nombre de Reynolds de transition semblerait dépendre du diamètre hydraulique. Ainsi le nombre de Reynolds de transition varierait avec le diamètre du canal. De plus, cette transition semblerait dépendre de la rugosité des canaux. La rugosité aurait tendance à engendrer la propagation d'instabilités. Ainsi une rugosité importante conduirait à une transition prématurée entre les régimes laminaire et turbulent.

#### IV.2. Mélange

En vue de comprendre comment se produit le mélange de fluides immiscibles induisant la formation de gouttelettes, il est indispensable de comprendre comment se produit le mélange de manière générale dans les micromélangeurs.

L'écoulement dans de tels dispositifs est de manière générale laminaire : le nombre de Reynolds étant majoritairement compris entre 1 et 100. Dans ces conditions, un mélange efficace est très difficile à obtenir.

Le phénomène de diffusion est-il alors suffisant pour conduire seul à un mélange acceptable de réactifs? En régime purement diffusif, le temps de mélange est défini selon la relation (Hessel, 2005) :

$$t_{\text{mel}} = \frac{d_H^2}{D_A} \quad (1.20)$$

Dans cette expression,  $t_{\text{mel}}$  est le temps de mélange (s),  $d_H$  le diamètre hydraulique (m) et  $D_A$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Toutefois, pour des dispositifs microstructurés de tailles importantes et pour des mélanges de molécules de grande taille, cette diffusion n'est pas suffisante pour apporter un mélange efficace de quelques milliers de seconde (Tabeling, 2003).

Une première solution consiste à fabriquer des micromélangeurs fonctionnant avec des nombres de Reynolds plus grands (avec apparition éventuelle d'instabilités) et une seconde à diminuer la taille du système tout en augmentant la surface de contact entre les fluides. L'un des moyens pour diminuer la taille du système consiste à réduire la largeur du canal de sortie, et ainsi le parcours et le temps de mélange.

A la vue de ces différentes réflexions, les concepteurs de micromélangeurs ont développé des dispositifs permettant d'engendrer un mélange efficace, nécessaire pour des réactions chimiques par exemple. De nombreuses publications parlent de mélange en dispositifs microstructurés et étudient l'impact du type de micromélangeur sur la qualité du mélange (Panic *et al.*, 2004 ; Hardt *et al.*, 2005 ; Hessel *et al.*, 2005).

Dans le cas des configurations les plus simples de lamination parallèle, des structures avec des jonctions en T et en Y ont fait l'objet de diverses études (Gobby *et al.*, 2001, Wong *et al.*, 2004) mais leur pouvoir de mélange est limité car ils ne provoquent que des 'bi-lamination'. Les mélangeurs en flow-focusing engendrent un mélange efficace avec un temps de mélange de l'ordre de la milliseconde. Toutefois, pour ce faire, ces micromélangeurs doivent posséder des étranglements, induisant des difficultés de fabrication.

Des micromélangeurs faisant appel à la séparation des flux furent également développés (Guzman et Amon, 1996). De même, l'advection chaotique dans les micromélangeurs peut être obtenue de différentes manières et notamment par la création de flux secondaires, même à des nombres de Reynolds proches de 1, provenant de la géométrie particulière des canaux de ces dispositifs. Enfin, la multi-lamination est possible grâce à des configurations de dispositifs plus élaborés avec lamination parallèle (Hessel *et al.*, 2003) ou en série (Schönfeld *et al.*,

2004). Ces deux types de micromélangeurs conduisent à des divisions et recombinaisons de flux et engendrent un mélange significatif. Contrairement aux mélangeurs utilisant l'advection chaotique, les micromélangeurs avec lamination en série engendrent un mélange uniforme sur toute la section du canal. De plus, des mélanges efficaces sont obtenus à de faibles pertes de charge.

Song *et al.* (2003), Sarrazin *et al.* (2006) et Tice *et al.* (2004) ont provoqué le mélange à l'intérieur même de gouttelettes, qui deviennent ainsi elles-mêmes des réacteurs microstructurés. Les fluides à mélanger constituant la phase dispersée sont introduits de manière générale en écoulement à co-courant. La phase continue est introduite dans ces études de manière normale de part et d'autre de la phase dispersée, dans des mélangeurs en flow-focusing (Sarrazin *et al.*, 2003; Song *et al.*, 2003) ou perpendiculairement à la phase dispersée (Tice *et al.*, 2004). Cette technique permet de s'affranchir des deux principaux problèmes rencontrés dans le cadre du mélange en micromélangeurs. En fait, dans la plupart des micromélangeurs, l'écoulement généré est laminaire conduisant à de longs temps de mélange tandis que le mélange obtenu au sein même des gouttelettes est rapidement bien homogène. Une gouttelette en mouvement dans un canal développe en effet un écoulement de recirculation qui augmente grandement le mélange : le temps de mélange n'est alors plus que de quelques millisecondes. De plus, des problèmes liés à la dispersion peuvent couramment apparaître dans les micromélangeurs, ce qui provient de plusieurs phénomènes tels que la dilution ou la diffusion. Dans le cas de mélanges dans les gouttelettes, aucun problème de dispersion n'est observable.

La coalescence de gouttes peut également être provoquée en vue de mélanger le contenu de deux gouttes contenant par exemple des réactifs.

Expérimentalement, la qualité du mélange peut être caractérisée de différentes manières (Hessel *et al.*, 2005). On retrouvera des méthodes basées sur la coloration. Un colorant est alors ajouté à l'un des deux fluides (Schönfeld *et al.*, 2004) (*Figure 1.11*). Par analyse d'images, il est possible de caractériser le mélange. Une seconde technique consiste à observer le résultat d'une réaction chimique.



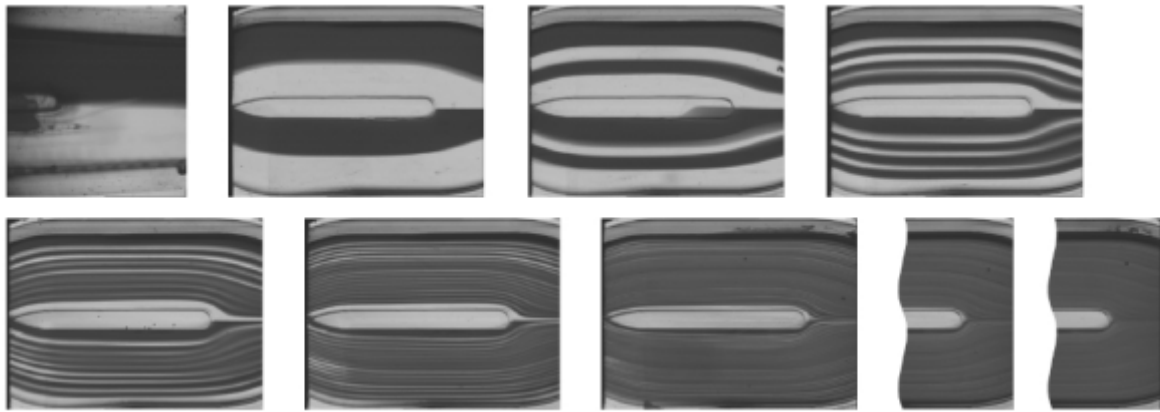


Figure 1.11 - Mélange obtenu dans des micromélangeurs en split-and-recombine (Schönfeld et al. (2004))

Après avoir étudié l'hydrodynamique dans les micromélangeurs grâce à la méthode de Metzner-Otto puis fait des rappels concernant le mélange en général, les études de formation de gouttelettes peuvent maintenant être décrites en détail.

### IV.3. Formation de gouttelettes

#### IV.3.1. Les différents types de micromélangeurs

Durant ces dernières années, de nombreuses études ont été menées à partir de micromélangeurs transparents et de géométrie simple. Les conditions de formation et de rupture de gouttelettes, leur coalescence ou encore leur transport ont fait l'objet de nombreuses publications.

A partir de ces travaux, il est possible de classer les micromélangeurs selon trois types (Figure 1.12):

- les micromélangeurs en *flow-focusing* (Anna et al., 2003; Dreyfus et al., 2003, Tan et al., 2006).
- les micromélangeurs avec une jonction en *T* (Nisisako et al., 2002; Guillot et al., 2005; Garstecki et al., 2006; Xu et al., 2006) qui ont beaucoup été utilisés du fait de leur simplicité et qui conduisent de manière générale à des gouttelettes de tailles reproductibles.
- les micromélangeurs à capillaires ou orifices (Umbanhowar et al., 2000; Hong et al., 2007).

La phase continue peut être introduite en écoulement à co-courant ou orthogonalement par rapport à la phase dispersée, injectée grâce à des capillaires ou des orifices. De même, cette phase continue peut être stagnante.

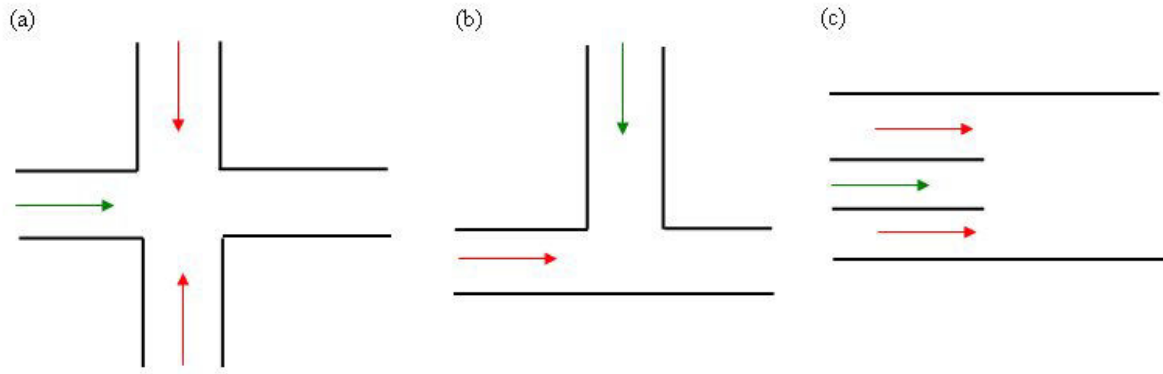


Figure 1.12 - Types de micromélangeurs  
 (a) en flow-focusing - (b) avec une jonction en T - (c) à capillaires ou orifices  
 (les flèches en rouge et vert correspondent respectivement aux phases continue et dispersée)

Du fait de la différence de géométrie de ces micromélangeurs, les régimes hydrodynamiques obtenus dans ces trois cas sont très différents et sont conditionnés non seulement par le type du dispositif microstructuré mais aussi par d'autres paramètres tels que le nombre capillaire, qui permet de comparer l'importance relative des forces visqueuses vis-à-vis des forces capillaires. Ce nombre adimensionnel va ainsi grandement influencer la taille et la forme des gouttelettes formées dans ces micromélangeurs.

#### IV.3.2. Formation des gouttelettes

Classiquement, la formation des gouttelettes dans les micromélangeurs peut être décomposée en trois étapes (Xu *et al.*, 2006) :

- Une étape d'arrivée de la phase dispersée dans le canal de sortie du micromélangeur
- Une étape d'amincissement progressive du film de la phase dispersée
- Une étape de rupture et de détachement de la gouttelette formée, suivie par la rétractation de la phase dispersée dans le canal d'arrivée de cette phase.

Même si ces trois étapes sont similaires pour tous les micromélangeurs, l'importance relative des phénomènes physiques conduisant à la formation des gouttelettes sera différente dans des micromélangeurs en T et en flow-focusing par exemple. Ainsi la taille et la forme des gouttelettes seront totalement influencées, entre autre, par la géométrie du micromélangeur.

Malgré de nombreuses études expérimentales, l'influence des différents phénomènes physiques intervenant lors de la formation des gouttelettes est actuellement très peu comprise. Notons toutefois que trois régimes peuvent être dissociés : formation de gouttelettes au niveau

de la jonction ; formation de gouttelettes après rupture de l'écoulement à co-courant des phases après la jonction due à des instabilités de Taylor ; pas de formation de gouttelettes : écoulement à co-courant des phases dans le canal de sortie.

De manière générale, deux cas peuvent se présenter selon que les gouttelettes formées soient confinées ou non dans le canal de sortie (Christopher *et al.*, 2007). Une gouttelette sera 'confinée' si les bords de la goutte touchent de toutes parts la paroi du micromélangeur et forment ainsi des 'bouchons' après leur détachement dans le canal de sortie. De manière générale, une gouttelette sera plus difficilement confinée si le canal d'entrée de la phase dispersée est de taille inférieure à celui de la phase continue (Figure 1.13).

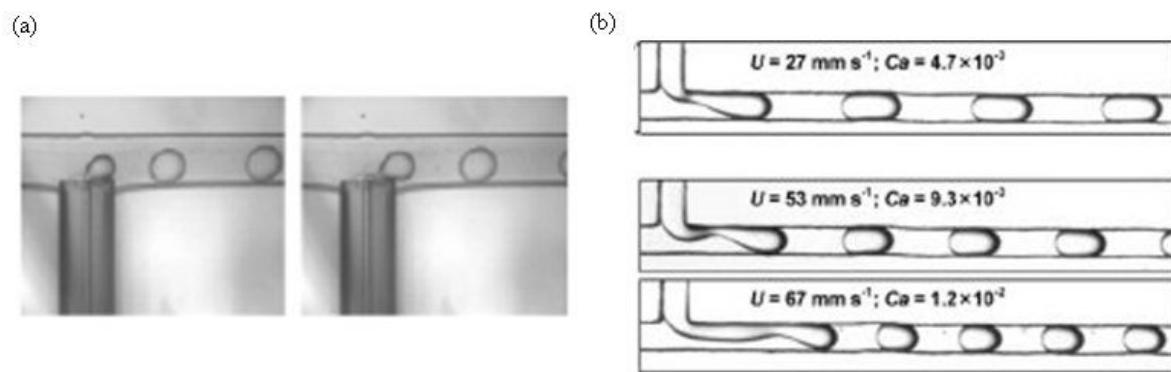


Figure 1.13 - Formation de gouttes non confinées (a) (Xu *et al.*, 2006) et confinées (b) (Tice *et al.*, 2004)

L'importance relative des forces ne sera absolument pas la même dans ces deux cas. Lors de la formation de gouttelettes confinées, celles-ci réduisent le flux de phase continue, au niveau de la jonction, entre l'interface liquide et la paroi du micromélangeur. Cette obstruction induit une augmentation de pression en amont de la gouttelette dans la phase continue ce qui conduit au détachement et à la formation de la gouttelette. Dans l'autre cas, la formation des gouttelettes n'a pas véritablement d'influence sur le flux de phase continue.

De manière générale, et dans tous les micromélangeurs, les forces intervenant dans les formations de gouttelettes sont au nombre de trois (Christopher *et al.*, 2006; Garstecki *et al.*, 2006) (Figure 1.14):

- la force d'entraînement induite par la phase continue sur la phase dispersée et qui tend à tirer la gouttelette.
- la force liée à la tension interfaciale qui tend à la rétractation de la phase dispersée dans le canal initial. En effet, de manière générale, l'aire interfaciale tend à être minimisée.

- la force liée au cisaillement induit par la phase continue et due à la différence de vitesse entre les phases aqueuse et organique.

Un phénomène d'élongation de la phase dispersée est également observé et est lié à divers paramètres tels que le rapport de débits entre les phases ou bien encore le type de micromélangeur. Ainsi, il sera plus facilement marqué dans des micromélangeurs en Y qu'en T (Cristini *et al.*, 2004). De même, l'importance relative de ces différentes forces et phénomènes dépend de nombreux paramètres tels que le type et la géométrie du micromélangeur, le rapport de débits des deux phases, le rapport des viscosités respectives ainsi que le matériau du dispositif.

Il est également utile de s'intéresser à la pression de Laplace qui témoigne de la rigidité de l'interface liquide-liquide et qui est proportionnelle au rapport de la tension interfaciale par le rayon de la gouttelette. Lors de l'étape d'arrivée de la phase dispersée dans le canal de sortie et de l'augmentation de la taille de la gouttelette dans ce canal, cette pression diminue sans cesse du fait de l'augmentation du rayon de la gouttelette. Ensuite, la diminution de la force de Laplace s'accompagne d'une augmentation du cisaillement de la phase continue. Au détachement de la gouttelette, la phase dispersée se rétracte dans le canal d'entrée et la pression se relaxe revenant alors à sa valeur initiale.

Dans le cas des micromélangeurs en T, à de faibles nombres capillaires, la taille des gouttelettes peut être définie selon la relation (Garstecki *et al.*, 2006) :

$$\frac{L}{w} = 1 + a \frac{\dot{V}_D}{\dot{V}_C} \quad (1.21)$$

Dans cette expression,  $L$  est la longueur de la gouttelette (m),  $w$  est la largeur du canal de sortie (m),  $\dot{V}_D$  et  $\dot{V}_C$  sont les débits des phases dispersées et continues respectivement. Cette relation est indépendante des paramètres intrinsèques des fluides tels que leurs viscosités et la tension interfaciale. En fait, à de faibles valeurs du nombre capillaire, le cisaillement induit par la phase continue est très faible conduisant bien souvent à la formation de gouttelettes confinées. La formation des gouttelettes est alors prédictible à partir des deux seuls débits des phases en présence.

Toujours à de faibles nombres capillaires, mais dans le cas de gouttelettes non confinées, la longueur des gouttelettes dépend cette fois de la viscosité de la phase continue (Husny *et al.*,

2006; Xu *et al.*, 2006b). Ces études ont montré que l'augmentation de la viscosité de cette phase diminue considérablement la taille des gouttelettes formées car elle engendre une hausse des contraintes de cisaillement locales et ainsi une rupture prématurée des gouttelettes. Enfin, le rapport des viscosités est important dans le cas où le cisaillement et le confinement influent tous deux sur la forme de la gouttelette émergente (De Menech *et al.* (2008)).

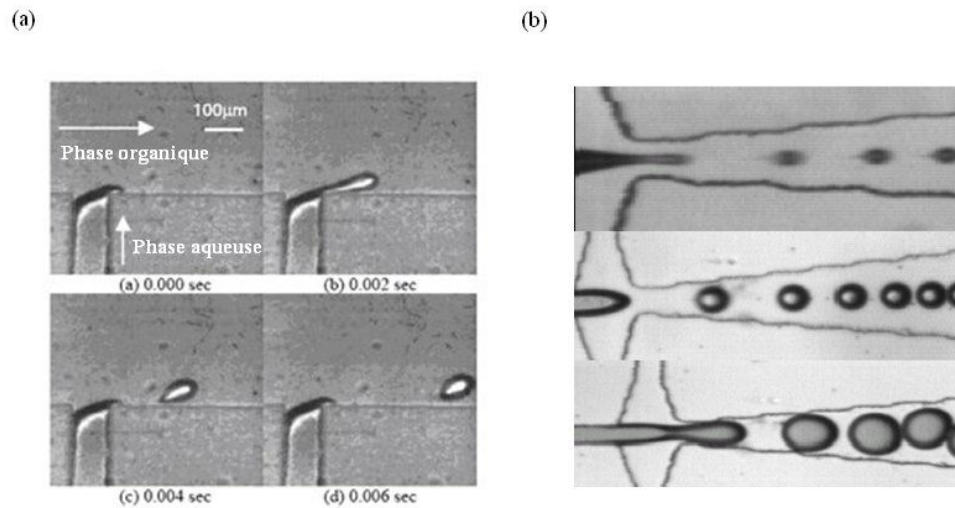


Figure 1.14 - Formation de gouttelettes dans des micromélangeurs en T (a) (Nisisako *et al.* (2002)) et en flow-focusing (b)

Dans le cas des micromélangeurs en flow-focusing, le nombre capillaire a également une grande influence sur la forme et la taille des gouttelettes. La transition entre les divers régimes rencontrés dépend notamment de ce nombre capillaire. Toutefois, au sein d'un même régime, aucune corrélation n'a été jusqu'à présent clairement définie (Christopher *et al.*, 2007).

Link *et al.* (2004) et Tan *et al.* (2004) se sont intéressés à la formation de gouttelettes dans des micromélangeurs en T, à partir de gouttelettes mères. Leur technique consiste à générer en amont du micromélangeur des 'gouttelettes mères' qui, en arrivant sur la jonction en T, vont être soumises à une extension, et vont se briser pour former des 'gouttelettes filles'.

Link *et al.* (2004) ont montré qu'il existe une relation entre le nombre capillaire et le paramètre d'élongation initial  $\varepsilon_i = l_i / (\pi w_i)$  où  $l_i$  est la longueur de la goutte mère et  $w_i$  sa largeur. Ils définissent alors un nombre capillaire limite, noté  $C_1$ , au-delà duquel une gouttelette mère se brise automatiquement.

$$C_1 = \alpha \varepsilon_i (1/\varepsilon_i^{2/3} - 1)^2 \quad (1.22)$$

Dans cette expression,  $\alpha$  est une constante adimensionnelle (égale à 1 pour des sections carrées).

Tan *et al.* (2004) ont réalisé une étude similaire en montrant notamment qu'il était possible de contrôler le volume des gouttelettes formées, leur concentration et de les trier par taille. Afin de comparer leurs résultats à ceux de Link *et al.* (2004), ils travaillent avec des mélangeurs de section carrée. D'autres études sont également menées avec des sections rectangulaires en guise de comparaison.

En fonction du rapport des longueurs des canaux pour Link *et al.* (2004) et du rapport des débits dans les canaux pour Tan *et al.* (2004), des gouttelettes de deux tailles différentes seront générées du fait de la rupture asymétrique des gouttelettes mères.

#### IV.3.3. Digrammes d'écoulement

Des gouttelettes ne sont pas toujours systématiquement générées dans les micromélangeurs à partir de deux fluides non miscibles. En fonction de certains paramètres tels que la concentration en tensioactif et le matériau utilisé pour la fabrication des micromélangeurs, des structures différentes telles que des 'poires' ou des 'colliers de gouttes' seront formées.

Ces structures dépendent étroitement du nombre capillaire. De manière générale, en présence de tensioactif (concentration supérieure à la CMC), la tension interfaciale et donc les forces capillaires chutent considérablement engendrant une hausse du nombre capillaire. De même en absence ou à faible concentration de tensioactif, les forces visqueuses prédominent. Anna *et al.* (2003), Dreyfus *et al.* (2003) et Seo *et al.* (2005) ont observé différentes structures d'écoulement obtenues dans leurs micromélangeurs en flow-focusing. Dreyfus *et al.* (2003) ont établi des diagrammes d'écoulement dans ces dispositifs microstructurés. Ils montrent que du fait de la prédominance des forces visqueuse ou capillaire et du rapport des débits des phases, plusieurs structures complètement différentes sont obtenues en présence de tensioactif (Figure 1.15 (a)). A de grands débits d'huile, des gouttelettes aplaties isolées sont formées du fait de l'instabilité interfaciale ayant lieu au niveau de la jonction du 'flow-focusing'. Lors d'une diminution de ce débit, les gouttelettes ont tendance à s'assembler pour former des paires de gouttes et des colliers de gouttelettes. Enfin, d'autres régimes sont obtenus à de grands débits de phase continue tels que des régimes stratifiés et des 'poires'. Dans le cas particulier du régime stratifié, les instabilités interfaciales, conduisant normalement à la formation de gouttelettes, cessent d'exister ce qui est dû à la prédominance des forces

visqueuses par rapport aux forces capillaires. L'eau est alors véhiculée sous forme de tube autour d'un flux d'huile.

En absence de tensioactif, le diagramme d'écoulement est totalement différent conduisant à des structures mal définies. Le mouillage est alors partiel. Les structures sont ainsi coincées par des impuretés contenues dans la paroi et ne sont pas continûment entraînées par le flux car il ne développe pas assez de contraintes mécaniques (Figure 1.15 (b)).

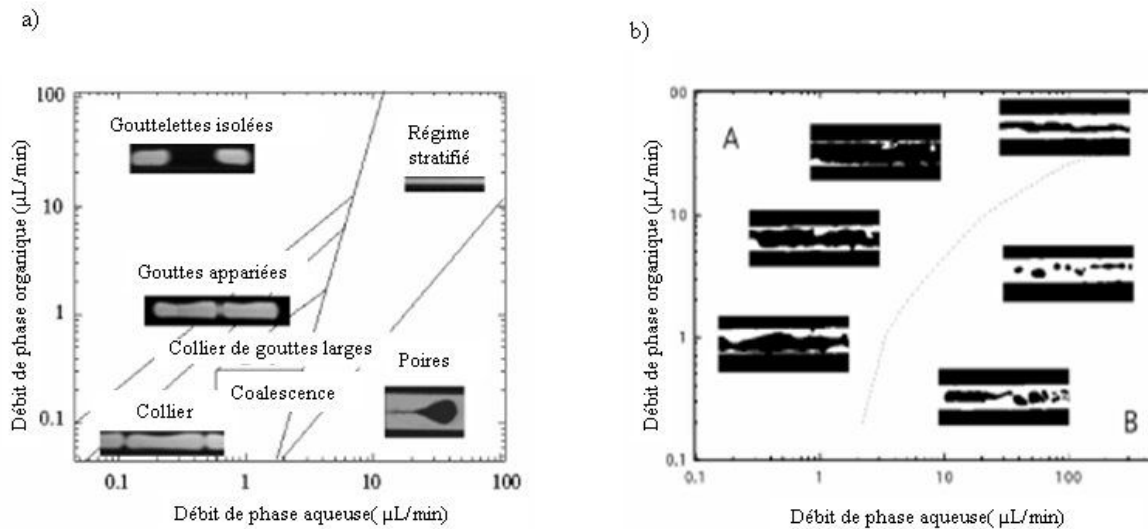


Figure 1.15 - Diagrammes d'écoulement obtenues par Dreyfus *et al.* (2003) dans un micromélangeur en flow-focusing. (a) En présence de tensioactif (2,2%w/w). (b) En l'absence de tensioactif.

D'autres auteurs se sont intéressés à l'établissement de diagrammes d'écoulement mais cette fois-ci dans des micromélangeurs avec des jonctions en T (Thorsen *et al.*, 2001; Xu *et al.*, 2006, Zhao *et al.*, 2006). Ils obtiennent cette fois-ci des structures stratifiées, ainsi que des gouttelettes isolées et des bouchons, appelés ainsi car leurs tailles sont supérieures à la largeur du canal (Figure 1.16).

Comme dans le cas des micromélangeurs en flow-focusing, Xu *et al.* (2006) montrent que le type de structure est dépendant du rapport des débits des deux phases. A faible débit de phase continue, un régime stratifié (laminaire), constitué de deux flux parallèles, est obtenu car le débit de phase continue n'est pas assez important pour cisailer la phase organique. A de plus grands débits de phase continue, des 'bouchons' puis des gouttelettes isolées sont formés du fait du cisaillement et de l'entraînement induits par la phase continue.

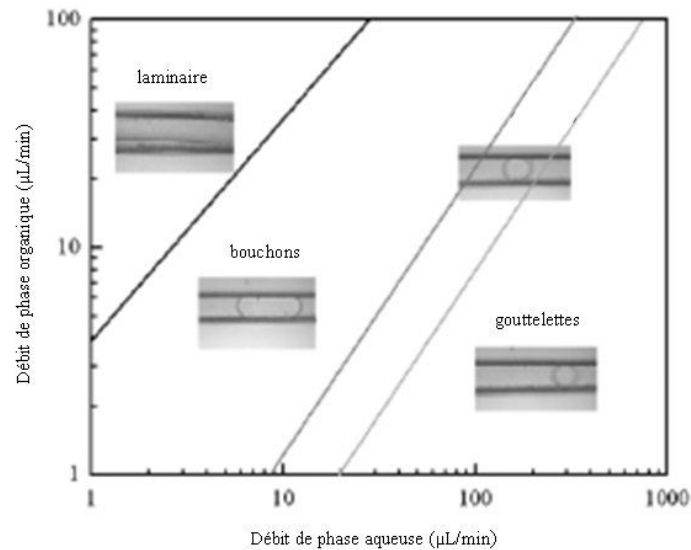


Figure 1.16 - Carte d'écoulement obtenue par Xu et al. (2006) en utilisant un micromélangeur avec une jonction en T

De manière générale, l'hydrodynamique dans les microcanaux sera caractérisée par les instabilités interfaciales, les propriétés de mouillabilité, les forces visqueuses et capillaires ainsi que par la méthode d'injection des fluides dans les canaux.

Ainsi, le rapport de débits entre les phases, l'ajout ou non de tensioactif, les viscosités et les tensions interfaciales ainsi que la géométrie du micromélangeur et la rugosité de ses parois se révèlent être des paramètres influençant véritablement les structures dans les microcanaux.

La mouillabilité des fluides pour le matériau utilisé dans la fabrication du micromélangeur est en effet un paramètre crucial qui va avoir une très grande influence sur la formation des gouttelettes. Ainsi, il sera préférable, dans le cas d'une émulsion huile-dans-eau, que la phase aqueuse mouille complètement la surface tandis que la phase organique doit être non-mouillante (Baroud et Willaime, 2004).

De ce fait, le choix du matériau à utiliser doit être mûrement réfléchi en sachant que le PMMA ainsi que le PDMS, souvent utilisés en microfluidique du fait de leur faible coût, sont hydrophobes tandis que le silicium, par exemple, est hydrophile.

Même si le matériau des micromélangeurs conditionne en grande partie la taille des gouttelettes, il est possible de limiter au maximum ce problème en construisant des dispositifs microstructurés tri-dimensionnels pour éviter le contact des fluides avec la paroi.

De même, des modifications de surface peuvent être obtenues par des techniques physiques (lumière UV ou traitement de plasma d'oxygène) rendant un matériau initialement hydrophobe, hydrophile et réciproquement (Baroud et Willaime, 2004).



Il est également possible de modifier la mouillabilité des fluides pour le micromélangeur en utilisant des solutions contenant des concentrations importantes de tensioactif (Dreyfus *et al.*, 2003). Xu *et al.* (2006a) ont montré qu'en dessous d'une certaine concentration (0,04%w/w), la formation de gouttelettes huile-dans-eau n'était pas réalisable dans leur micromélangeur en PMMA alors qu'au dessus de cette valeur, elle l'était (Figure 1.17). En fait, certaines molécules de tensioactif, présentes dans la phase continue, viennent se déposer sur la surface du matériau, l'angle de contact de la phase dispersée par rapport au matériau est alors modifié et celui-ci ne mouille alors plus le micromélangeur.

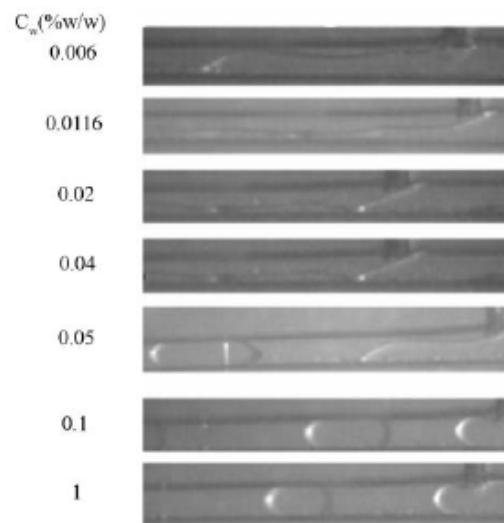


Figure 1.17 - Influence de la concentration en tensioactif sur la formation des gouttelettes dans un micromélangeur en T (Xu *et al.*, 2006a)

La même année, une seconde étude réalisée par Xu *et al.* (2006b) a montré qu'il était possible de réaliser des émulsions monodisperses eau-dans-huile et huile-dans-eau dans un même dispositif microfluidique en PMMA simplement en modifiant le tensioactif utilisé (Span 80 dans le cas des émulsions E/H et Tween 20 dans le cas des émulsions H/E).

La rugosité de la paroi du micromélangeur influence également la formation des gouttelettes. De manière générale, il sera préférable de concevoir des micromélangeurs ayant des rugosités de paroi les plus faibles possibles. En fait, si la rugosité est trop importante, la phase dispersée a de plus fortes chances de toucher la paroi du dispositif microstructuré conduisant à des difficultés d'émulsification.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de formation de gouttelettes, une méthode optique relativement récente appelée micro-PIV sera décrite et utilisée dans la suite de ce travail.

#### IV.3.4. Micro-PIV

Le dispositif de PIV (Particle Image Velocimetry) est une méthode permettant d'effectuer une mesure locale et instantanée d'un écoulement en utilisant des particules traçantes. Le principe de la technique de PIV est relativement simple : il consiste à enregistrer deux images successives de particules traçantes qui sont séparées d'un intervalle de temps connu et très court  $\Delta t$ . La vitesse locale du fluide ainsi que son déplacement  $\Delta x$  peuvent être déduits de ce paramètre temporel. Plus précisément, chaque paire d'images enregistrée est divisée en petites surfaces appelées 'régions d'interrogation'. A partir de celles-ci, une corrélation croisée est effectuée grâce à un logiciel en vue de déterminer le déplacement local le plus probable des particules traçantes. La vitesse locale du fluide peut ainsi en être déduite.

Cette technique a été miniaturisée à la fin des années 1990 pour pouvoir étudier les champs de vitesse dans des appareils microscopiques tels que des micromélangeurs dont la taille est de l'ordre du millimètre voire de quelques dizaines de micromètres. La technique de micro-PIV est donc une adaptation du dispositif PIV qui permet d'observer les champs de vitesse à l'échelle macroscopique.

Wereley *et al.* (2002) distinguent trois différences principales entre ces deux techniques : la taille des particules traçantes, le mouvement Brownien devient une source importante d'erreurs due à cette faible taille, enfin l'illumination de la zone à étudier est totalement différente. En fait, une nappe laser illumine la zone à étudier alors que dans le cas de la technique de micro-PIV, la génération d'une nappe laser n'est pas réalisable et le volume entier (par exemple le micromélangeur) est illuminé.

Le dispositif de micro-PIV fut initialement développé par Santiago *et al.* (1998) qui révèlent les premières limitations de cette technique optique comme les difficultés liées à la diffraction et au mouvement brownien des particules traçantes. Depuis, cette technologie a été utilisée dans de multiples études d'écoulement dans des dispositifs microstructurés (Lee *et al.*, 2002; Devasenathipathy *et al.*, 2003 ; Mielnik *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2006). Toutefois, ces études se focalisent, dans la plupart des cas, à des systèmes monophasiques et il n'existe actuellement que très peu de travaux concernant les systèmes diphasiques gaz-liquide ou liquide-liquide. Kim *et al.* (2004) ont obtenu des champs de vitesse de systèmes liquide-liquide dans un micromélangeur avec une jonction en Y mais ils n'ont fait qu'étudier leur mélange car ces fluides étaient miscibles. Les fluides injectés dans chacune des branches du Y étaient alors des solutions de glycérol ayant différentes viscosités. Shinohara *et al.* (2004) ont

mesuré les champs de vitesse de la phase aqueuse au sein d'un micromélangeur, dans lequel les deux phases étaient acheminées à contre courant, sans aucune formation de gouttelettes. En fait, seulement quelques travaux évoquent des mesures expérimentales de champs de vitesse en présence d'un écoulement diphasique, dans un dispositif microfluidique (Nguyen *et al.*, 2006; Sarrazin *et al.*, 2006; Kinoshita *et al.*, 2007). Toutefois, les quelques travaux à ce sujet sont bien souvent limités à l'obtention de champs de vitesse de la phase dispersée et non continue.

Sarrazin *et al.* (2006) se sont intéressés à l'hydrodynamique d'un écoulement liquide-liquide en micromélangeurs de section rectangulaire (Figure 1.18). En traçant la phase dispersée, ils ont observé la présence de zones de recirculation. Ils indiquent que l'hydrodynamique dans les gouttelettes peut influencer le transfert de la phase dispersée vers la phase continue.

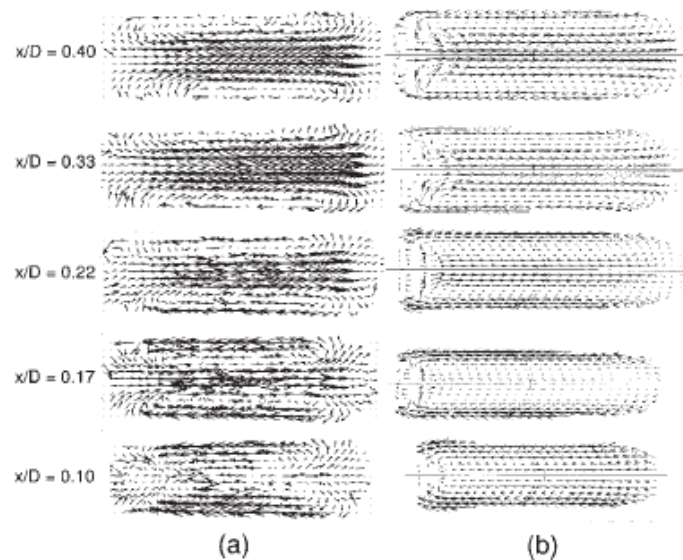


Figure 1.18 - Champs de vitesse dans les micromélangeurs à différentes profondeurs (Sarrazin *et al.*, 2006) (a) Champs de vitesse expérimentaux (b) Champs de vitesse simulés

Récemment, Hua *et al.* (2007) ont simulé la formation de gouttelettes dans un écoulement co-courant en obtenant des champs de vitesse autour des gouttelettes mais leur étude n'était que numérique et non expérimentale.

Enfin, Wu *et al.* (2007) ont obtenu expérimentalement des champs de vitesse lors de la formation de gouttelettes mais uniquement dans des micromélangeurs en flow-focusing (Figure 1.19).

Actuellement, aucune publication n'a fait à notre connaissance l'objet de mesures de champs de vitesse de la phase continue lors de la formation de gouttes dans des dispositifs T ou Y.

L'un des buts de ces travaux de recherche sera d'obtenir des résultats expérimentaux en micromélangeurs afin de permettre ultérieurement la validation des simulations numériques pouvant être obtenues dans notre équipe avec l'approche VOF (Volume of Fluid) de Fluent (Kemiha *et al.*, 2007) et Lattice Boltzmann (Frank *et al.*, 2006).

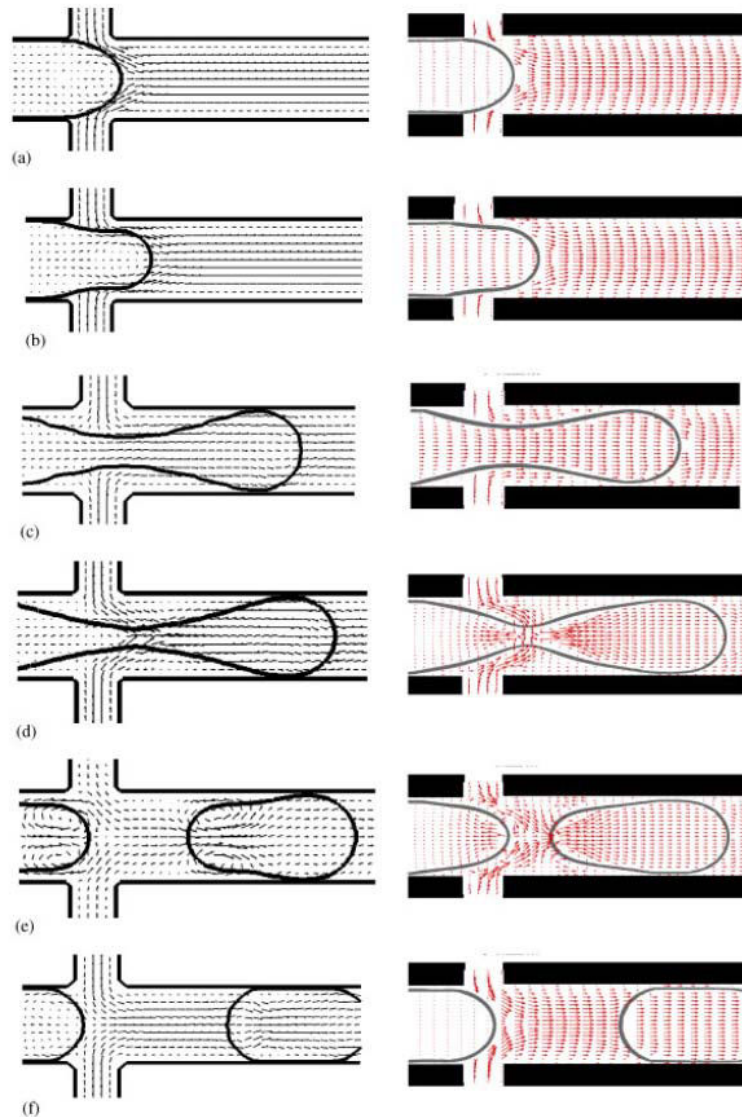


Figure 1.19 - Champs de vitesse lors de la formation de gouttelettes dans un micromélangeur en flow-focusing  
(a) Champs de vitesse simulés par Lattice Boltzmann (b) Champs de vitesse expérimentaux (Wu *et al.*, 2007)

## CHAPITRE II

### Matériaux et méthodes



---

## CHAPITRE 2

### MATERIELS ET METHODES

Ce présent chapitre a pour but de présenter les montages expérimentaux ainsi que les micromélangeurs utilisés pour produire des émulsions dans le cadre de cette thèse. Pour compléter cette étude et tenter de comprendre les mécanismes intervenant dans la formation de gouttelettes, les écoulements dans ces dispositifs microstructurés seront observés par caméra rapide et en utilisant la technique micro-PIV (micro Particle Image Velocimetry). La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la description de la caractérisation des différents fluides utilisés et des émulsions produites.

#### I. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

D'un point de vue procédés à l'échelle macroscopique, l'influence des paramètres physico-chimiques sur la formation des gouttes peut être étudiée en utilisant une colonne remplie d'une phase continue et possédant une buse à sa base permettant de produire des gouttes de phase dispersée.

##### I.1. Formation de gouttes

###### I.1.1. Formation de gouttes sans écoulement orthogonal extérieur

L'installation (Figure 2.1) permet de produire des gouttes d'huile de taille reproductible avec un débit maîtrisé par l'intermédiaire de buses. La formation de ces gouttes a lieu au sein d'une colonne transparente en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) possédant une base carrée de 10 cm de côté et de 15 cm de hauteur. Un réservoir sous pression contient la phase dispersée dont le débit est régulé par une vanne à aiguille de précision. Le ciel de ce réservoir d'huile est maintenu à pression constante, suffisante pour vaincre les pertes de charge de la sortie du réservoir jusqu'à l'entrée de la colonne. Il a été décidé de maintenir le ciel du réservoir d'huile à 1,5 bar. Dans ces conditions, la pression est amplement suffisante pour permettre la formation de gouttes, quelles que soient la longueur à parcourir et la viscosité de l'huile utilisée. L'installation possède également un bac tampon afin d'éviter tout retour et la purge

sur ce bac, permet une fois l'arrivée d'air coupée de remettre l'installation à la pression atmosphérique.

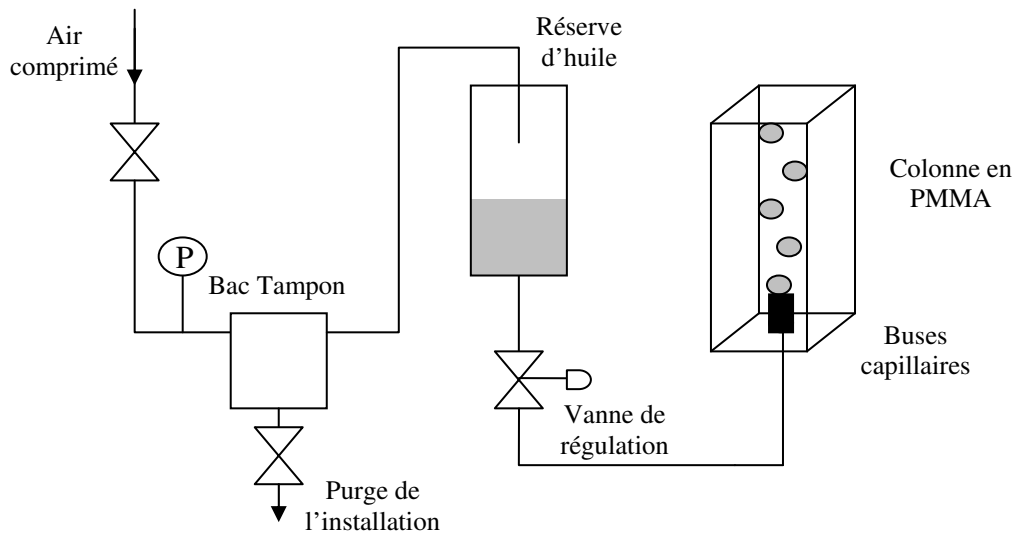


Figure 2.1 - Dispositif de formation de gouttes

Lors de la réalisation des expériences, les gouttes sont générées au niveau de la buse et sont récupérées dans la partie supérieure de la colonne, au sein d'une éprouvette, dans le but de déterminer leur volume. Une caméra rapide peut aussi être utilisée pour visualiser la forme de la goutte formée.

Dans le but d'étudier l'influence du matériau de la buse sur la formation des gouttes, des buses en acier inoxydable, en PMMA, en teflon, en PVC et en laiton ont été utilisées (Figure 2.2).



Figure 2.2 - Photographie des buses en différents matériaux pour la formation de gouttes (dans l'ordre de la photographie : teflon, PMMA, laiton, acier inoxydable, PVC)



### I.1.2. Formation de gouttes avec un écoulement orthogonal extérieur

Un système similaire à celui cité ci-dessus a été utilisé pour étudier la formation de gouttes soumises à un écoulement orthogonal extérieur. Dans le but d'écartier les problèmes liés aux effets de paroi, une colonne circulaire de plus grande dimension (20 cm de hauteur et 19 cm de diamètre) a été utilisée, entourée par une cuve carrée pour éviter toute déformation optique. La colonne et la cuve ont toutes deux été fabriquées en PMMA.

Le système d'injection est semblable en tous points à celui utilisé précédemment : la chambre tampon et le réservoir de phase organique sont mis sous pression par l'intermédiaire d'une bouteille d'azote ou par de l'air comprimé provenant du réseau de distribution.

Un disque rotatif en acier inoxydable relié à un moteur d'agitation permet d'appliquer aux gouttes formées une contrainte de cisaillement. Ce disque, de 15 centimètres de diamètre, est placé à 10 centimètres du haut de la buse, qui elle-même est positionnée à 6 centimètres du centre de la colonne.

### I.2. Pilote d'émulsification continue

La formation de gouttes dans une colonne avec ou sans écoulement orthogonal extérieur va permettre de mieux comprendre l'influence des paramètres physico-chimiques sur la formation des gouttes. Cette étude reste toutefois académique et à une échelle macroscopique.

Une seconde étude faisant intervenir des micromélangeurs va, quant à elle, nous permettre de comparer les propriétés des émulsions qui y sont produites à celles provenant de procédés plus classiques d'émulsification (Batch, par exemple).

Dans le cadre de ce second travail, un pilote d'émulsification continu a dû être entièrement conçu du fait de la présence de fluides très visqueux à des températures importantes.

La conception de ce montage expérimental a dû répondre à certaines exigences industrielles provenant des formulations à tester:

- il devait pouvoir véhiculer des fluides très visqueux à des pressions importantes (de l'ordre de 50 bars)
- supporter des températures allant jusqu'à 80°C
- être entièrement calorifugé dans le but d'éviter les dissipations thermiques

De même, afin de déterminer la consommation énergétique au sein de chaque micromélangeur et ainsi choisir le dispositif le plus efficace pour une formulation donnée, une acquisition en temps réel des différentes pressions et températures était nécessaire.

Les figures 2.3 et 2.4 représentent respectivement le schéma expérimental et une photographie du montage entièrement calorifugé.

Pour répondre à ces différentes demandes, ce montage contient deux réservoirs à double enveloppe: un pour la phase aqueuse ayant une capacité de 1L et un autre pour la phase organique d'une capacité de 500 mL. Ces deux réservoirs n'ont pas la même capacité car seules des émulsions huile-dans-eau peu concentrées devraient être produites ; le pourcentage massique d'huile étant toujours inférieur à 25%. L'eau véhiculée dans ces doubles enveloppes provient d'un bain thermostaté de type CC2 (de marque Huber) permettant de maintenir les deux réservoirs à une température allant jusqu'à 200°C par l'intermédiaire d'une recirculation du fluide caloporteur.

Selon la viscosité des fluides, ces derniers sont ensuite poussés ou aspirés au sein même du montage, respectivement par des bouteilles d'azote ou par des pompes. Ces pompes ont dû être choisies de manière judicieuse en fonction des débits, des viscosités et des natures chimiques des deux phases. Finalement, des micropompes à engrenage (HNP Mikrosysteme GmbH, Allemagne) ayant pour particularité de pouvoir véhiculer des fluides très visqueux en limitant au maximum les pulsations ont été choisies. Des porte-filtres contenant des filtres avec une taille de pores de 9 micromètres ont été placés en amont de ces pompes de façon à éviter de les endommager.

Après le passage des fluides dans le micromélangeur, l'émulsion est recueillie avant d'être analysée respectivement par un granulomètre, un rhéomètre et un microscope.

Afin de pouvoir contrôler, en temps réel, les pressions et températures à différents endroits du montage, cinq thermocouples (chemisés de type T, TC direct) et capteurs de pressions (transmetteur de pression piézorésistif haute température à membrane affleurante, Serv' Instrumentation) ont été placés dans les réservoirs, ainsi qu'en amont et en aval du micromélangeur. Les thermocouples peuvent résister à des températures de 400°C quant aux capteurs de pression, ils conviennent jusqu'à des pressions de 50 bars au niveau de la phase organique, 10 bars pour la phase aqueuse et 5 bars en sortie de micromélangeur et résistent

jusqu'à des températures de 150°C. Un logiciel nommé 'TestPoint' relié à une carte d'acquisition permet d'enregistrer en temps réel les températures et pressions.

De même, dans le but de maintenir une température constante dans l'ensemble du montage, des cordons chauffants ont dû être ajoutés, recouverts par une mousse isolante.

Plusieurs systèmes de sécurité sont implantés dans le montage pour éviter tout problème lié à de telles pressions. Des clapets anti-retour sont par exemple placés entre la sortie de la pompe et les réservoirs afin d'empêcher que les fluides ne puissent remonter vers les réservoirs. De même, des soupapes de sécurité sont placées au niveau des réservoirs et s'ouvriront en laissant s'échapper le fluide si la pression dans ces réservoirs dépasse une valeur autorisée (de 10 bars pour la phase aqueuse et de 50 bars pour la phase organique). En cas d'ouverture de ces soupapes, les fluides seraient recueillis par des dispositifs de canalisation dans un réceptacle prévu à cet effet.

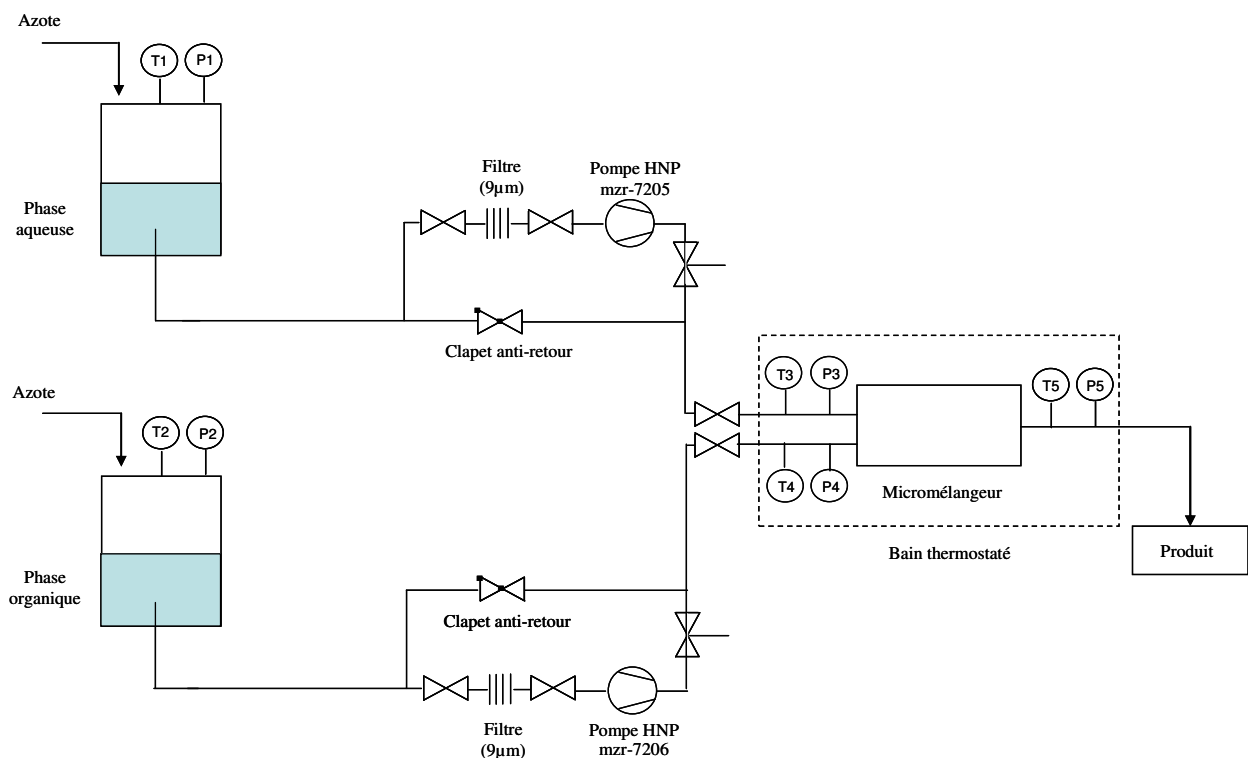


Figure 2.3 - Schéma du dispositif expérimental

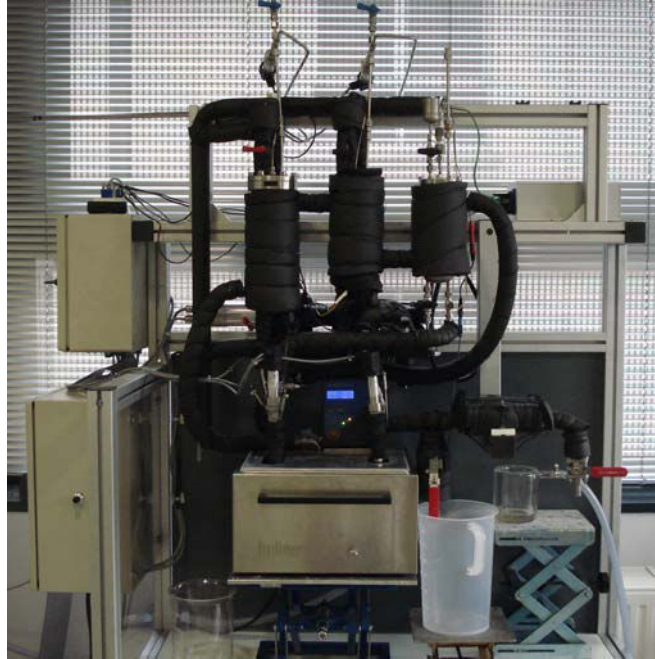


Figure 2.4 - Photographie du dispositif expérimental

Des raccords ont été prévus afin de positionner dans le bain thermostaté deux types de micromélangeur. Ces micromélangeurs en acier inoxydable ont été testés en vue de comparer leur efficacité à produire des émulsions. Le premier, appelé V-type, provient de FZK (Forschungszentrum, Allemagne) et le second, le Caterpillar, nous a été fourni par IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz, Allemagne).

### I.2.1. V-type

Le micromélangeur V-type conçu et fourni par FZK fait partie des micromélangeurs en parallèle. Il est constitué d'une alternance de couches prévues pour les phases aqueuse et organique (Figure 2.5). Ce dispositif possède des canaux rectangulaires, ayant pour dimensions  $70\ \mu\text{m}$  de hauteur,  $100\ \mu\text{m}$  de largeur et  $14,1\ \text{mm}$  de longueur. Pour chaque phase, ce micromélangeur possède 25 couches composées chacune de 27 canaux soit 675 canaux. Ces couches ont pour dimensions  $40\ \text{mm}$  de largeur et  $10\ \text{mm}$  de longueur.

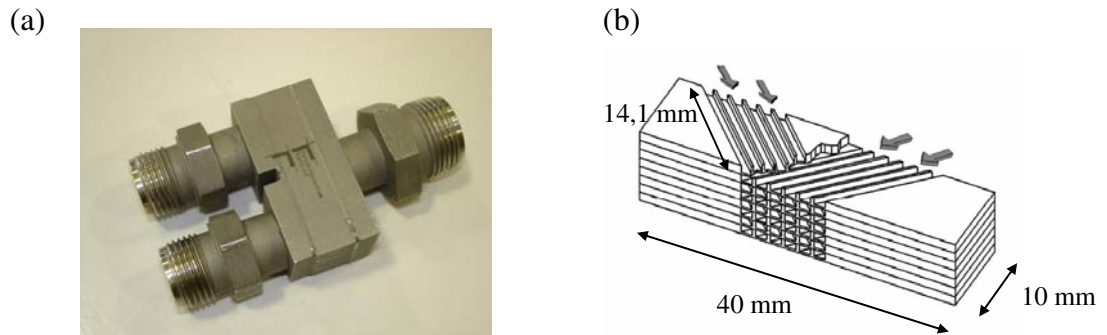


Figure 2.5 - (a) Photographie du V-type (b) Représentation schématique du V-type (source : FZK)

A la sortie du dispositif microstructuré, les canaux de ces deux phases forment un angle de  $90^\circ$  qui permet de mélanger les flux et de générer une émulsion. En effet, les canaux des deux phases ne se rejoignent pas au sein même du micromélangeur comme en atteste la figure 2.6 prise à la sortie du V-type.

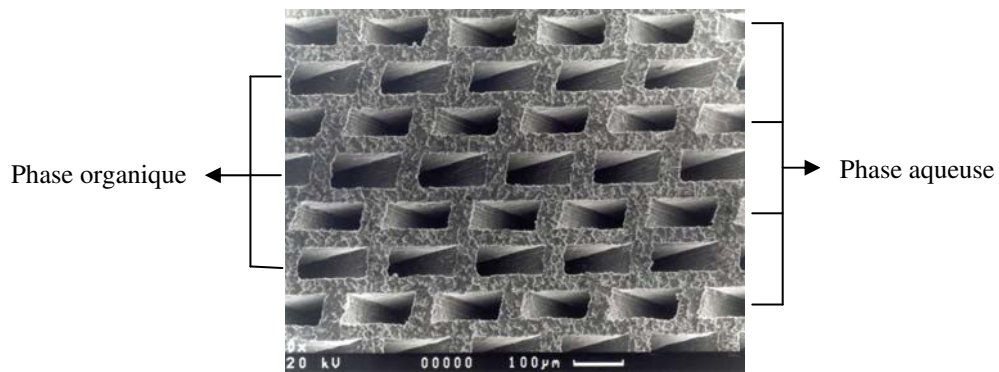


Figure 2.6 - Photographie à la sortie des canaux du V-type (source : FZK)

### I.2.2. Caterpillar

Le micromélangeur Caterpillar conçu et fourni par IMM fait partie des micromélangeurs avec multilamination, même s'il est accompagné d'écoulements secondaires à d'importants nombres de Reynolds (Figure 2.7). Ce dispositif microstructuré possède deux entrées, une pour la phase aqueuse et une autre pour la phase organique, se rejoignant au niveau d'une jonction en Y. Après leur alimentation dans ce micromélangeur, les fluides sont véhiculés au sein d'un seul canal central de 1,2 millimètre de diamètre et 19,2 millimètres de longueur, comprenant 8 éléments de mélange en série (CPMM-V1.2-R1200/8). La taille du canal ainsi que le nombre de ces éléments en série sont variables en fonction de la version du

micromélangeur, ce qui conditionnera en grande partie les caractéristiques de l'émulsion générée.

Ce dispositif peut supporter des pressions allant jusqu'à plus de 100 bars et des températures de 200°C. Le débit maximal est de 90 L/h (mesuré dans le cas de l'eau), conduisant à une production d'un tonnage important. Le temps de passage dans ce micromélangeur est variable allant de 30 à 150 millisecondes.

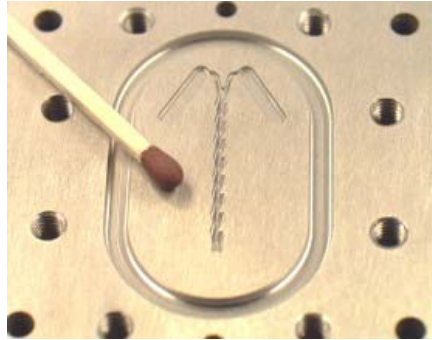


Figure 2.7 - Photographie du Caterpillar (source IMM)

L'un des problèmes principaux lié à la faible taille des microcanaux et à l'important rapport surface par volume est la présence de frottements conduisant à des encrassements. Pour éviter ce problème, ces dispositifs microstructurés ainsi que l'ensemble du montage expérimental ont dû être très régulièrement nettoyés par de l'eau, de l'éthanol ainsi que de l'air comprimé pour être sûr de bien 'décoller' toute impureté résiduelle. De même, à chaque changement de formulation, l'intégralité du montage a été systématiquement nettoyée.

Un dépôt dans les micromélangeurs conduirait à une diminution du diamètre hydraulique et donc à des résultats faussés en terme de dissipation énergétique, mais également à la présence de corps étrangers dans les émulsions diminuant ainsi leur qualité.

Pour s'assurer de la propreté du micromélangeur, des mesures régulières de débits en fonction de la perte de charge ont été effectuées tout au long de ce travail de thèse en utilisant ces deux micromélangeurs. Les pertes de charge des phases aqueuse et organique ont pu être mesurés ( $\Delta P_C$  et  $\Delta P_D$ , respectivement).

Les résultats obtenus au début (initial) et à la fin (final) de cette thèse sont présentés figure 2.8 pour le V-type et figure 2.9 pour le Caterpillar. Le fluide utilisé est de l'eau distillée.

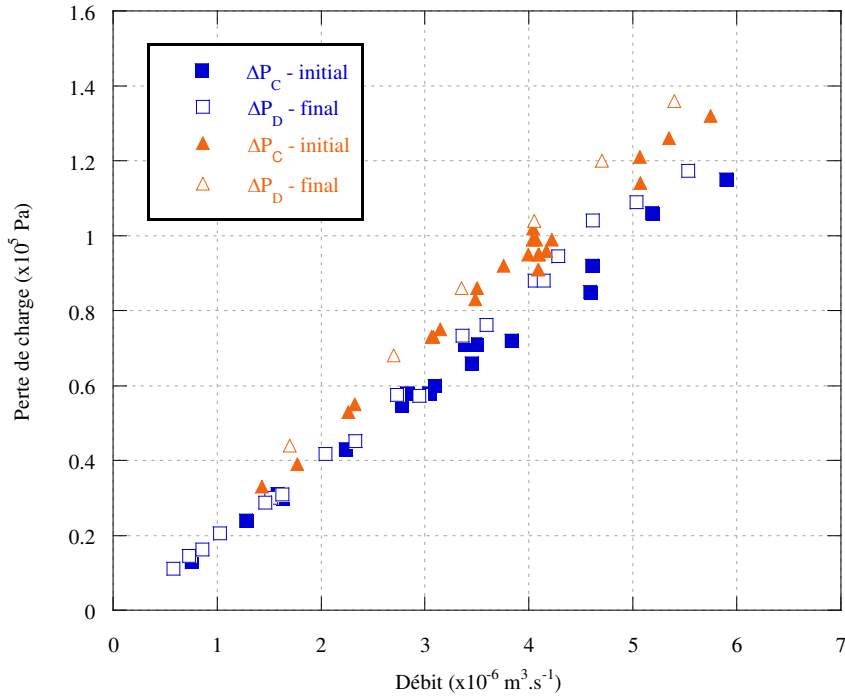


Figure 2.8 - Vérification de la propreté du V-type

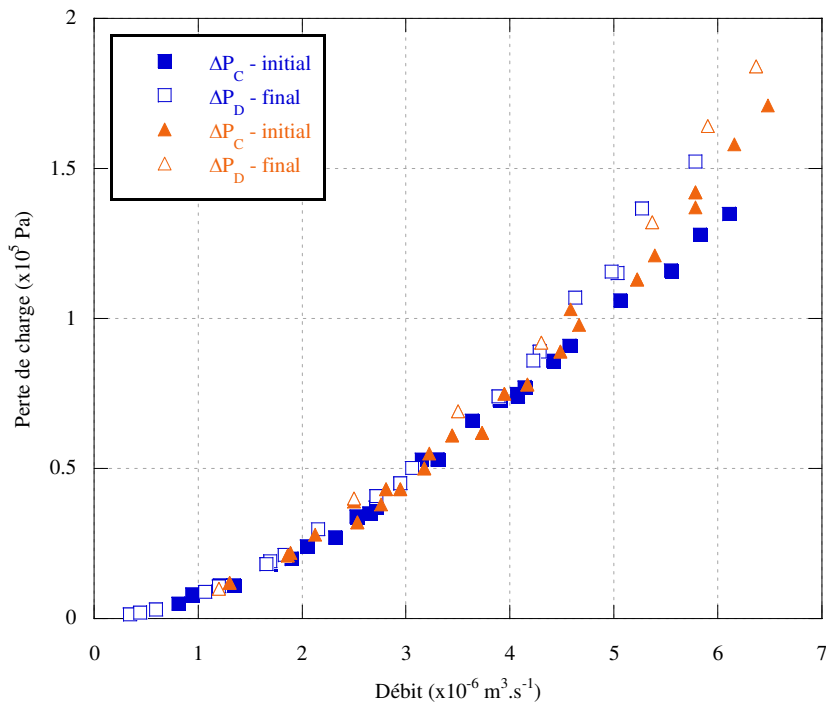


Figure 2.9 - Vérification de la propreté du Caterpillar

Les écarts obtenus pour les deux micromélangeurs sont présentés dans le tableau 2.1. A la vue de ces résultats, une très faible augmentation de la perte de charge a été constatée au cours de cette étude, correspondant plus à l'imprécision expérimentale qu'à un véritable encrassement des micromélangeurs. Nous pouvons donc en déduire que le nettoyage de ces dispositifs a été

convenablement effectué et que les résultats obtenus pour les formulations testées sont valables.

Tableau 2.1 - Ecart entre valeurs initiales et finales de pertes de charge pour les deux micromélangeurs

Micromélangeur	Perte de charge	Ecart entre valeurs initiales et finales
V-type	$\Delta P_C$	8,7%
	$\Delta P_D$	8%
Caterpillar	$\Delta P_C$	13,7%
	$\Delta P_D$	14,3%

Notons que les pertes de charge mesurées ( $\Delta P_M$ ) ne représentent pas les pertes de charge liées uniquement aux canaux des micromélangeurs ( $\Delta P_N$ ). En effet, il faudra majorer ce dernier paramètre par les pertes de charge liées aux tubes en amont et en aval de ces dispositifs ( $\Delta P_T$ ). Ainsi, la perte de charge mesurée est obtenue selon la relation :

$$\Delta P_M = \Delta P_N + \Delta P_T \quad (2.1)$$

Que ce soit en amont ou en aval des micromélangeurs, les pertes de charge  $\Delta P_T$  ont été calculées en ajoutant les pertes de charge dites régulières liées au frottement sur les parois, aux pertes de charge dites singulières provenant de la modification de la vitesse ou de la direction de l'écoulement à cause de coudes, rétrécissements...

En utilisant uniquement de l'eau permutée, les pertes de charge liées uniquement aux micromélangeurs V-type et Caterpillar nommées  $\Delta P_N$  ont été calculées et représentent respectivement plus de 99% et 85% des pertes de charge totales.

Ainsi, les pertes de charge mesurées par les capteurs  $\Delta P_M$  seront utilisées directement dans la suite de ce travail pour représenter les pertes de charge liées uniquement au V-type et devront être corrigées pour représenter les pertes de charge liées uniquement au Caterpillar.

Les micromélangeurs préalablement cités ont été fabriqués en acier inoxydable et fonctionnent comme des boîtes noires : il est difficile, voire impossible de comprendre comment se forment les gouttelettes à l'intérieur de ces dispositifs. Des expériences ont alors



dû être réalisées en utilisant des micromélangeurs transparents, de géométries semblables à celles des micromélangeurs en inox.

Dans le but de comprendre la formation de gouttelettes dans le V-type, un micromélangeur en PMMA provenant de la société Dantec a été initialement utilisé (Figure 2.10). Le PMMA est un polymère amorphe, rigide, d'excellente transparence et donc idéal pour des applications optiques, faisant partie des résines acryliques. Le PMMA est résistant à la majorité des solutions aqueuses inorganiques, mais un contact prolongé avec des alcools concentrés, des hydrocarbures aromatiques et chlorés peut ramollir ou dissoudre le polymère. Il s'agit d'un matériau léger d'une densité de 1,19, obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle. Le micromélangeur en PMMA est composé de canaux de section circulaire de 800 micromètres en amont de la jonction et de 600 micromètres en aval, ainsi que d'une jonction en Y de 55 ° et de cinq rétrécissements.

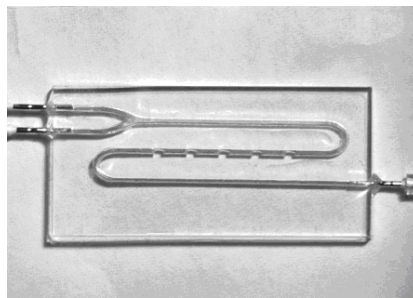


Figure 2.10 - Micromélangeur en Y

Un second micromélangeur, provenant de l'Université de Tianjin (Chine), a également été utilisé afin de comprendre le fonctionnement du V-type (Figure 2.11). Ce dispositif en verre possède des canaux rectangulaires de 110 micromètres de largeur et 40 micromètres de hauteur et une jonction en Y de 120° : il présente donc une grande ressemblance avec le V-type. Il est toutefois nécessaire de souligner les différences de géométrie entre ces deux dispositifs. Dans le cas du micromélangeur avec la jonction en Y, les gouttelettes sont formées au sein même du dispositif, au niveau de la jonction et sur un même plan, alors que dans le cas du V-type, des couches successives de phases aqueuse et organique se succèdent, conduisant à la formation de gouttelettes en sortie de mélangeur.

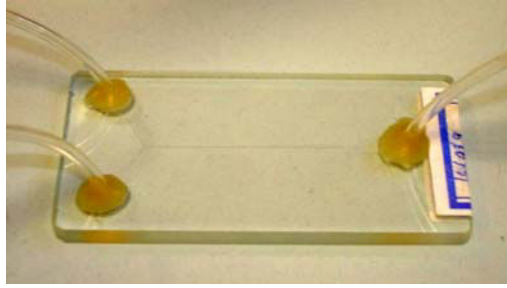


Figure 2.11 - Micromélangeur avec une jonction en Y

Dans le but de comprendre la formation de gouttelettes dans le Caterpillar en acier inoxydable, un Caterpillar en PMMA a été conçu et nous a été fourni par IMM (Figure 2.12). Il est similaire en tous points à celui en inox : il possède également 8 éléments en série et un canal de 1200 micromètres (CPMM-R1200/8).



Figure 2.12 - Micromélangeur Caterpillar en PMMA (CPMM - R1200/8)

Un dispositif expérimental a été mis en place dans le but d'introduire les phases aqueuse et organique tout en maintenant constants les débits pour une ouverture de vanne donnée, dans ces différents dispositifs transparents. Du fait de la fluctuation régulière et aléatoire de la pression de l'air comprimé du réseau, une bouteille d'azote a été utilisée pour mettre sous pression un réservoir tampon permettant d'alimenter les deux réservoirs en PMMA contenant les phases aqueuse et organique. Le réservoir tampon permet d'éviter tout retour et de réguler la pression afin de conduire à des débits parfaitement réguliers.

## II. VISUALISATION

La caractérisation des gouttelettes produites, et plus largement des émulsions, ne serait pas possible sans méthodes d'analyse sophistiquées. La forme et la taille des gouttes et gouttelettes formées par l'intermédiaire des buses et des micromélangeurs transparents

peuvent être obtenues par caméra rapide. De même, l'écoulement dans les dispositifs microstructurés est caractérisé à partir de la méthode optique micro-PIV.

### II.1. Caméra rapide

Afin de visualiser la formation de gouttes dans des colonnes ou de gouttelettes dans des micromélangeurs, l'utilisation d'une caméra rapide est primordiale. Elle permet de filmer avec une très grande résolution (1280 × 1024 pixels) jusqu'à 500 images par seconde et avec une résolution moindre jusqu'à 100000 images par seconde. Son capteur CMOS engendre un faible bruit et une très bonne qualité d'image. Les images filmées sont capturées à l'aide d'un logiciel (CamControl version 1.21) qui permet à la fois de stocker mais aussi de visionner plusieurs fois les séquences souhaitées.

### II.2. La méthode optique micro-PIV

L'écoulement au sein des micromélangeurs peut être caractérisé en utilisant une méthode optique appelée micro-PIV (micro Particle Image Velocimetry) permettant d'obtenir des champs de vitesse au sein de fluidesensemencés par des particules traçantes. L'appareillage est constitué d'un microscope inversé, d'une caméra et d'un logiciel permettant le traitement des images. Deux techniques d'illumination des particules traçantes existent actuellement. Dans la plupart des travaux faisant l'objet d'études réalisées par micro-PIV, l'éclairage de ces particules se fait par un laser. Les particules traçantes doivent alors être fluorescentes et l'appareillage posséder un filtre. La seconde solution consiste à illuminer le micromélangeur à l'aide d'un micro-strobe contenant une diode. La caméra filme alors les images par ombroscopie, c'est-à-dire que l'on observe l'ombre des particules. Les avantages principaux de cette dernière technique d'illumination sont divers : faible taille et donc encombrement réduit, consommation d'énergie limitée et coût amoindri. Par contre, l'un des inconvénients est de ne pas produire une intensité lumineuse suffisante pour obtenir des champs de vitesse dans des microcanaux de très petite dimension. Hagsäter *et al.* (2008) ont comparé les résultats obtenus grâce à ces deux méthodes d'illumination et ont montré un très bon accord entre ces deux techniques.

La qualité des résultats obtenus par le dispositif de micro-PIV dépend de nombreux paramètres tels que le diamètre des particules traçantes mais également les propriétés des objectifs.

### II.2.1. Choix des particules traçantes

Les problèmes principaux liés à cette technique de mesure concernent le choix du diamètre de particules traçantes. En fait, ces particules doivent être de taille suffisamment importante pour limiter les erreurs dues aux effets browniens et de taille suffisamment faible pour suivre correctement le fluide ensemené. En pratique, ces particules doivent avoir une masse volumique aussi proche que possible de celle du fluide ensemené et leur distribution granulométrique doit être la plus monodisperse possible. La taille idéale des particules peut ainsi être déterminée par calcul.

La première étape consiste à évaluer les écarts liés aux effets du mouvement brownien, estimés à partir du coefficient de diffusion  $D_A$ . Ce dernier paramètre a été défini par Einstein (1905) et simultanément par Sutherland (1905) :

$$D_A = \frac{\kappa T_{\text{emp}}}{3d_p \mu \pi} \quad (2.2)$$

Dans cette expression,  $\kappa$  est la constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ),  $T$  la température du fluide (K),  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide (Pa.s) et  $d_p$  le diamètre de particule (m).

Les erreurs relatives dues au déplacement aléatoire des particules peuvent alors être données par le rapport du déplacement des particules dû au mouvement brownien sur la vitesse du fluide :

$$\varepsilon = \frac{\sigma_x}{\Delta x} = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{2D_A}{\Delta t_i}} \quad (2.3)$$

Dans cette expression,  $\sigma_x$  est la déviation standard de déplacement d'une particule (m),  $D_A$  est le coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ),  $u$  la vitesse locale du fluide ( $m.s^{-1}$ ) et  $\Delta t_i$  le temps entre deux impulsions (s).

La seconde étape consiste à calculer la vitesse de sédimentation  $U$  d'une particule en régime de Stokes suivant l'équation :

$$U = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_c)}{18 \mu_c} \quad (2.4)$$

Dans cette expression,  $g$  est la gravité ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $\rho_p$  la masse volumique de la particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $\rho_c$  et  $\mu_c$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) et la viscosité dynamique de la phase continue (Pa.s), respectivement.

Dans notre cas, et compte tenu de ces différentes considérations, le diamètre de particules doit être compris entre 0,5 et 3 micromètres. De même, il est préférable que ces particules soient dépourvues de tensioactif afin de ne surtout pas modifier la tension interfaciale en écoulement diphasique.

Des particules hydrophiles en latex possédant une masse volumique de  $1056 \text{ kg.m}^{-3}$  et un diamètre moyen de 0,88 micromètres, de la société Merck Estapor, ont finalement été choisies. Les erreurs relatives liées au mouvement brownien sont ainsi de 1% pour un intervalle de temps entre deux pulsations de 100 microsecondes dans le cas d'une vitesse moyenne en phase aqueuse de  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ . On notera toutefois que les effets dus au mouvement brownien sont beaucoup plus marqués loin du centre du canal. Les effets de paroi induisent en effet de faibles vitesses de fluide. En utilisant ces particules traçantes, la vitesse de sédimentation est alors de  $2,5 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  pour une même vitesse moyenne de phase aqueuse.

### II.2.2. Profondeur de champ

Un second problème est lié à la résolution du système optique. En effet, le plan focal de chaque objectif du microscope possède une certaine « profondeur » c'est-à-dire que seules les particules, aux alentours du plan focal contribuent à la mesure du champ de vitesse.

Meinhart *et al.* (2000) ont défini une grandeur ( $\delta z_m$ ) appelée profondeur de champ qui est égale à deux fois la distance entre le plan focal et le lieu où les particules ne sont pas assez nettement distinguées par l'objectif pour contribuer à la mesure du champ de vitesse. Ce paramètre peut être calculé selon l'expression :

$$\delta z_m = \frac{3n\lambda_0}{Na^2} + \frac{2.16d_p}{\tan\theta_{ob}} + d_p \quad (2.5)$$

Dans cette expression,  $n$  est l'indice de réfraction du fluide,  $\lambda_0$  la longueur d'onde de la lumière émise dans le vide (m),  $\theta_{ob}$  l'angle de l'objectif,  $Na$  l'ouverture numérique de l'objectif et  $d_p$  la taille des particules traçantes (m).

$\delta z_m$  est ainsi la somme de la profondeur de mesure résultant de la diffraction  $\frac{3n\lambda_0}{Na^2}$ , de la géométrie  $\frac{2.16d_p}{\tan\theta_{ob}}$  et de la taille des particules  $d_p$ .

Les particules situées hors de la profondeur de champ contribuent à un bruit de fond. Ce bruit de fond, s'il est trop important peut nuire au traitement des images. Pour le diminuer, il peut être judicieux d'augmenter la profondeur de champ de la mesure.

Dans notre cas, le système de micro-PIV est constitué d'une caméra Flowsense d'une fréquence de 15 Hz et d'une résolution de  $2048 \times 2048$  pixels (Figure 2.13). Le microscope possède trois objectifs ( $\times 10$ ,  $\times 40$ ,  $\times 63$ ) mais seul l'objectif avec un grossissement de 10 a été utilisé conduisant ainsi à des fenêtres de visualisation de  $1400 \times 1400$  micromètres. L'ouverture numérique de cet objectif, qui détermine la quantité de lumière reçue par l'objectif est de 0,25. Le micromélangeur à analyser est placé au-dessus du dispositif de micro-PIV. Ainsi, le micromélangeur est illuminé par un microstrobe émettant à une longueur d'onde de 530 nanomètres. Enfin, un ordinateur est relié à la caméra et les images obtenues sont traitées par le logiciel FlowManager version 4.6. Ce logiciel effectue une corrélation croisée qui permet de calculer les champs de vitesse à partir de deux images successives, prises dans un intervalle de temps très faible et parfaitement bien contrôlé.

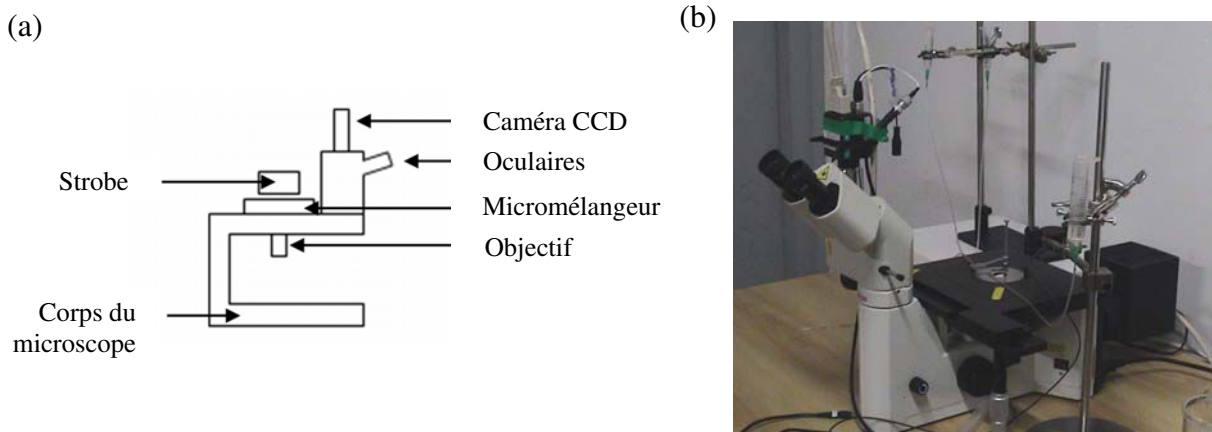


Figure 2.13 - (a) Schéma et (b) photographie du dispositif de micro-PIV

### III. CARACTERISATION

Il est indispensable de caractériser très précisément les fluides utilisés dans le cadre de ce travail. Pour ce faire, différents appareillages peuvent être utilisés tels qu'un tensiomètre et un rhéomètre.

#### III.1. Caractérisation des fluides

##### III.1.1. Le tensiomètre

Un tensiomètre de la marque Prolabo à équilibrage automatique a été initialement utilisé pour mesurer les tensions superficielles et interfaciales par la méthode de l'étrier. Cette technique consiste à suspendre un étrier au bras d'une balance et à l'immerger dans le liquide contenu dans une cuve de large diamètre. Un ménisque est formé à l'interface liquide/air lors de la montée de cet étrier. La force de traction augmente alors jusqu'à rupture du ménisque. La valeur de tension obtenue juste avant la rupture correspond à la tension superficielle.

Pour valider les mesures obtenues et réaliser des mesures plus fines, un tensiomètre ITC Teclis muni du logiciel Windrop for Windows a été par la suite utilisé. Dans le cadre de ce second appareillage, la goutte est éclairée par une source lumineuse, l'image de son profil est alors projetée sur une caméra CCD permettant d'enregistrer 25 images par seconde à une résolution de 640 par 512 pixels. Plusieurs fois par seconde, la tension interfaciale, la surface et le volume de la goutte sont ainsi calculés par le logiciel Windrop for Windows. Ce logiciel permet de calculer les tensions superficielle et interfaciale ainsi que les angles de contact à partir du contour d'une goutte présentant une symétrie de révolution. La forme de la goutte peut être déterminée à partir des effets de tension interfaciale et de gravité : le premier aura pour but de réduire l'aire interfaciale alors que le second aura tendance à allonger ou à aplatir la goutte en fonction de la méthode utilisée. Ainsi deux équations permettent le calcul de ces paramètres interfaciaux : l'équation de Young-Laplace et une équation de bilan de forces.

Afin de déterminer les tensions superficielle et interfaciale de différents fluides, ainsi que les angles de contact, quatre méthodes de mesure peuvent alors être utilisées :

- les gouttes pendante et montante (ou bulle montante) : une goutte (ou bulle) de volume connu est formée automatiquement à l'extrémité d'une seringue et une mesure de l'angle

entre la base de la goutte (bulle) et le plan horizontal permet de déterminer les tensions interfaciale ou superficielle.

- le dépôt de goutte et le dépôt inverse : la goutte est déposée sur une plaque parfaitement propre et horizontale. L'angle de contact que forme cette goutte avec le plan peut alors être mesuré. En fonction de la masse volumique du fluide, le dépôt inverse sera préférentiellement utilisé.

Ces méthodes sont donc purement optiques et nécessitent un parfait réglage de l'appareil, que ce soit le focus, la verticalité de la seringue et la calibration de l'asservissement du moteur. De plus, une connaissance préalable des masses volumiques des différents fluides est nécessaire pour les mesures. La tension mesurée s'affiche en temps réel sur l'ordinateur.

### III.1.2. Le rhéomètre

- Rhéologie

Etymologiquement, la rhéologie est une science qui traite de l'écoulement et de la déformation des matériaux sous l'action de contraintes. Ce terme fut inventé par Eugène Bingham en 1928 et provient d'un mot grec signifiant 'écoulement'. Elle permet d'analyser les comportements mécaniques des substances et d'établir leurs lois de comportement. En réalité, la rhéologie a été créée pour répondre aux besoins de la technologie moderne et s'intéresse à un nombre considérable de corps tels les métaux et alliages, les plastiques et caoutchoucs, les produits pétroliers, les sols, les roches...

Avant de parler de fluides newtoniens et non-newtoniens, il est primordial de définir le mouvement de cisaillement. En fait, un mouvement de cisaillement a lieu dès lors qu'un échantillon est placé entre deux surfaces faiblement espacées, dont l'une est immobile et l'autre est animée d'un mouvement. Dans ce cas, le mouvement est laminaire et le fluide est assimilé à une superposition de couches adjacentes très minces sans aucun transfert de matière entre chacune d'elles. Deux grandeurs permettent de caractériser ce cisaillement : la vitesse et la contrainte de cisaillement.

La vitesse de cisaillement, également appelée gradient de vitesse, s'exprime en  $s^{-1}$ . Elle caractérise la variation de la vitesse entre les couches et est égale au rapport de la vitesse  $u$  par l'épaisseur de l'échantillon  $e$ .



$$\dot{\gamma} = \frac{du}{de} \quad (2.6)$$

La contrainte de cisaillement peut être calculée à partir du déplacement relatif de plusieurs couches, il apparaît alors des frottements entre ces couches, forces qui s'exercent tangentiellement à leurs surfaces. En rapportant à l'unité de surface, la contrainte de cisaillement, exprimée en Pascal, peut en être déduite :

$$\tau = \frac{dF}{dS_u} \quad (2.7)$$

Il est maintenant possible de décrire rapidement les différents comportements des fluides. Dans le cas d'un comportement dit newtonien, la viscosité reste constante indépendamment de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte. Peu de matériaux présentent ce comportement dans une gamme étendue de sollicitations. Le liquide de Newton est en fait caractérisé par une proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de cisaillement. A l'opposé, un solide idéal qui ne se déformerait pas, même sous l'action de forces élevées, est appelé solide d'Euclide, mais il existe également un solide de Hooke qui se déforme linéairement avec la contrainte.

Ces différents comportements peuvent être associés pour représenter de nombreux comportements tels que les fluides non-newtoniens. Ainsi, à chaque valeur du couple, vitesse de cisaillement/contrainte de cisaillement, correspond une valeur de viscosité. Parmi ces fluides non-newtoniens, citons les fluides rhéofluidifiants (leur viscosité diminue avec une augmentation de la vitesse de cisaillement), rhéoépaississants (leur viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement), les fluides de Bingham (qui possèdent une contrainte seuil d'écoulement) et les fluides viscoélastiques (qui possèdent à la fois un comportement visqueux et élastique) (Figure 2.14).

Beaucoup de matériaux sont dits viscoélastiques. Les plus connus sont les polymères, mais d'autres matériaux ont ce même comportement tels que les pâtes boulangères ou les argiles. Plusieurs tests permettent de caractériser ce type de fluide comme par exemple les expériences en fluage, en relaxation de contrainte, ou en oscillation. Certains fluides présentent même une anisotropie des contraintes normales nommées  $N_1$ , liée au fait que l'écoulement de cisaillement modifie la structure du fluide. Les contraintes normales dépendent alors de la vitesse de cisaillement.

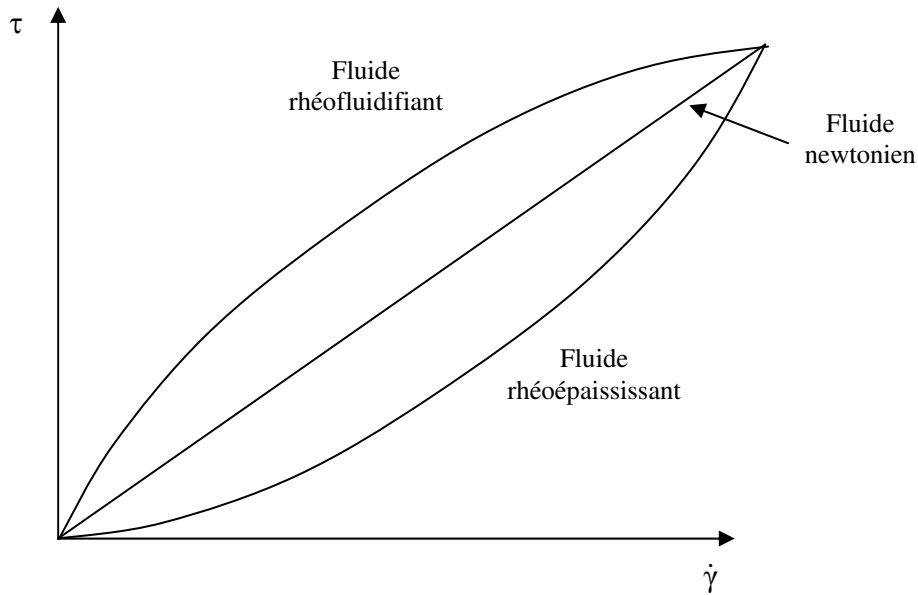


Figure 2.14 - Comportement d'écoulement de différents types de fluides

Dans une certaine gamme de vitesses de cisaillement, la viscosité peut être représentée par une loi de puissance, dans le cas de fluides non-newtoniens :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.8)$$

Dans le cas particulier d'un fluide newtonien,  $n$  est égal à 1. Dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant ou rhéoépaissant,  $n$  est respectivement inférieur ou supérieur à 1. Toutefois, cette représentation pose quelques problèmes quant à la représentation physique des paramètres  $n$  et  $K$ .

La loi de Carreau permet également d'obtenir une bonne représentation de la viscosité selon l'expression :

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = \left[ 1 + (\lambda\dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2.9)$$

Dans cette expression,  $\mu_0$  et  $\mu_{\infty}$  représentent respectivement les viscosités à cisaillement nul et infini (Pa.s),  $\lambda$  une constante de temps du fluide (s),  $n$  un exposant de loi de puissance,  $a$  un paramètre qui décrit la transition entre le comportement à faible cisaillement et la région en loi de puissance.

- Rhéomètre

L'appareil utilisé pour mesurer la viscosité des émulsions produites, ainsi que les produits entrant dans la composition de ces émulsions, est un rhéomètre à contrainte imposée de marque Carrimed, modèle CSL 100.

Plusieurs cônes ont été utilisés de diamètre et d'angles différents en fonction de la viscosité de l'échantillon à analyser. Le produit étudié est placé entre un plateau et un cône de révolution dont l'axe est perpendiculaire au plan. Un mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant au cône une vitesse de rotation croissante, le plateau demeurant fixe. L'échantillon se décompose alors en plusieurs couches animées de vitesses angulaires de rotation différentes variant continûment de zéro pour la couche en contact avec le plan fixe à  $\omega$  pour la couche en contact avec le cône. La mesure du couple nécessaire pour obtenir la vitesse de rotation désirée permet ensuite de calculer la valeur de la contrainte ( $\tau$ ) pour une vitesse de cisaillement donnée ( $\dot{\gamma}$ ) et d'en déduire la valeur de la viscosité ( $\eta$ ).

### III.1.3. Propriétés des fluides utilisés

Plusieurs fluides ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Une formulation industrielle et une formulation académique, proche d'une formulation cosmétique, ont été testées par l'intermédiaire du montage expérimental et des micromélangeurs en acier inoxydable. D'autres formulations, à base d'eau et d'huile de silicone, ont également été utilisées aussi bien pour les études avec les micromélangeurs en acier inoxydable qu'avec les dispositifs transparents.

- Formulation académique

La première formulation testée avec les micromélangeurs en acier inoxydable est proche d'une formulation cosmétique. Elle est composée d'une phase aqueuse à laquelle est ajoutée un tensioactif ainsi que d'une phase organique. Cette formulation a la particularité de former des émulsions simples.

- Formulation industrielle

La seconde formulation est une formulation industrielle actuellement utilisée par la société Procter & Gamble dans le domaine de la détergence et commercialisée en tant qu'adoucissant. Cette formulation est constituée d'une phase aqueuse, d'une phase organique ainsi que d'additifs. Plus précisément, la phase aqueuse contient de l'eau permutée, de l'acide chlorhydrique, du sel, un anti-oxydant et un agent bactériostatique.

La phase organique est constituée d'isopropanol et de tensioactif. Le tensioactif, nommé chlorure de diethyl ester diméthyl ammonium (DEEDMAC), est constitué d'une tête polaire et de deux chaînes apolaires : il s'agit d'un tensioactif bicaténaire (Figure 2.15).

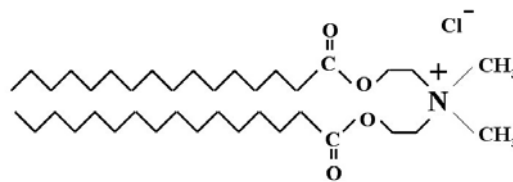






Figure 2.15 - Molécule de DEEDMAC

Ce tensioactif cationique permet de réduire le frottement entre les fibres et entre les fibres et la peau. Les molécules de DEEDMAC chargées positivement sont en fait attirées par les charges négatives telles que les protéines et les fibres synthétiques. Pendant de nombreuses années, un autre tensioactif le DTDMAC a été utilisé mais le DEEDMAC est maintenant préféré de par sa biodégradabilité (Giolando *et al.*, 1995).

Les propriétés particulières de cet adoucissant sont notamment conférées par l'agent tensioactif qui va avoir tendance à former des micelles sous la forme de vésicules, en présence d'une phase aqueuse.

En fait, Krafft et Wiglow (1895) ont montré que la solubilité du tensioactif s'accroît fortement à partir d'une température seuil appelée 'Température de Krafft'. Cette augmentation est due à la formation de petits agrégats nommés micelles. En fonction de la taille relative des parties polaire et apolaire, ainsi que de la structure de la molécule de tensioactif, des micelles inverses, des vésicules, des micelles sphériques ou cylindriques peuvent être formées (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 - Structure des systèmes moléculaires organisés

Taille de la chaîne apolaire	Taille de la tête polaire	Type de tensioactif
Double	Petite	 Micelle inverse
	Grande	 Bicouche plane ou vésicule
Simple		 ou 

Dans notre cas, en présence d'un tensioactif bicaténaire et d'une grande tête polaire, des vésicules seront formées.

Cette formation de micelles en vésicules permet de conférer des propriétés particulières à l'adoucissant (Figure 2.17). Lors du dépôt des vésicules sur les fibres, les agents actifs sont déposés sur la fibre, tandis que l'eau contenue dans les vésicules va s'évaporer durant le séchage et les vésicules vont libérer par diffusion les parfums durant plusieurs heures.

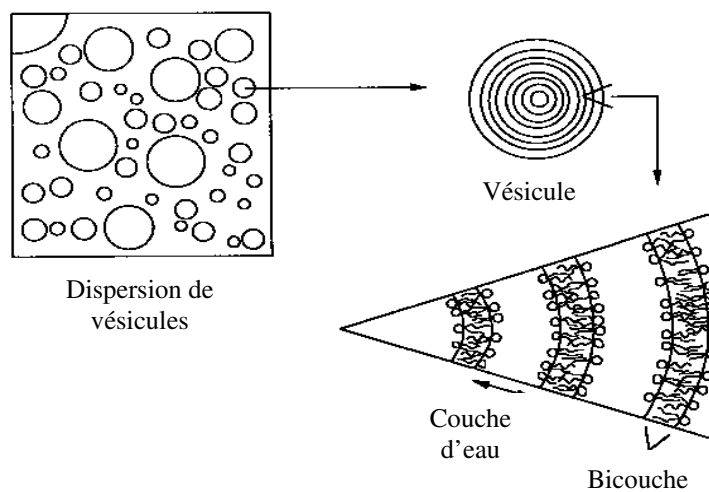


Figure 2.16- Schématisation des vésicules

La composition exacte des phases aqueuse et organique ne sera pas représentée ici car une formulation simplifiée a été utilisée dans le cadre de cette étude, n'utilisant par exemple, pas de parfum, de colorant et d'agents bactériostatique et anti-oxydant.

A température ambiante, la phase organique ressemble à une cire. Cet adoucissant sera donc préparé à une température de 70°C, comprise entre les températures de fusion et de vaporisation de la phase organique. Pour cette raison, le montage expérimental a dû être complètement calorifugé. Avant d'introduire les fluides dans les deux réservoirs prévus à cet effet, les phases aqueuse et organique sont chauffées dans un bain thermostaté maintenu à 70°C.

Les propriétés des phases aqueuse et organique sont regroupées dans le tableau 2.3. Notons que la phase organique a un comportement d'écoulement non-newtonien, c'est pourquoi aucune valeur de viscosité ne figure dans ce tableau pour la phase organique.

*Tableau 2.3 - Propriétés physico-chimiques de la formulation de Procter & Gamble à 70°C*

	Viscosité ( $\times 10^{-3}$ Pa.s)	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
Phase aqueuse	0,4	977
Phase organique	-	870

La figure 2.17 représente la viscosité de la phase organique en fonction de la vitesse de cisaillement, établie à 70°C. Elle nous permet de constater que le DEEDMAC a un comportement non-newtonien car sa viscosité varie en fonction de la vitesse de cisaillement et qu'il est également rhéofluidiant.

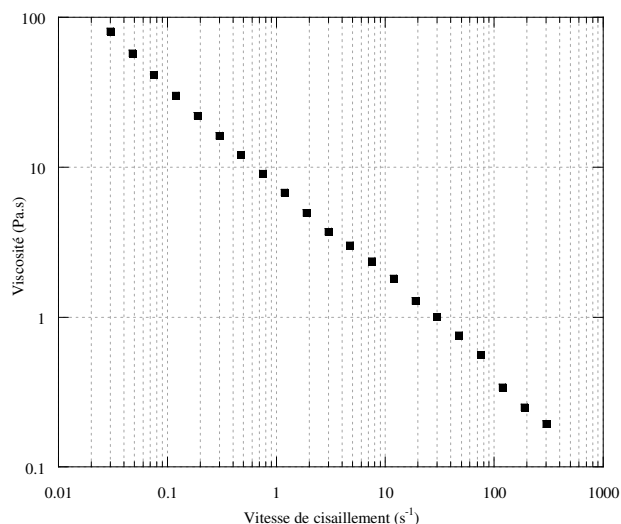


Figure 2.17 - Courbe de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour le DEEDMAC à 70 °C

#### ▪ Formulations académiques

Les formulations précédentes n'ont pas pu être testées dans les micromélangeurs transparents du fait de leur trop grande viscosité, induisant des pressions en amont très importantes.

Pour produire des émulsions simples huile-dans-eau peu concentrées, des formulations académiques constituées d'une phase aqueuse composée d'eau distillée et de tensioactif à différentes concentrations ainsi que d'une phase organique telle qu'une huile de silicone ont été utilisées.

#### Tensioactif

Le sodium dodécyl sulfate (SDS), de formule brute  $C_{12}H_{25}NaO_4$  et également connu sous le nom de laurylsulfate de sodium, est un tensioactif ionique de masse molaire  $288,38 \text{ g.mol}^{-1}$  et de densité  $1010 \text{ kg.m}^{-3}$  que nous retrouvons dans des formulations de produits de grande consommation tels que les shampoings, les mousses à raser ou les dentifrices du fait de ses capacités moussantes et épaississantes. La molécule de SDS, représentée sur figure 2.18, est constituée d'une partie apolaire à 12 carbones ainsi que d'une tête polaire composée d'un groupement sulfate.

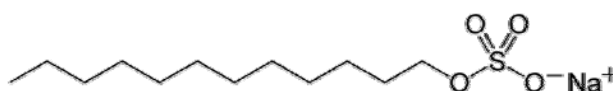


Figure 2.18 - Molécule de SDS

Cette molécule est très couramment utilisée dans le domaine de l'émulsification du fait de sa faible taille qui lui confère des propriétés de migration très rapides à l'interface eau-huile. Parfaitement soluble dans l'eau avec un HLB (balance hydrophile / lipophile) de 40, elle sera introduite dans la phase aqueuse et permettra de former des émulsions huile-dans-eau. Sa concentration micellaire critique, à partir de laquelle des micelles seront formées en phase aqueuse, est de 0,25 % w/w.

Dans le cadre de ce travail, les différentes études ont été réalisées avec du SDS de la marque Amresco.

### Phases aqueuses

La plupart des phases aqueuses utilisées dans ce travail ont été produites à partir d'eau distillée provenant de la permutation de l'eau traditionnelle du robinet par des cartouches de résines échangeuses d'ions.

Les propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses contenant du SDS et du glycérol sont représentées dans le tableau 2.4.

*Tableau 2.4 - Propriétés physico-chimiques des phases aqueuses obtenues à 20°C*

	Viscosité ( $\times 10^{-3}$ Pa.s)	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Tension superficielle ( $\times 10^{-3}$ N.m <sup>-1</sup> )
Eau pure	1	998	72
Eau + 0,1% SDS	1	998	50,3
Eau + 0,25% SDS	1	998	38,1
Eau + 0,5% SDS	1	998	37,6
Eau + 1% SDS	1	998	36,5
Eau + 2% SDS	1	998	36,1
Eau + 3% SDS	1	998	35,4
Eau + Glycérol 50%	8,8	1100	58,3
Eau + Glycérol 70%	26,9	1150	57,6



Dans certains cas, des polymères ont été ajoutés à l'eau distillée à diverses concentrations dans le but d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse.

Le Emkarox HV 45 est un polyalkylène glycol utilisé industriellement en tant que lubrifiant synthétique. Les solutions aqueuses contenant ce produit sont newtoniennes. Dans ce travail, différentes concentrations en Emkarox ont été utilisées : 10, 20, 25, 30 et 80% w/w, conférant à la phase aqueuse des propriétés physico-chimiques différentes en terme de viscosité, de tension interfaciale et de masse volumique. Le tableau 2.5 regroupe toutes ces données.

Tableau 2.5 - Propriétés physico-chimiques des solutions de Emkarox HV45 obtenues à 20 °C

	Viscosité ( $\times 10^{-3}$ Pa.s)	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Tension superficielle ( $\times 10^{-3}$ N.m <sup>-1</sup> )
HV45 10%	10	1005	50,4
HV45 20%	15,4	1007	43,7
HV45 25%	30	1010	40,8
HV45 30%	37,8	1020	40
HV45 80%	1200	1060	37,3

Le Polyacrylamide (PAAm) est un polymère linéaire de masse molaire moyenne  $6,96 \times 10^3$  kg.mol<sup>-1</sup>. Sa dissolution dans de l'eau permet de obtenir des phases aqueuses très visqueuses présentant un comportement viscoélastique et rhéofluidifiant.

Dans le cadre de ce travail, du polyacrylamide AN 905 SH a été utilisé à une concentration de 0,10% w/w, provenant de la marque SNF Floerger. La courbe d'écoulement du PAAm à 0,10% est présentée sur la figure 2.19. A des concentrations plus importantes, ce type de courbe peut être divisé en trois zones distinctes : un premier plateau newtonien à de très faibles vitesses de cisaillement, une zone de rhéofluidification du fluide ainsi qu'un second plateau newtonien à de fortes vitesses de cisaillement. Sur cette figure 2.20, nous pouvons uniquement observer la zone de rhéofluidification du fluide ainsi que le début du second plateau newtonien pour de plus fortes vitesses de cisaillement.

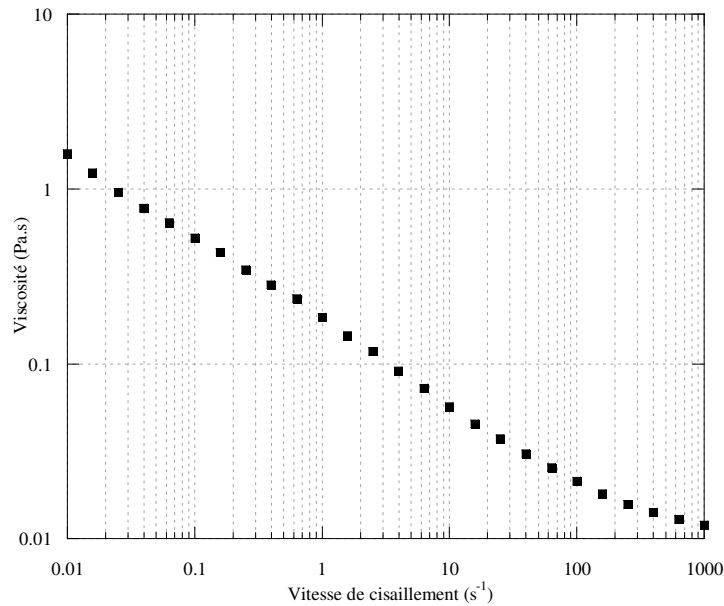


Figure 2.19 - Courbe de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour le PAAm 0,10% w/w

### Phases organiques

Des huiles de silicone de différentes viscosités ont été utilisées comme phases organiques dans la production d'émulsions. Les huiles, sous la dénomination HS5 et HS10 proviennent de la marque Dow Corning tandis que les huiles HS50 et HS100 sous la dénomination Rhodorsil 47V50 et Rhodorsil 47V100 de la marque Prolabo.

Les différentes propriétés physico-chimiques de ces huiles sont résumées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 - Propriétés physico-chimiques des huiles de silicone obtenues à 20°C

	Viscosité ( $\times 10^{-3}$ Pa.s)	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	Tension superficielle ( $\times 10^{-3}$ N.m <sup>-1</sup> )
HS5	6	915	18,5
HS8	8	925	
HS10	11	934	19,7
HS100	111	960	20,2

Les tensions interfaciales entre les différents fluides cités sont référencées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 - Valeurs des tensions interfaciales obtenues à 20°C

	HS5	HS8	HS10	HS100
Eau	33,1	-	22,2	17,6
Eau + 0,1% SDS	22	-	17,7	14,4
Eau + 0,25% SDS	12,6	-	11,5	10
Eau + 0,5% SDS	11,6	-	11,3	8,9
Eau + 1% SDS	-	10,9	-	-
Eau + 3% SDS	-	8,3	-	-
HV45 10%	-	-	21,7	-
HV45 25%	-	-	18,2	-
HV45 25% + 0,1% SDS	-	-	17	-

Après leur production, les émulsions générées par l'intermédiaire du montage expérimental sont analysées en utilisant un granulomètre, un rhéomètre et un microscope. Le rhéomètre ne sera toutefois pas décrit ci-dessous, l'ayant déjà été dans la partie précédente.

### III.2. Caractérisation des émulsions

#### III.2.1. Granulomètre

La taille des gouttelettes contenues dans les émulsions ainsi que leur distribution granulométrique conditionnent en grande partie la qualité finale de l'émulsion. Ainsi, il est impératif que ces deux paramètres soient mesurés avec une grande précision pour pouvoir comparer les émulsions produites. Toutes les émulsions ont été analysées directement après leur production.

Le granulomètre utilisé est un Malvern de type Mastersizer S banc long, permettant notamment d'analyser des émulsions, des suspensions et des poudres sèches et ayant une gamme de mesure de 0,05 à 3500 micromètres. Son principe de fonctionnement repose sur la diffraction laser de particules. Grâce à cette technique, une distribution granulométrique peut être obtenue.

La méthode d'analyse repose sur deux théories différentes, à choisir selon la taille des particules et la connaissance des propriétés optiques des fluides: la théorie de Mie et de Fraunhofer.

La théorie de Fraunhofer est la plus simple et est valable si les particules à étudier possèdent un diamètre supérieur à la longueur d'onde du rayon incident. Une petite particule diffractera le rayon laser néon-hélium aux grands angles alors qu'une plus grosse particule diffractera aux petits angles. Cette théorie est toutefois limitée en présence de très petites particules. En effet, dans le cas de particules de tailles inférieures à la longueur d'onde, la théorie de Fraunhofer n'est plus applicable et il sera préférable d'utiliser la théorie de Mie. Dans ce cas, les rayons lumineux peuvent alors être diffractés, diffusés ou réfléchis ce qui nécessite la connaissance de l'indice de réfraction des fluides utilisés.

Du fait du manque de connaissance des indices de réfraction des fluides utilisés, la théorie de Fraunhofer a toujours été utilisée dans le cadre de ce travail, comme dans l'industrie.

Pour chaque analyse, quelques gouttes de l'émulsion produite sont déposées dans le préparateur d'échantillon à voie liquide muni d'une pompe et d'un agitateur. Ce préparateur permet de réduire au maximum la quantité d'échantillon à utiliser du fait de son faible volume. Pour toutes les analyses, la vitesse de rotation de la pompe a été prise égale à 1600 tr.min<sup>-1</sup> afin d'éviter tout phénomène physico-chimique de déstabilisation d'émulsion et de manière générale tout changement de taille de gouttelettes lors de l'agitation et de la recirculation.

L'influence du milieu de dilution a également été étudiée mais n'a pas montré d'incidence sur les résultats obtenus.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus, toutes les émulsions ont été analysées 3 fois consécutivement. Les résultats de tailles de gouttelettes et de distribution granulométrique figurant dans la suite de ce travail sont ainsi des moyennes de ces trois mesures.

Le logiciel du granulomètre n'indique pas directement la distribution granulométrique des particules, mais leur fraction volumique dans différentes classes de taille. A partir de ces données, il est possible de déterminer différentes tailles de particules telles que le  $d_{10}$ , le  $d_{50}$  et le  $d_{90}$ . Le  $d_{10}$  indique, par exemple, que 10% des particules se situent en dessous de ce diamètre.

D'autres diamètres sont aussi beaucoup utilisés tels que le diamètre moyen en volume-surface  $d_{32}$  (diamètre de Sauter), défini ci-dessous ainsi que le diamètre moyen en volume-poids  $d_{43}$ .

$$d_{32} = \frac{\sum_i f_i d_i^3}{\sum_i f_i d_i^2} \quad (2.10)$$

Un paramètre, appelé coefficient de variance (CV), est couramment utilisé pour caractériser la largeur d'une distribution granulométrique. Le détail du calcul de CV est donné en annexe I. Pour  $0 < CV < 0,2$ , on parlera de distribution étroite, pour  $0,2 < CV < 0,5$  de distribution modérée, pour  $0,5 < CV < 1$  de distribution large. Au dessus de 1, la distribution est qualifiée d'extra-large.

### III.2.2. Microscope optique

Les émulsions ont été analysées à l'aide d'un microscope optique trinoculaire de marque Motic BA300. Ce microscope permet non seulement de réaliser des observations mais aussi d'enregistrer les visualisations à l'aide d'un logiciel MOTIC relié à une caméra numérique CMOS de résolution 2048 par 1536 pixels. La tête trinoculaire est inclinée de 30° pour permettre un meilleur confort d'utilisation. Cinq objectifs (×4, ×10, ×20, ×40, ×60) peuvent être utilisés en fonction de l'échantillon à analyser.



## CHAPITRE III

### Formation et déformation des gouttes





# CHAPITRE 3

## FORMATION ET DEFORMATION DES GOUTTES

Les phénomènes interfaciaux conditionnent en grande partie de nombreux procédés en écoulement liquide-liquide ou gaz-liquide. La forme, la taille ainsi que la vitesse de formation des gouttes ou des bulles seront totalement modifiées, selon les tensions interfaciale et superficielle. De même, l'effet d'échelle, macro ou microscopique, aura une influence plus ou moins significative sur la formation des inclusions, l'importance des forces n'étant pas la même selon que l'on se place dans le domaine de la microfluidique ou à une échelle plus importante. Ainsi, la formation de gouttes ou de bulles obtenue lors de la nucléation, de la production de mousses ou d'émulsions sera sans doute différente à ces différentes échelles.

En fait, lors de la formation de gouttes, un champ de cisaillement est notamment induit par la phase continue sur la phase dispersée, du fait de la différence de vitesses entre ces deux phases. Afin de simuler cette formation et pour se rapprocher des procédés classiques d'émulsification avec introduction de la phase dispersée dans la phase continue, nous utiliserons une colonne munie d'une buse d'injection. Cette colonne sera ensuite soumise à un écoulement orthogonal extérieur par l'intermédiaire d'un disque rotatif induisant un arrachement prématuré des gouttes.

La présente étude sera consacrée à la formation et la déformation de gouttes à l'échelle macroscopique. On décrira dans un premier temps les phénomènes observés selon les conditions opératoires dans le but de mettre en avant les paramètres clés qui présentent une influence sur les mécanismes de formation et de déformation de gouttes. L'influence des propriétés physico-chimiques ainsi que l'impact de la mouillabilité sur la taille des gouttes formées seront tout particulièrement analysés.

### **I. FORMATION DE GOUTTES SANS ECOULEMENT ORTHOGONAL EXTERIEUR**

Pour pouvoir comparer ultérieurement ces résultats expérimentaux à ceux obtenus en utilisant des micromélangeurs formant des émulsions huile-dans-eau, des gouttes d'huile seront donc

injectées dans de l'eau. Ainsi, la phase grasse sera introduite par l'intermédiaire d'une buse située à la base de la colonne en PMMA, tandis que la phase aqueuse sera stagnante dans cette première partie, puis en écoulement orthogonal dû à la présence d'un disque rotatif dans la seconde partie. Ainsi, une étude relativement simplifiée sera abordée dans un premier temps ; mais elle nous permettra néanmoins d'isoler chaque paramètre et d'étudier son influence sur la taille et la forme des gouttes générées.

Ainsi, différents paramètres seront testés successivement :

- *le diamètre interne de la buse  $d_O$*  : 1, 2, 3 et 4 mm respectivement
- *le matériau de la buse* : laiton, PVC, PMMA, acier inoxydable, téflon
- *la viscosité de la phase dispersée  $\mu_D$*  : trois huiles de silicone de différentes viscosités (6 ; 11 et 111 mPa.s) seront utilisées
- *la viscosité de la phase continue  $\mu_C$*  : des solutions aqueuses contenant du Emkarox HV45 à différentes concentrations (0 ; 10 et 25% massique) seront utilisées
- *la tension interfaciale  $\sigma_{CD}$*  : du tensioactif SDS sera introduit à différentes concentrations dans la phase aqueuse (0 ; 0,1 ; 0,25 et 0,5% massique)

L'utilisation de buses plates et capillaires avait été envisagée dans un premier temps pour réaliser cette étude. Des essais ont été effectués à partir de ces deux types de buses mais les buses plates présentaient un mouillage par la phase dispersée beaucoup trop important, rendant irrégulière la formation de gouttes et donc difficile pour la visualisation.

Ainsi, seules les buses capillaires ont finalement été utilisées après avoir été finement polies afin d'éviter tout problème de rugosité qui fausserait globalement les résultats.

### I.1. Formation de gouttes

Avant de décrire en détail l'influence de chaque paramètre, il est indispensable de comprendre précisément le mécanisme de formation de gouttes. Une visualisation par caméra rapide nous a permis de décomposer cette formation en plusieurs étapes successives.

Les figures 3.1 et 3.2 représentent la formation de gouttes en présence d'une phase aqueuse sans SDS au repos et d'une phase organique constituée d'huile de silicone HS10. La buse utilisée, de 2 mm de diamètre, est en laiton.

La figure 3.1 représente l'étape d'expansion de la goutte au niveau de la buse.

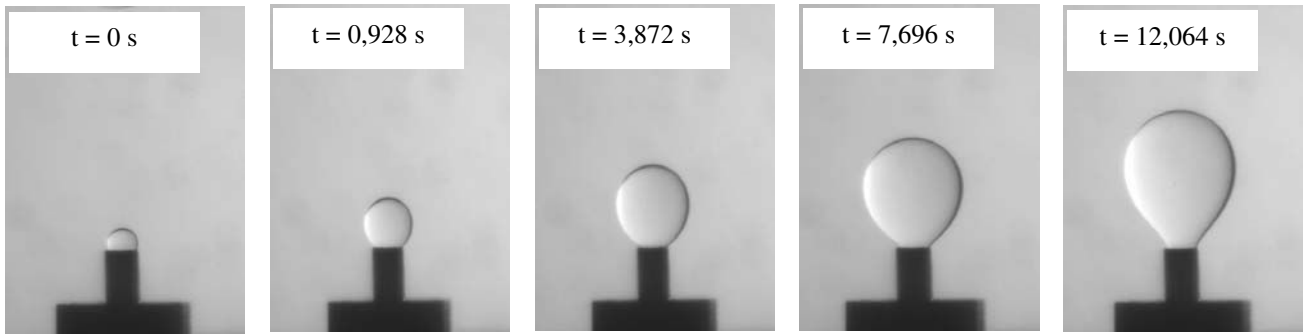


Figure 3.1 - Etape d'expansion de la goutte  
 (Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : huile de silicone HS10,  
 buse : laiton - 2mm, débit de phase dispersée :  $3,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

La seconde étape correspond au détachement de la goutte, induisant la formation d'un col qui va s'amincir progressivement avant de se rompre (Figure 3.2). Après son détachement et lors de son ascension, les différentes forces, notamment celle de tension interfaciale et de traînée, tendent à rendre cette goutte jusqu'à sa forme définitive d'équilibre.

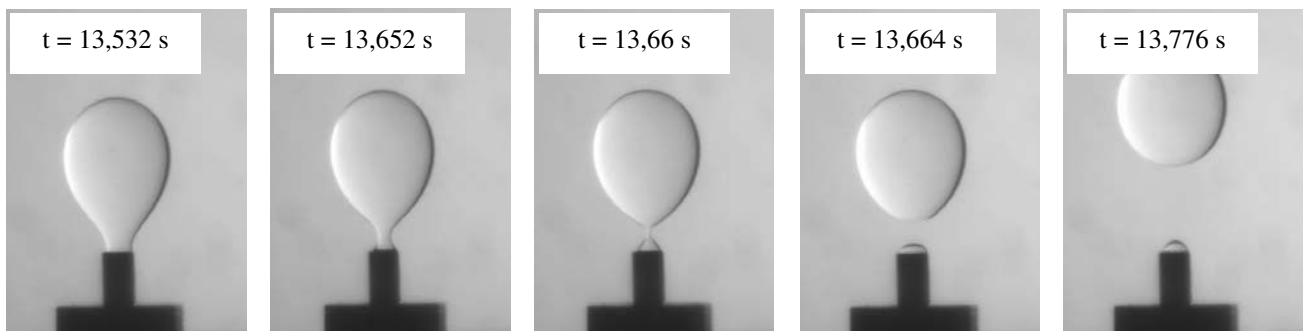


Figure 3.2 - Etapes de détachement et d'ascension de la goutte  
 (Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : huile de silicone HS10,  
 buse : laiton - 2mm, débit de phase dispersée :  $3,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Ces étapes seront plus ou moins marquées selon les paramètres physico-chimiques tels que le rapport de viscosité des phases, la tension interfaciale mais aussi les paramètres physiques (débit de la phase organique par exemple).

De même, la rupture du col sera plus ou moins rapide selon le débit de phase organique ou la viscosité des phases. En fait, le rapport des forces sera différent et fortement influencé par les paramètres opératoires, conduisant à des formes et à des tailles de gouttes différentes.

La formation des gouttes a aussi été observée par PIV et plusieurs champs de vitesse sont représentés sur la figure 3.3 en présence d'une buse en acier inoxydable ayant un orifice de 4 mm, de phases continue et dispersée composées respectivement d'eau et d'huile de silicone HS50.

Comme nous l'avons montré précédemment, la formation des gouttes à un orifice et sans écoulement orthogonal extérieur, peut être décomposée en deux grandes étapes : une première phase d'expansion radiale et une seconde phase de détachement et d'ascension.

Du fait de la faible vitesse de la phase d'expansion des gouttes, les champs de vitesse ne sont pas très marqués sur les figures 3.3 (a), (b). Nous pouvons toutefois observer que la phase continue est entraînée verticalement, dans la même direction que l'élongation de la phase dispersée.

A l'issue de cette phase d'expansion, la goutte se détache de la buse, d'où la formation d'un col. L'ascension de cette goutte induit une retombée du liquide de la phase continue et la formation de boucles de recirculation latéralement à la goutte. Ces boucles, visibles sur la figure 3.3(c), engendrent alors un cisaillement du col de la goutte. Le cisaillement et l'instabilité interfaciale vont donc détacher la goutte complètement (figure 3.3(d)).

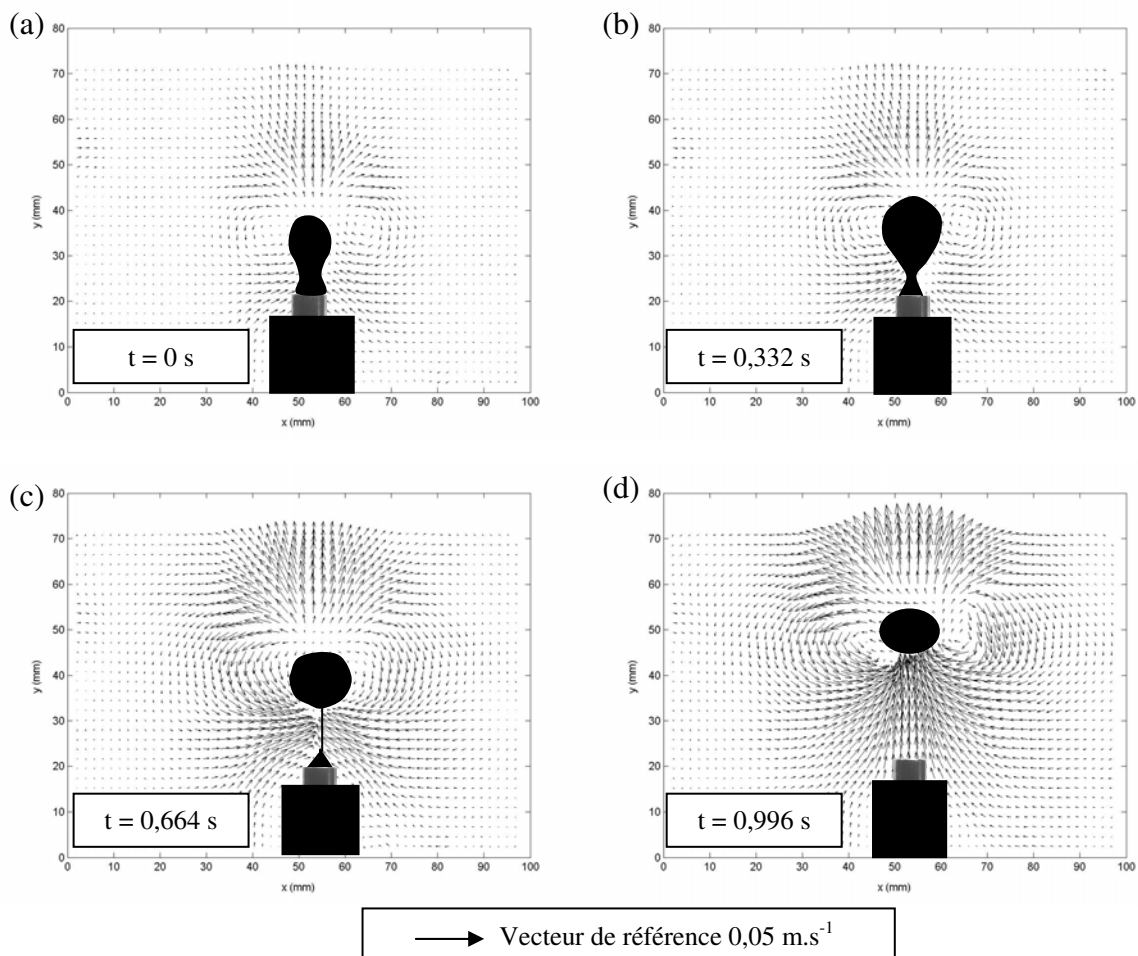


Figure 3.3 - Etapes de formation d'une goutte à un orifice  
(Buse de 4mm en acier inoxydable, phase continue : eau, phase dispersée : HS50, débit :  $1,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

## I.2. Influence des paramètres physiques et physico-chimiques sur la formation de gouttes

Après avoir identifié les étapes de formation de gouttes, nous nous intéresserons dans ce qui suit à l'influence des paramètres opératoires sur la forme et la taille des gouttes.

### I.2.1. Influence du diamètre interne de la buse

L'influence du diamètre interne de la buse sur le volume de la goutte a été le premier paramètre étudié. A titre d'exemple, la figure 3.4 représente le volume de goutte en fonction du débit d'huile de silicone HS10 pour quatre diamètres de buses en laiton.

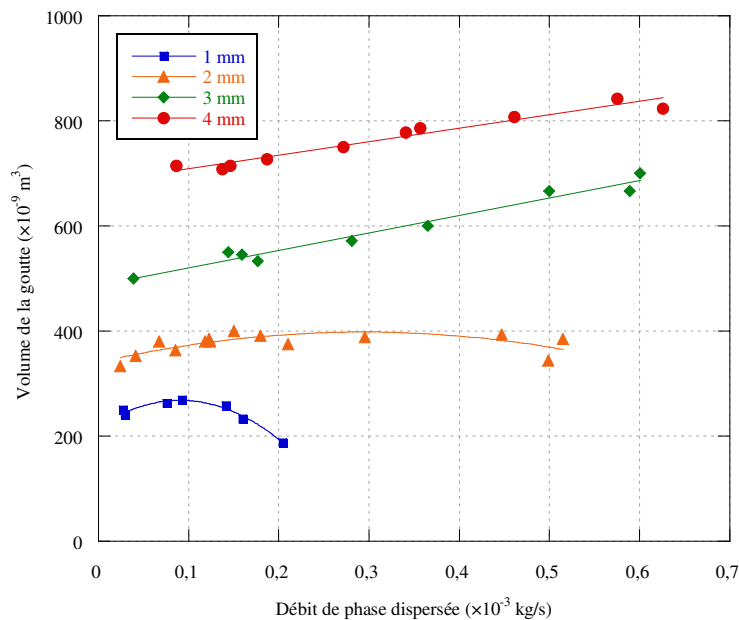


Figure 3.4 - Influence du diamètre interne de la buse  
(Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : huile de silicone HS10, buse : laiton)

On peut noter que le volume des gouttes augmente comme prévu avec le diamètre de la buse. En effet, l'augmentation de la section de la buse offerte à l'écoulement de la phase dispersée conduit à la formation de gouttes de plus grande taille. Ce résultat est logiquement confirmé par les expériences.

Notons également que l'évolution du volume de gouttes en fonction du débit de la phase dispersée obtenu avec des petits diamètres de buses (1 et 2 mm) présente un maximum très fréquemment observé (Rao *et al.*, 1966). Ces deux courbes peuvent être décomposées en deux parties distinctes : une première étape d'augmentation et une seconde de diminution du volume de la goutte. Le débit à partir duquel le volume décroît est appelé 'débit critique'.

La présence de ce ‘débit critique’ peut s’expliquer comme suit : à faible débit de phase organique, chaque goutte se forme indépendamment de la suivante. Lors de l’augmentation de ce débit, les gouttes se forment à une fréquence accrue avec un intervalle spatial diminué entre gouttes, chacune d’elles entraînant la suivante dans son sillage, qui aura alors un volume plus faible lié à son détachement prématuré. Il s’agit donc d’interactions en ligne entre les gouttes. Il est à noter que l’obtention de ce débit critique n’est pas systématique et que seule la première étape d’augmentation du volume de goutte sera parfois visualisable (cas des buses de 3 et 4 mm de diamètre) : on passe alors en régime de jet avant d’avoir obtenu un débit critique. De manière générale, la présence de ce débit critique sera donc plus marquée en présence de buses de faible diamètre.

### I.2.2. Influence du matériau de la buse

L’influence du matériau de la buse et de la mouillabilité des phases pour ce matériau a une importance capitale sur la taille des gouttes. La figure 3.5 représente les résultats obtenus pour une huile de silicone HS10 et de l’eau sans tensioactif. Quatre matériaux de buse (laiton, inox, PVC et PMMA) ont été successivement testés et conduisent à la formation de gouttes de taille différente même si le diamètre de ces gouttes est du même ordre de grandeur. Il est à noter que les résultats obtenus avec les buses en PVC et en PMMA ont été regroupés. En fait, le laiton et l’acier inoxydable conduisent à la génération des plus petites gouttes tandis que le PMMA et le PVC aux plus grosses. Cette différence de tailles de gouttes provient de la différence de mouillabilité de l’huile vis-à-vis des divers matériaux.

Notons toutefois qu’en présence de tensioactif, la nature du matériau de la buse aura moins d’influence sur la taille des gouttes. Dans ce cas, la tension interfaciale entre les phases continue et dispersée diminue et le volume correspondant au détachement de la goutte est alors plus faible. Dans ces conditions, l’effet de surface et d’adhésion est moins visible puisque le détachement est facilité.

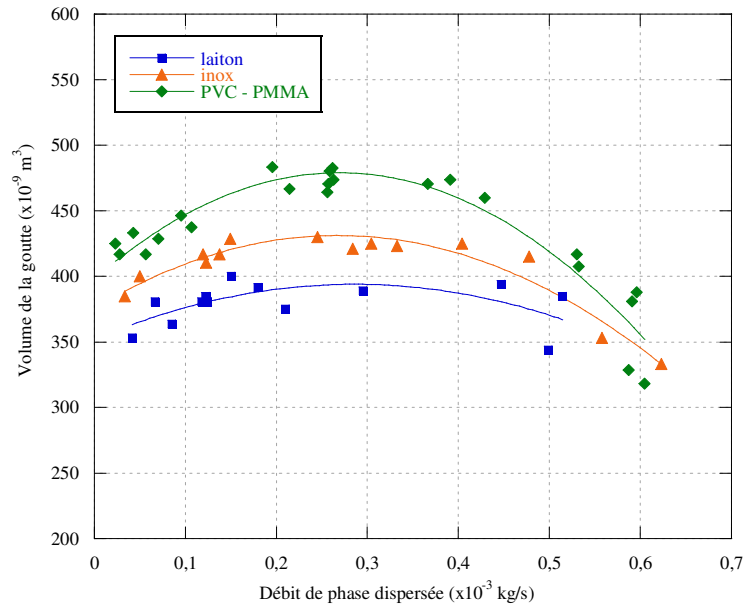


Figure 3.5 - Influence du matériau de la buse  
(Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : huile de silicone HS10, buse: 2 mm)

### I.2.3. Influence de la viscosité des phases dispersée et continue

L'influence de la viscosité des phases dispersée et continue a été étudiée pour un matériau donné de buse. La figure 3.6 présente à titre d'exemple l'influence de la viscosité de la phase dispersée sur le volume des gouttes générées par l'intermédiaire d'une buse en laiton en présence d'une phase continue contenant de l'eau sans SDS.

On remarque que le volume de gouttes tend à augmenter avec la viscosité de la phase organique. La figure 3.7 montre l'influence de la viscosité de la phase continue sur le volume des gouttes, la phase dispersée étant de l'huile de silicone HS10. Dans ce cas par contre, la taille des gouttes diminue avec l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse.

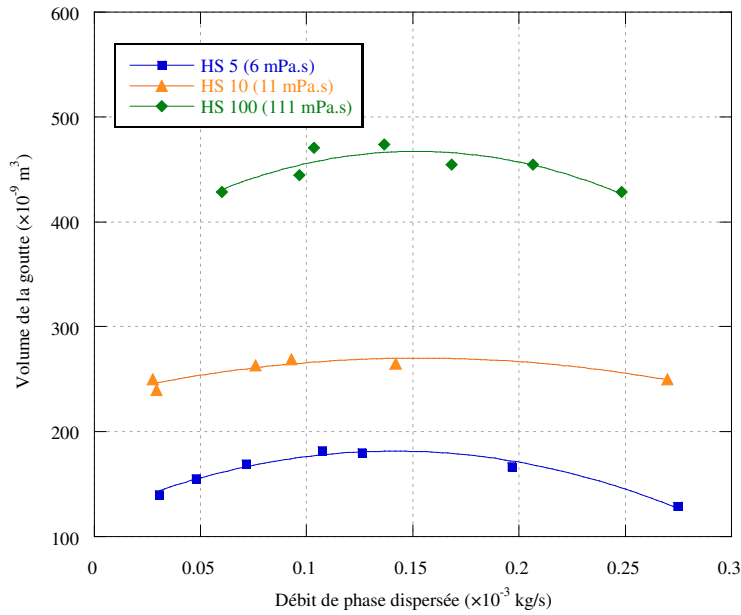


Figure 3.6 - Influence de la viscosité de la phase dispersée  
(Phase continue : eau sans SDS, buse : laiton - 1 mm)

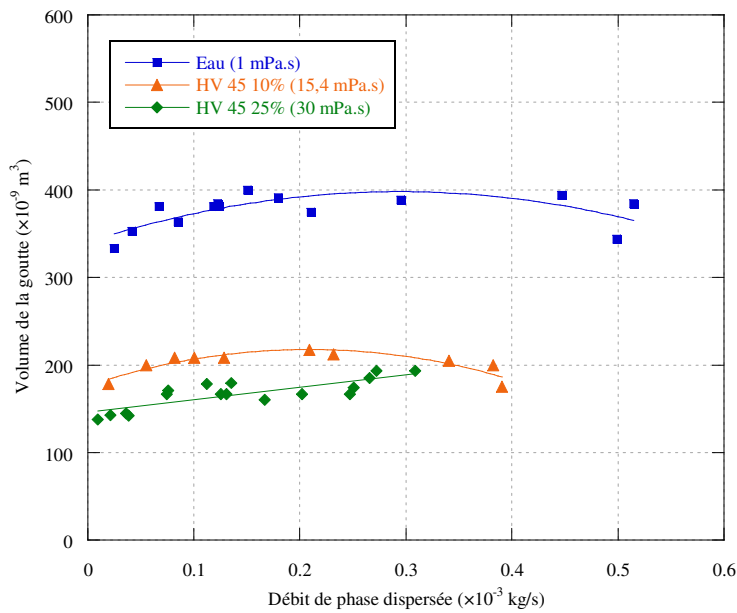


Figure 3.7 - Influence de la viscosité de la phase continue  
(Phase dispersée : HS 10, buse : laiton - 2 mm)

Notons que dans le cas de l'ajout de Emkarox HV45 25% dans la phase aqueuse, on ne constate pas la présence de débit critique ce qui peut s'expliquer par le fait que la phase continue est tellement visqueuse que le sillage est de portée limitée et rapidement amorti et ne peut de ce fait conduire au détachement prématuré de la goutte suivante. Toutefois, la



présence d'un débit critique est constatée avec une buse en laiton plus petite (1 mm) toute chose étant égale par ailleurs.

#### I.2.4. Influence de la tension interfaciale

La tension interfaciale a ensuite été modifiée en ajoutant, à la phase aqueuse, différentes quantités de SDS. Les essais ont été effectués en utilisant de l'huile de silicone HS100 comme phase dispersée et la buse en laiton de 1 mm de diamètre.

La figure 3.8 montre que le volume de la goutte diminue en fonction de la concentration en tensioactif.

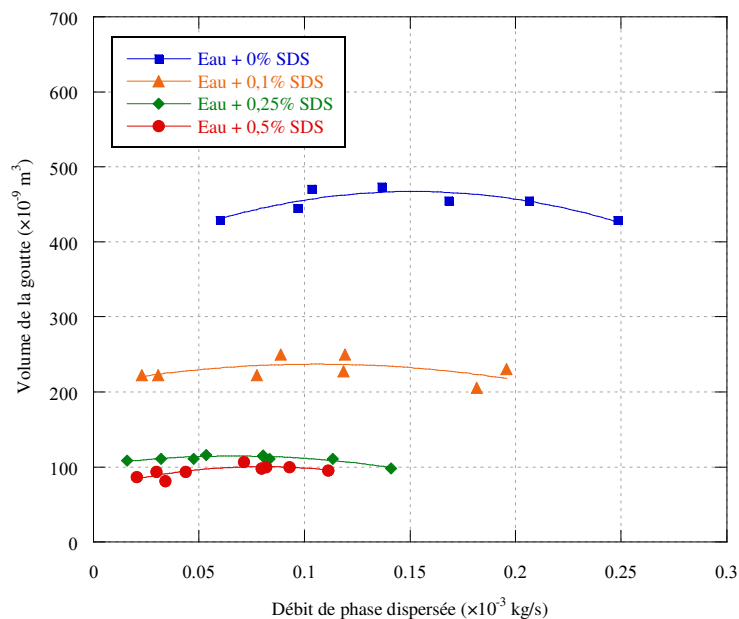


Figure 3.8 - Influence de la tension interfaciale  
(Phase dispersée : HS 100, buse : laiton - 1 mm)

En fait, une augmentation de la concentration en tensioactif engendre une diminution de la tension interfaciale, les gouttes formées sont alors plus petites. Cependant, la tension interfaciale atteindra une valeur minimale à partir d'une concentration donnée en tensioactif nommée 'concentration micellaire critique' (CMC) et qui est égale à 0,25% massique dans le cas du SDS, comme le montre la figure 3.9, représentant la tension superficielle en fonction du pourcentage massique en SDS. Au-delà de la CMC, les molécules de tensioactif se regroupent sous forme de micelles et ne migrent plus à l'interface liquide-liquide ce qui explique la quasi absence d'influence de la concentration en SDS et le rapprochement des courbes obtenues avec 0,25 et 0,5% de SDS.

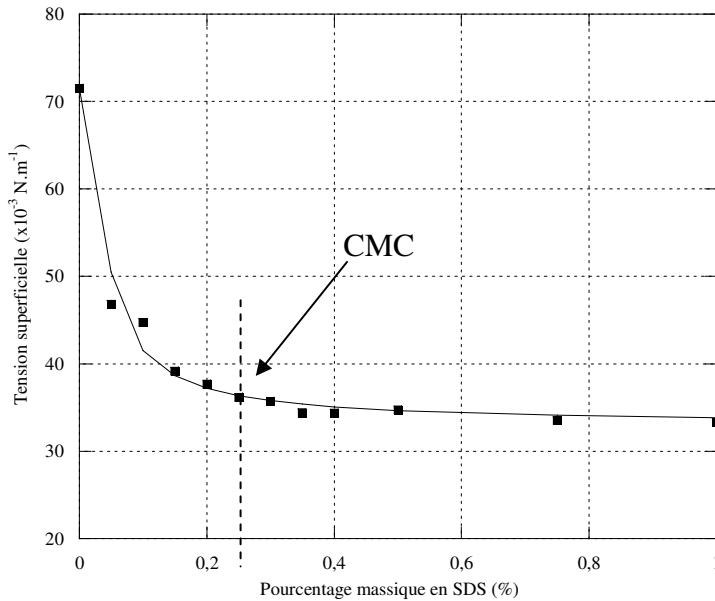


Figure 3.9 – Détermination de la CMC  
(eau permutée avec différents pourcentages massiques de SDS)

Comme nous venons de le montrer, le volume des gouttes dépend de nombreux paramètres de nature physico-chimique et physique. Pourtant, il est rare que les corrélations reportées dans la littérature fassent état de tous ces paramètres et décrivent précisément la réalité. Nous avons entrepris de comparer nos résultats expérimentaux à ceux prédits par les différentes corrélations de la littérature concernant la formation de gouttes.

### I.3. Etude des modèles existants

Les volumes de gouttes obtenus expérimentalement ont dans un premier temps été comparés à ceux prédits par la formule de Scheele et Meister pour un diamètre de buse en laiton de 1 mm, et ce, pour les différentes viscosités de phase organique testées.

Nous noterons, dans la suite de cette étude,  $d_g$  le diamètre de goutte après détachement et  $d_o$  le diamètre d'orifice de la buse.

La figure 3.10 présente la taille adimensionnelle des gouttes ( $d_g/d_o$ ) en fonction du nombre de Richardson  $Ri_o$ , calculé en prenant comme diamètre de référence celui de l'orifice de la buse. Ce nombre adimensionnel est alors exprimé comme suit :

$$Ri_o = \frac{\rho_C u_D^2}{g d_o \Delta \rho} \quad (3.1)$$

Où  $\rho_c$  est la masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $u_D$  la vitesse de la phase dispersée ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $g$  l'accélération de la pesanteur terrestre ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $d_0$  le diamètre d'orifice de la buse (m) et  $\Delta\rho$  la différence entre les masses volumiques des phases continue et dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

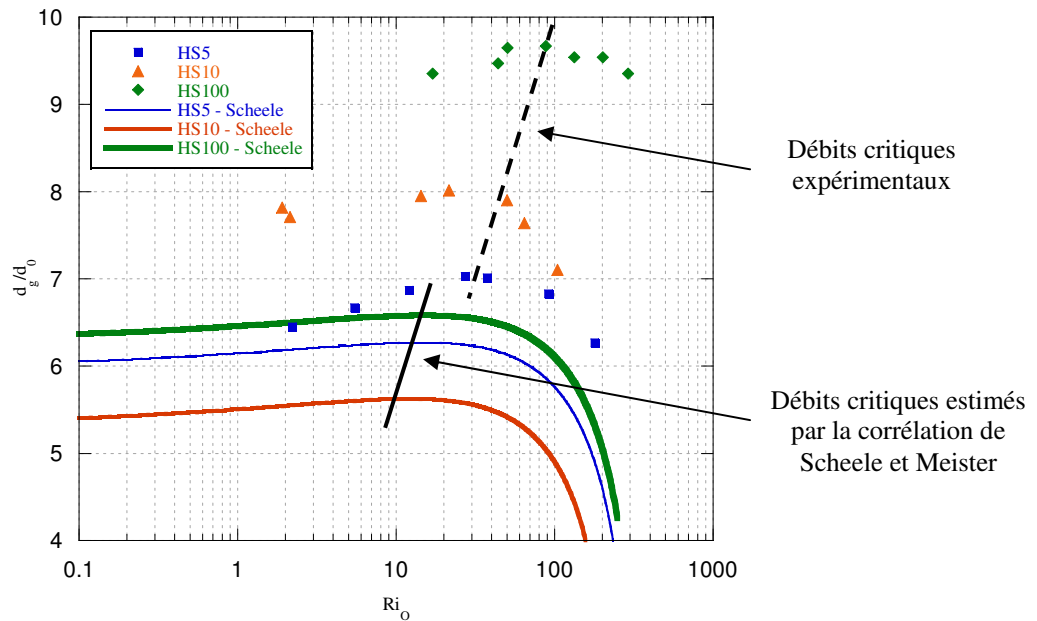


Figure 3.10 - Tailles adimensionnelles de gouttes obtenues expérimentalement et par le modèle de Scheele et Meister (Phase dispersée : eau sans SDS, buse : laiton - 1 mm)

Trois tendances générales peuvent être dégagées à partir de cette figure :

- La corrélation de Scheele et Meister sous-estime le volume des gouttes de façon relativement importante
- Les points expérimentaux obtenus pour l'huile la plus visqueuse sont les moins bien représentés par la relation de Scheele et Meister
- Le débit critique est annoncé prématurément par cette corrélation.

En tenant compte de l'ensemble des résultats expérimentaux (pour tous les débits et viscosités de phase organique, les viscosités de phase aqueuse, les tensions interfaciales et les diamètres et matériaux de buse), les écarts obtenus entre les valeurs mesurées et celles prédites par la corrélation de Scheele et Meister sont de 10% avec un écart maximal de 47% (obtenu dans le cas de l'huile de silicone HS100, avec une buse de 1 mm et en absence de tensioactif).

Notons également que, de manière générale, l'écart entre nos points expérimentaux et la corrélation de Scheele et Meister est en augmentation avec la viscosité de la phase dispersée. De plus, cet écart augmente lorsque le diamètre de la buse diminue.

Ces résultats expérimentaux ont ensuite été comparés à la relation de Kagan *et al.* (1973). L'annexe II présente les valeurs obtenues. Les observations sont semblables à celles décrites pour la corrélation de Scheele et Meister même si la décroissance de la taille des gouttes est annoncée encore plus tôt avec ce dernier modèle.

Nous avons vu précédemment que les corrélations de la littérature permettaient de prédire seulement correctement les volumes de gouttes en présence de buses de diamètre important et de phases dispersées peu visqueuses.

#### I.4. Corrélation

Les prédictions issues de la littérature ne semblent pas être satisfaisantes pour représenter l'ensemble de nos points expérimentaux. Ainsi, il a été décidé d'établir une relation permettant de prédire quelques soient les conditions opératoires le volume des gouttes générées à un orifice.

En considérant que les débits restent suffisamment faibles et que la traînée visqueuse du milieu continu est négligeable, les forces agissant sur la goutte sont au nombre de deux :

- la poussée d'Archimède qui tend à l'ascension de la goutte
- la force de capillarité qui retient la goutte au niveau de la buse.

Un bilan de forces peut alors être établi avant le détachement de la goutte :

$$(\rho_C - \rho_D)gV = \sigma_{CD}\pi d_o \cos\theta_m \quad (3.2)$$

Dans cette expression,  $V$  est le volume de la goutte avant le détachement ( $m^3$ ),  $d_o$  le diamètre de l'orifice (m),  $\sigma_{CD}$  la tension interfaciale entre les phases continue et dispersée ( $N.m^{-1}$ ),  $\theta_m$  l'angle de mouillage (rd).

Lors du détachement de la goutte, l'angle de mouillage  $\theta_m$  devient nul. L'expression précédente peut alors s'écrire :

$$(\rho_C - \rho_D)gV_g = \sigma_{CD}\pi d_o \quad (3.3)$$

En introduisant le diamètre de goutte  $d_g$  dans l'expression du volume, l'équation précédente devient :

$$\frac{d_g}{d_o} = \left( \frac{6\sigma_{CD}}{d_o^2 (\rho_C - \rho_D)g} \right)^{1/3} = \left( \frac{6}{Bo} \right)^{1/3} \quad (3.4)$$

Un nombre adimensionnel, appelé ‘nombre de goutte’  $N_G$ , est alors défini :

$$N_G = \frac{d_g}{d_o} Bo^{1/3} = 1,82 \quad (3.5)$$

Idéalement, ce nombre de goutte est égal à 1,82 mais en pratique, les points expérimentaux s’en éloignent légèrement. Les nombres de Reynolds, de Weber et le rapport des viscosités des deux phases ont alors été introduits pour corriger cet écart à l’idéalité et pour tenir compte entre autres de la tension interfaciale et de la viscosité des fluides.

En normant par  $N_{G0}$  correspondant à la valeur idéale de 1,82, la relation prédisant le volume des gouttes formées à un orifice s’écrit alors :

$$\frac{N_G}{N_{G0}} = 1 + Re_g^d We_g^e \left( \frac{\mu_C}{\mu_D} \right)^f \quad (3.6)$$

A partir des 328 points expérimentaux, les exposants  $d$ ,  $e$  et  $f$  ont pu être établis.

L’expression précédente devient alors :

$$\frac{N_G}{N_{G0}} = 1 + Re_g^{-0,79} We_g^{0,51} \left( \frac{\mu_C}{\mu_D} \right)^{0,026} \quad (3.7)$$

Dans ces expressions, les nombres de Reynolds et de Weber sont définis comme suit :

$$Re_g = \frac{\rho_D u_D d_g}{\mu_D} \quad (3.8)$$

$$We_g = \frac{\rho_D u_D^2 d_g}{\sigma_{CD}} \quad (3.9)$$

L’erreur moyenne est de 4,1% et cette corrélation est valable pour des nombres de Reynolds compris entre 1 et 365, des nombres de Weber entre  $2 \times 10^{-3}$  et 21 et des rapports de viscosité ( $\mu_C / \mu_D$ ) entre 0,01 et 3.

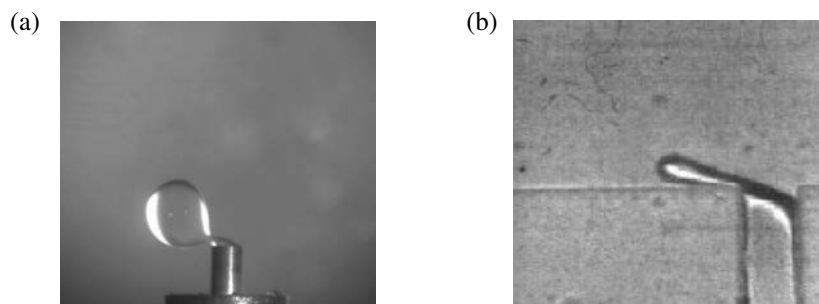
Cette corrélation représente correctement l’ensemble des points expérimentaux même en présence de buses de diamètre important et de phases dispersées peu visqueuses.

## II. FORMATION DE GOUTTES SOUS UN ECOULEMENT ORTHOGONAL EXTERIEUR

La première partie de ce chapitre nous a permis d’étudier la formation d’une goutte à la sortie d’une buse. L’impact de différents paramètres physiques et physico-chimiques a pu être étudié. La suite de ce chapitre sera consacrée à la formation de gouttes en sortie de buse mais cette fois en présence d’un écoulement orthogonal extérieur. Pour ce faire, un disque situé à

10 centimètres au-dessus de la buse, fixé à un arbre dont l'axe est décalé de 6 cm par rapport à celui de la buse, sera mis en rotation grâce à un moteur muni d'un variateur de vitesses, engendrant ainsi la rotation de la phase continue située dans la cuve en PMMA.

Contrairement au cas précédent, qui ne présentait pas d'applications industrielles, la formation de gouttes sous un écoulement orthogonal extérieur est relativement semblable à la formation de gouttelettes dans un micromélangeur avec une jonction en T comme le montre la figure 3.11.



*Figure 3.11 - Formation de gouttes  
(a) sous un écoulement orthogonal extérieur obtenu dans la cuve en PMMA  
(b) dans un micromélangeur confiné en T (source : Nisisako et al., 2002)*

Il convient de noter que l'influence des paramètres opératoires étudiée précédemment le sera également mais de façon moins marquée dans cette seconde partie. La vitesse de rotation du disque représente un paramètre additionnel dont il faudra bien évidemment étudier l'influence.

## II.1. Estimation de la vitesse de la phase continue

Dans un premier temps, il est indispensable de connaître avec précision la vitesse de la phase continue au niveau de la buse afin d'en tenir compte lors de l'établissement de la prédiction du volume des gouttes sous écoulement orthogonal extérieur. Ainsi, des mesures par PIV (Vélocimétrie par images de particules) ont été réalisées pour établir une correspondance entre la vitesse de rotation du disque et celle de la phase aqueuse au niveau de la buse. Les expériences ont été effectuées en présence de phases aqueuses de différentes viscosités, correspondant aux fluides utilisés pour la formation de gouttes sous un écoulement orthogonal extérieur :

- de l'eau distillée pure (viscosité :  $1 \times 10^{-3}$  Pa.s)
- de l'eau distillée avec 50% en poids de glycérol (viscosité :  $8,8 \times 10^{-3}$  Pa.s)

- de l'eau distillée avec 70% en poids de glycérol (viscosité :  $26,9 \times 10^{-3}$  Pa.s)

La vitesse de la phase continue est obtenue en faisant une moyenne des vecteurs vitesse à proximité de la buse. Afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats, les expériences ont systématiquement été répétées. La figure 3.12 présente un exemple des champs de vitesse obtenus pour deux vitesses de rotation différentes  $0,83 \text{ tr.s}^{-1}$  (a) et  $1,83 \text{ tr.s}^{-1}$  (b).

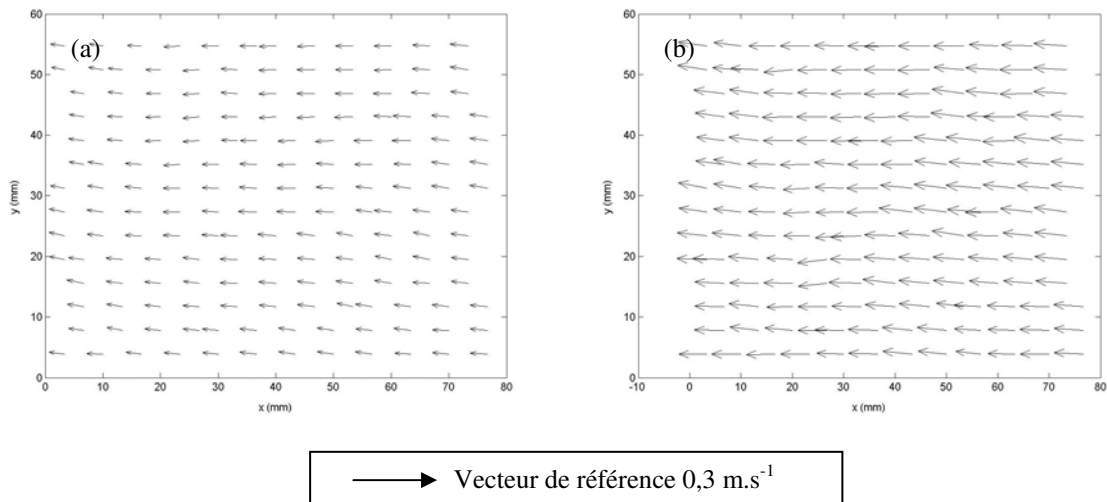


Figure 3.12 - Champs de vitesse au niveau de la buse pour une vitesse de rotation du disque de  $0,83 \text{ tr.s}^{-1}$  (a) et de  $1,83 \text{ tr.s}^{-1}$  (b)

La figure 3.13 présente la vitesse de la phase continue au niveau de la buse en fonction de la vitesse de rotation du disque pour les trois phases aqueuses utilisées, obtenue grâce aux mesures de PIV.

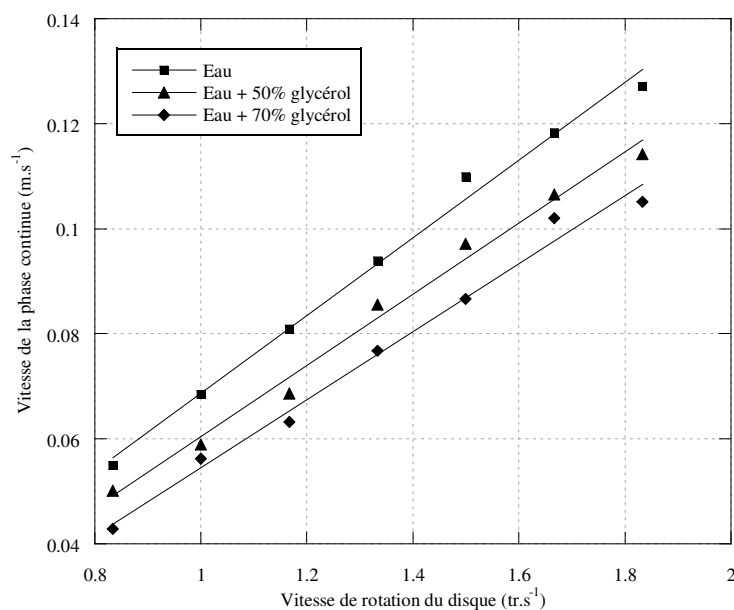


Figure 3.13 - Vitesse de la phase continue en fonction de la vitesse de rotation

*pour les trois phases aqueuses*

Cette figure nous permet de constater que la vitesse de la phase continue augmente logiquement avec celle de rotation du disque, quelle que soit la viscosité du fluide. De plus, un accroissement de la concentration en glycérol entraîne une diminution de la vitesse de la phase continue pour une même vitesse de rotation, compte tenu de l'augmentation des contraintes de frottement.

## II.2. Visualisation de la formation des gouttes

Nous présenterons dans ce qui suit les images obtenues par caméra rapide lors de la formation de gouttes sous un écoulement orthogonal extérieur.

La figure 3.14 présente un exemple de génération de gouttes en sortie de buse. Comme précédemment, cette formation peut être divisée en deux étapes :

- une étape d'expansion de la phase dispersée et de grossissement simultanés de la goutte
- une étape de détachement et d'ascension de la goutte

Quelles que soient les conditions opératoires utilisées et dès lors qu'il y a rotation du disque, la goutte présente une inclinaison dès l'arrivée de la phase dispersée au contact de la phase continue. De plus, l'angle d'inclinaison par rapport à la verticale est identique durant toute la formation de la goutte comme le montre parfaitement la figure 3.14.

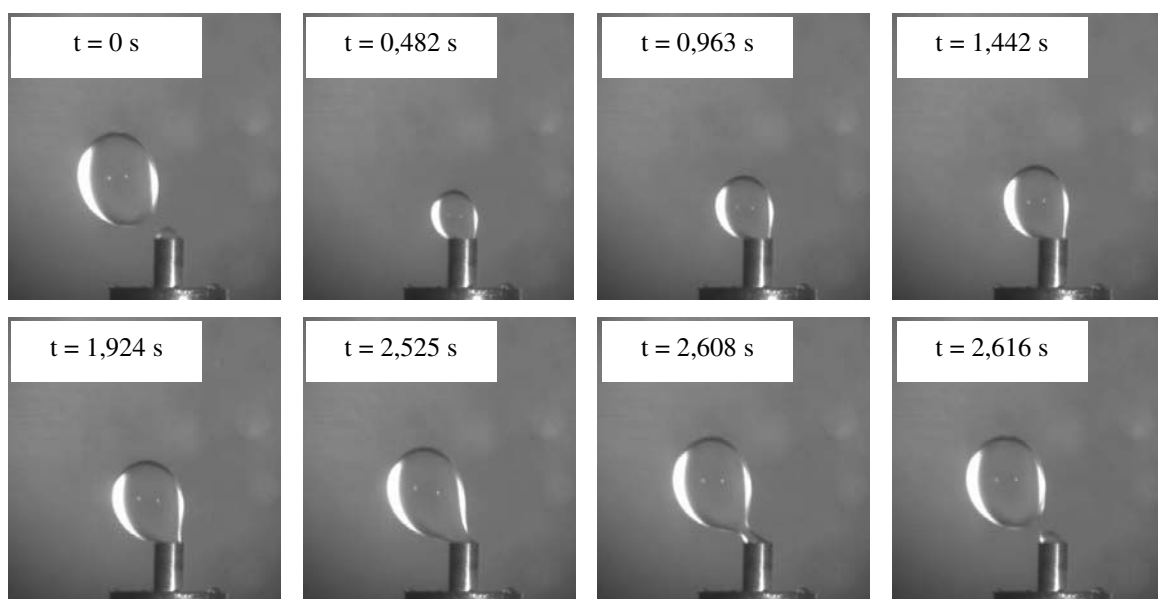


Figure 3.14 - Formation de gouttes sous un écoulement orthogonal extérieur  
(Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : HS10, vitesse de rotation :  $1,2 \text{ tr}\cdot\text{s}^{-1}$ , buse : laiton - 2mm)



### II.3. Inclinaison des gouttes

Lors de cette étude, nous avons également filmé l'effet de la vitesse de rotation sur l'angle d'inclinaison de la goutte. La figure 3.15 représente un exemple de formation de goutte, pour différentes vitesses de rotation du disque. Chaque image a été prise juste avant le détachement de la goutte. En particulier, on pourra noter que l'inclinaison des gouttes diffère selon la vitesse de rotation du disque. Bien entendu, à des vitesses de rotation élevées, l'axisymétrie de la goutte n'est pas toujours rigoureusement préservée.

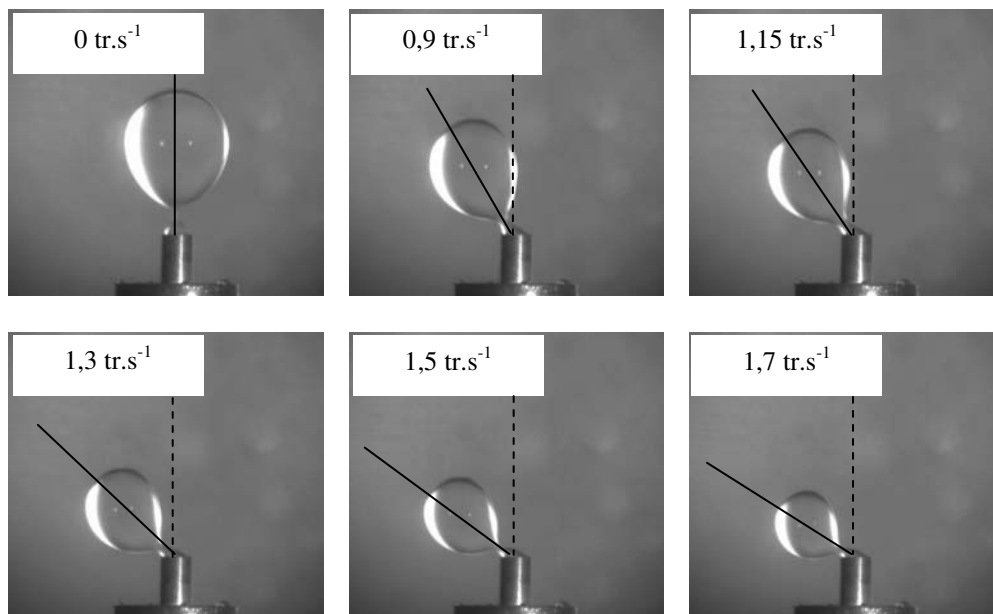


Figure 3.15 - Influence de la vitesse de rotation sur l'angle d'inclinaison des gouttes juste avant leur détachement (Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : HS10, buse : laiton - 2 mm)

Cette tendance générale est valable quelles que soient les conditions opératoires. Toutefois, l'angle d'inclinaison avant détachement dépendra des paramètres opératoires comme le montre la figure 3.16, à titre d'exemple, représentant cet angle en fonction de la vitesse de rotation du disque pour différentes phases discontinues et/ou matériaux.

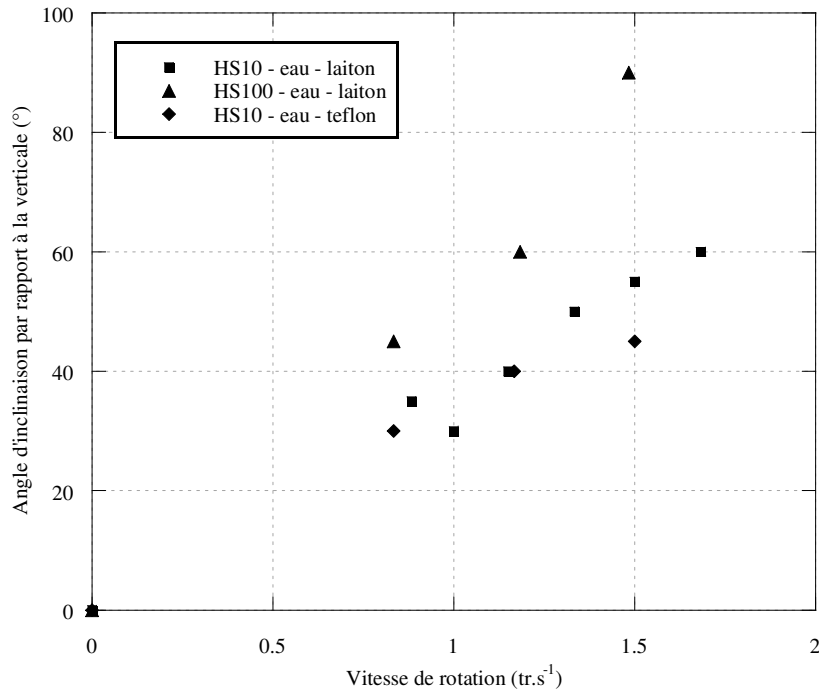


Figure 3.16 - Angle d'inclinaison en fonction de la vitesse de rotation pour différentes séries d'expériences (Buse : 2 mm)

Cette figure montre de plus que cet angle augmente avec la vitesse de rotation, ce qui est dû à l'augmentation de la contrainte de cisaillement imposée à la goutte et à l'augmentation de l'inertie de la phase continue.

Par ailleurs, d'autres paramètres ont aussi une grande influence sur l'angle d'inclinaison. De manière générale, une augmentation du diamètre de la buse et/ou de la viscosité de la phase dispersée conduira à la formation de gouttes de plus grande taille qui seront alors plus fortement soumises à l'écoulement orthogonal extérieur. Dans ce cas, ces gouttes seront plus fortement inclinées. Dans le cas particulier de l'huile de silicone HS100, l'angle d'inclinaison est de  $89^\circ$  pour une vitesse de rotation de  $1,5 \text{ tr.s}^{-1}$ .

#### II.4. Influence des paramètres opératoires

Il serait intéressant d'établir une loi d'échelle en vue de tester la sensibilité des paramètres en présence d'un écoulement orthogonal extérieur. Pour ce faire, nous étudierons dans ce qui suit l'influence de chaque paramètre opératoire et notamment celle de la vitesse de rotation.

La figure 3.17 montre le volume des gouttes en fonction de la vitesse de rotation du disque pour plusieurs débits de phase organique.

Pour un débit donné de phase organique, on constate que ce volume décroît avec l'augmentation de la vitesse de rotation, ce qui provient du détachement prématuré des gouttes. Par ailleurs, une augmentation du débit de phase organique conduit, comme dans le cas de l'absence d'écoulement orthogonal extérieur, à la formation de gouttes de plus grande taille.

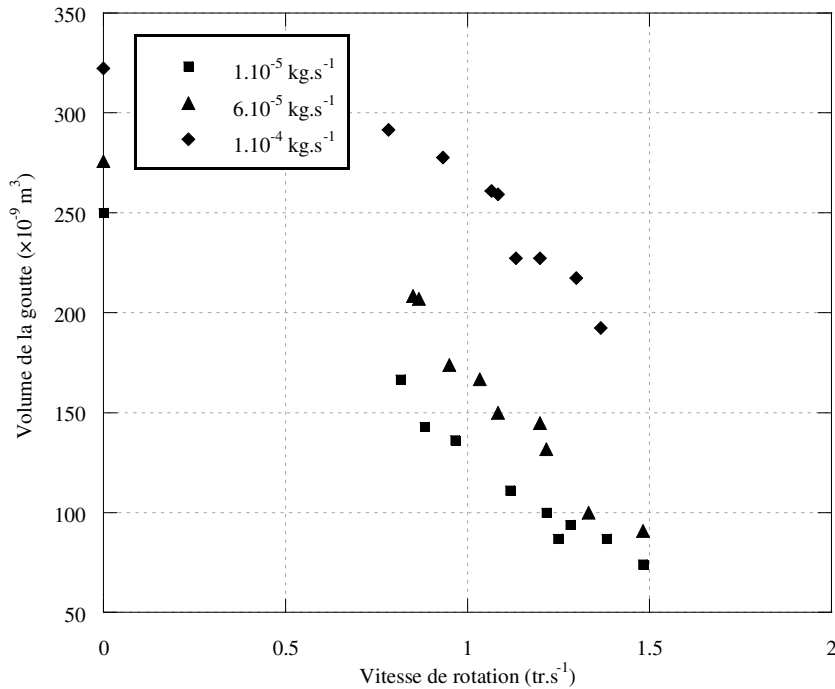


Figure 3.17 - Volume de gouttes en fonction de la vitesse de rotation pour trois débits différents (Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : HS5, buse : laiton - 2 mm)

L'influence des autres paramètres physiques et physico-chimiques ne sera présentée que très succinctement dans cette partie. En fait, l'influence généralement obtenue est similaire à celle constatée en absence d'écoulement orthogonal extérieur :

- des gouttes de plus grande taille sont obtenues lorsque la viscosité de la phase organique augmente
- l'augmentation de la viscosité de phase aqueuse conduit à la formation de gouttes de petite taille
- la présence de tensioactif dans la phase aqueuse permet de diminuer la taille des gouttes

Seul l'impact du matériau de la buse sera étudié de manière détaillée. Des expériences ont été réalisées avec cinq matériaux de buse différents : du laiton, du PMMA, de l'inox, du téflon, du PVC.

Sur la figure 3.18, nous avons reporté le volume des gouttes mesuré en utilisant ces cinq buses en fonction de la vitesse de rotation du disque. On remarquera qu'un comportement similaire est obtenu avec quatre de ces buses (laiton, PMMA, inox, PVC) tandis que les résultats obtenus en utilisant la buse en téflon présentent un comportement particulier. En effet, les gouttes formées par l'intermédiaire de cette buse ont une taille pouvant aller jusqu'à cinq fois celle des gouttes issues de buses réalisées dans d'autres matériaux.

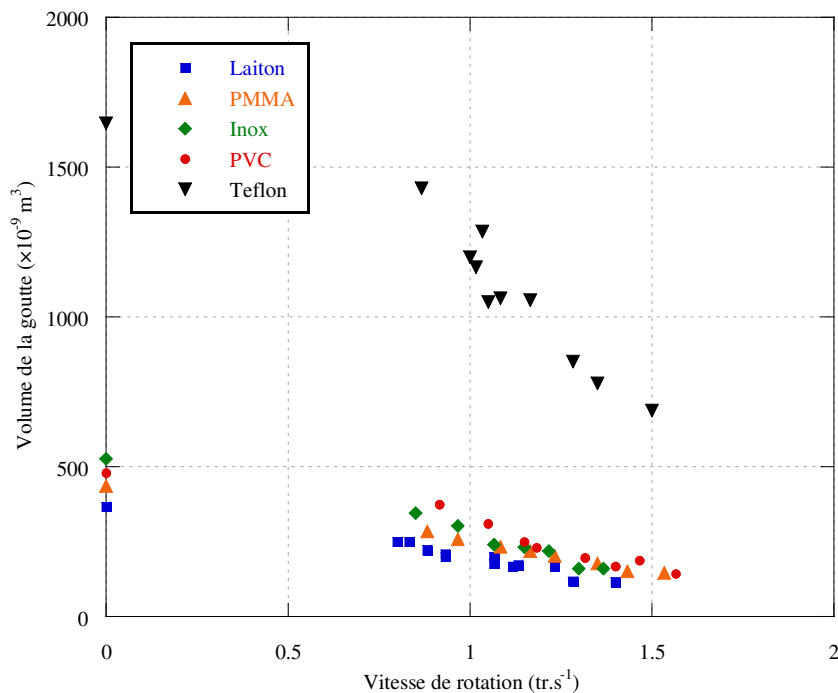


Figure 3.18 - Volume de goutte en fonction de la vitesse de rotation pour différents matériaux de buse (Phase aqueuse : eau sans SDS, phase dispersée : HS10, buse : 2 mm, débit de phase dispersée :  $1.10^{-4}$  kg/s)

Pour comprendre l'écart important entre les tailles de gouttes formées avec les différents matériaux, on s'intéressera au cas particulier du téflon. La formation de gouttes sur une buse en téflon filmée à l'aide de la caméra rapide est représentée par la figure 3.19. Cette séquence d'images montre que du fait de la particularité du téflon à être très hydrophobe, l'huile mouille totalement ce support y compris la base, ce qui conduit à la formation de gouttes de très grande taille.

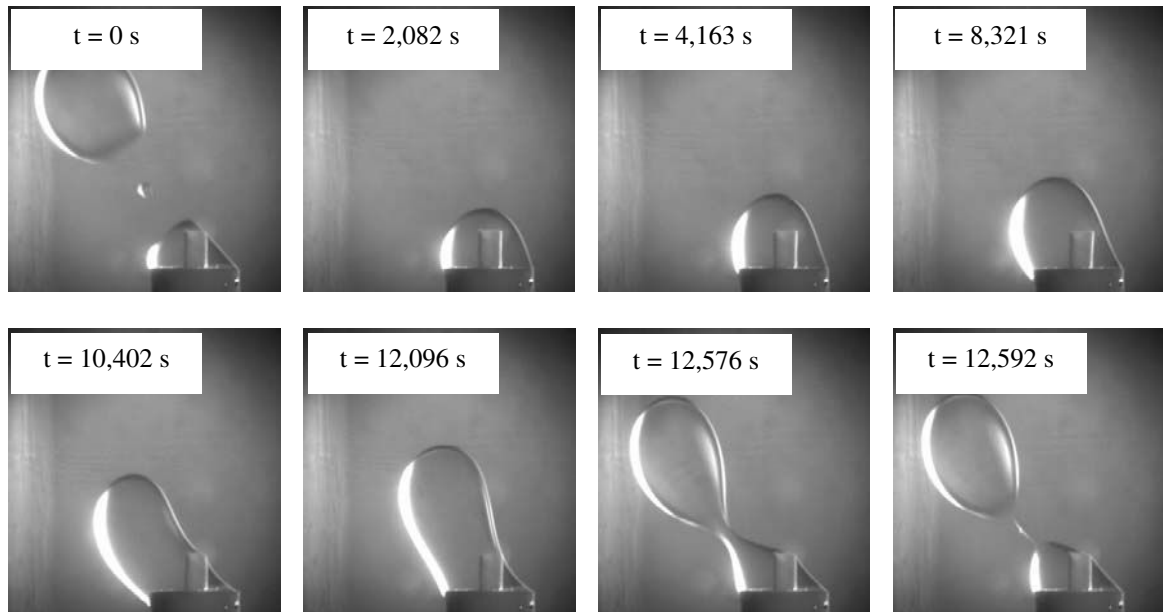


Figure 3.19 - Formation de gouttes sous un écoulement orthogonal extérieur  
(Phase continue : eau sans SDS, phase dispersée : HS 10, vitesse de rotation :  $1,17 \text{ tr.s}^{-1}$ , buse : teflon - 2 mm)

## II.5. Etablissement d'une corrélation

Après avoir identifié l'influence de chaque paramètre sur la taille des gouttes, nous tenterons dans ce qui suit d'établir une loi d'échelle permettant de prédire le volume des gouttes sous un écoulement orthogonal extérieur.

Afin de simplifier le problème, un diamètre de goutte obtenu à vitesse de phase continue nulle sera utilisé et nommé  $d_{g0}$ . Le débit volumique n'ayant pas beaucoup été modifié durant ces expériences, le diamètre des gouttes n'est pas fonction de  $u_D$ .

Ce diamètre réduit ne dépendra alors que d'un nombre limité de paramètres :

$$\frac{d_g}{d_{g0}} = g(\rho_C, \rho_D, \mu_D, \mu_C, \sigma_{CD}, u_c) \quad (3.10)$$

De plus, les mécanismes de formation de gouttes en présence de buse en téflon étant visiblement totalement différents de ceux avec d'autres matériaux, il a été décidé de ne pas inclure cette série pour l'établissement de la prédiction de la taille des gouttes.

La loi d'échelle permettant de prédire la taille des gouttes en présence d'un écoulement orthogonal extérieur a ainsi pu être établie en se basant sur 370 points expérimentaux:

$$\frac{d_g}{d_{g0}} = 1 - 0,13 \text{Ri}_{\text{CO}}^{0,7} \text{Eö}_0^{0,23} \left( \frac{\mu_D}{\mu_C} \right)^{-0,014} \quad (3.11)$$

Dans cette expression,  $\mu_D$  et  $\mu_C$  sont respectivement les viscosités des phases dispersée et continue (Pa.s). Les nombres de Richardson et d'Eötvös ont été définis comme suit:

$$\text{Ri}_{\text{CO}} = \frac{\rho_C u_c^2}{g d_o \Delta \rho} \quad (3.12)$$

$$\text{Eö}_0 = \frac{g d_o^2 \Delta \rho}{\sigma_{\text{CD}}} \quad (3.13)$$

L'exposant du rapport des viscosités étant négligeable, l'expression (3.9) peut se simplifier:

$$\frac{d_g}{d_{g0}} = 1 - 0,13 \text{Ri}_{\text{CO}}^{0,7} \text{Eö}_0^{0,23} \quad (3.14)$$

Le diagramme de parité reporté sur la figure 3.20 montre un bon accord obtenu entre les résultats expérimentaux et ceux estimés à partir de la relation 3.9, l'écart relatif étant de 7,2% avec un écart maximal de 23%. Cette loi d'échelle a été établie pour des nombres de Richardson allant de 0 à 21, des nombres d'Eötvös allant de 0 à 0,38 et des rapports de viscosité allant de 0,4 à 111.

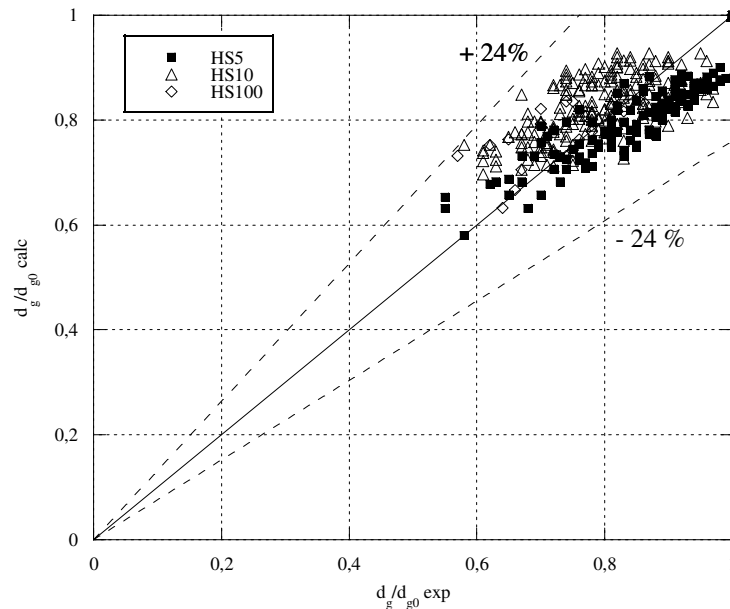


Figure 3.20 - Diagramme de parité de l'ensemble des points expérimentaux

Conclusion :

L'étude de la formation et de la déformation des gouttes est très complexe. Elle dépend notamment des tensions interfaciales, du rapport des viscosités, des masses volumiques, des diamètres et matériaux des buses. Ce chapitre a permis de montrer l'effet de chacun de ces paramètres sur la taille des gouttes formées à un orifice.

Nous avons tout d'abord montré que la formation des gouttes à un orifice pouvait être décomposée en deux étapes (une phase d'extension et une phase de détachement et d'ascension) en utilisant la caméra rapide et le dispositif de PIV. La taille des gouttes dépend fortement du diamètre et du matériau de la buse, de la viscosité des phases aqueuse et organique ainsi que de la tension interfaciale. Malgré le nombre important de publications sur ce sujet, aucune corrélation existante ne permet de représenter nos résultats expérimentaux en présence d'une phase aqueuse stagnante. Une corrélation a alors été établie montrant que le diamètre des gouttes dépend du nombre de Reynolds, du nombre de Weber ainsi que du rapport des viscosités.

Un travail similaire a été réalisé en présence d'une phase aqueuse en écoulement orthogonal extérieur. Le dispositif de PIV nous a tout d'abord permis de déterminer avec précision la vitesse de la phase continue en fonction de la vitesse du disque rotatif. A partir de ces données, une corrélation a été établie permettant de prédire la taille des gouttes en fonction des différents paramètres testés. Nous avons montré que le diamètre de ces gouttes dépend du nombre de Richardson, faisant intervenir la vitesse de la phase continue, et du nombre d'Eötvös.

Cette étude a mis en évidence la complexité du problème à l'échelle macroscopique. Deux corrélations ont été établies en présence ou non d'une phase aqueuse en écoulement orthogonal extérieur. A l'échelle microscopique, le rapport des forces ne sera certainement pas le même, la mouillabilité et les tensions interfaciales ayant des rôles encore plus importants dans des configurations confinées.





## CHAPIRE IV

### Caractérisation du V-Type



## CHAPITRE 4

# CARACTERISATION DU V-TYPE

Le précédent chapitre nous a permis d'étudier avec précision l'influence des paramètres physiques et physico-chimiques sur la formation des gouttes et notamment l'impact de la mouillabilité des phases vis-à-vis du matériau en présence. Au sein de micromélangeurs, la formation des gouttelettes est beaucoup plus confinée du fait de la très faible taille des canaux de ces dispositifs. Les considérations de mouillabilité, d'effet de parois et de tension interfaciale sont à prendre avec beaucoup de précaution. A cette échelle, les forces d'inertie sont négligeables par rapport aux forces de viscosité et de capillarité ce qui justifie le fort impact des paramètres physico-chimiques sur le mécanisme de formation des gouttelettes.

Malgré la complexité du problème, l'émulsification en micromélangeurs a connu un grand essor ces dernières années. Toutefois, la compréhension des phénomènes interfaciaux est actuellement mal maîtrisée à de si petites échelles.

Ce présent chapitre sera consacré au micromélangeur V-type conçu, fabriqué et fourni par la société FZK (Forschungszentrum, Karlsruhe), en Allemagne. Des émulsions provenant d'une formulation industrielle et d'une formulation académique, proche d'une formulation cosmétique, seront produites par ce dispositif microstructuré puis caractérisées.

Le micromélangeur V-type en acier inoxydable fonctionne toutefois comme une boîte noire et le mélange des phases aqueuse et organique conduisant à la formation de gouttelettes dans de tels dispositifs est actuellement mal compris. Avec l'aide de micromélangeurs transparents, similaires au micromélangeur V-type, l'hydrodynamique et le mécanisme de formation des gouttelettes seront ensuite observés et étudiés.

## I. EMULSIFICATION PAR LE V-TYPE

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la production d'émulsions par le micromélangeur V-type en acier inoxydable. En fait, une formulation industrielle et une formulation académique ont été successivement utilisées en vue de générer des émulsions huile-dans-eau. Ces émulsions, après avoir été produites par ce micromélangeur, seront caractérisées par l'intermédiaire d'un granulomètre, d'un rhéomètre et d'un microscope. Rappelons que la formulation académique conduit à la formation d'émulsions simples tandis que la formulation industrielle provoque la formation d'émulsions multiples sous forme de vésicules.

Afin de simplifier cette étude, seuls les résultats obtenus dans le cadre de la formulation industrielle seront décrits dans un premier temps. L'influence de chaque paramètre physique et physico-chimique sur le diamètre des gouttelettes sera étudiée en détail.

Par la suite, la mise en commun des résultats obtenus dans le cadre de ces deux formulations permettra de mieux comprendre comment se forment les gouttelettes dans un tel dispositif.

Commençons par étudier l'effet du débit volumique total sur les pertes de charge des phases aqueuse et organique.

### I.1. Influence du débit volumique total sur les pertes de charge

L'influence du débit volumique total sur les pertes de charge  $\Delta P_C$  et  $\Delta P_D$ , correspondant respectivement aux pertes de charge des phases aqueuse et organique, est reporté sur la figure 4.1. Notons que le débit volumique total a été mesuré par empotage et que le pourcentage massique de phase organique a été maintenu à 18% au cours de ces premières expériences. En fait, ce pourcentage a pu être calculé pour chaque échantillon à partir des densités des phases aqueuse, organique ainsi que de la densité finale de l'émulsion générée.

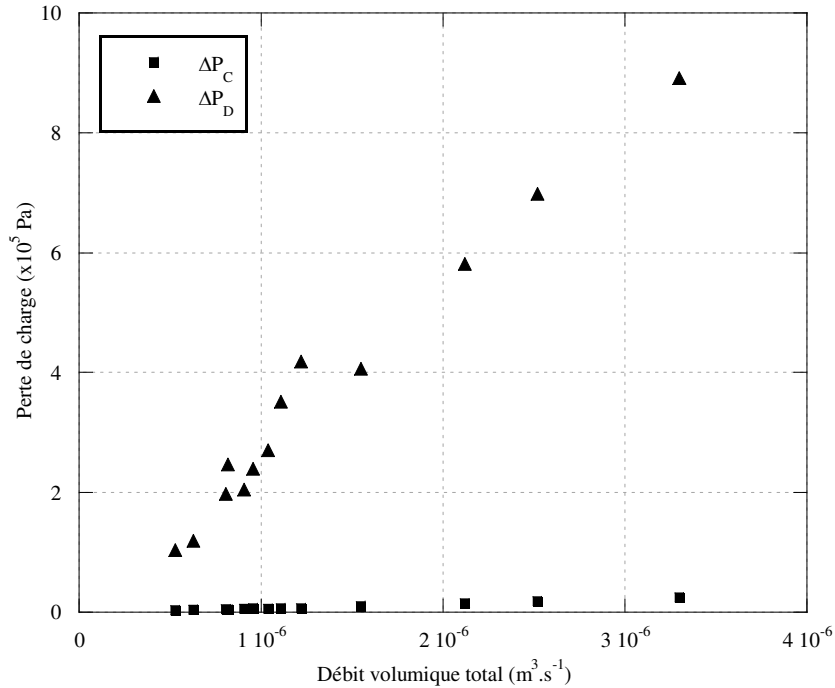


Figure 4.1 - Pertes de charge en fonction du débit volumique total pour le V-type

Les pertes de charge croissent avec le débit total du fait de l'augmentation des frottements des fluides dans les canaux du micromélangeur.

Ces pertes de charge augmentent de manière très importante dans le cas de la phase organique. En fait, la perte de charge obtenue pour la phase organique est jusqu'à dix fois plus importante que celle de la phase aqueuse du fait de la grande différence de viscosité entre ces deux phases.

Les pertes de charge au sein des micromélangeurs ont un impact énergétique très important pour les industriels. Le but de ces derniers est bien sûr de les minimiser tout en conservant les propriétés désirées du produit. En effet, la consommation énergétique est directement dépendante de la viscosité et des vitesses des fluides dans les canaux. A de si petites échelles, elle peut donc représenter un coût très important qu'il est primordial de caractériser, en vue d'établir s'il est opportun de produire des émulsions à l'aide de micromélangeurs. Pour des débits volumiques totaux de  $3,5 \times 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$ , la perte de charge atteint  $10 \times 10^5 Pa$  dans le cas de la phase organique ce qui représente une perte de charge tout à fait acceptable dans de telles conditions opératoires.

Après cette première analyse, nous nous intéresserons dans ce qui suit à la qualité des émulsions générées par ce dispositif. En fait, cette qualité est directement dépendante de la taille des gouttelettes ainsi que de leur distribution granulométrique. De manière générale, une émulsion simple sera très visqueuse en présence de petites gouttelettes et peu visqueuse pour des gouttelettes de plus grande taille. En ce qui concerne les distributions granulométriques, une génération de gouttelettes monodisperses est préférable afin d'éviter toute déstabilisation physico-chimique dans le temps telle que le vieillissement ou la coalescence, néfaste pour la qualité du produit.

La seconde étape de cette étude sera alors consacrée à l'étude de l'influence du débit total sur la distribution granulométrique. Avant de présenter les résultats pour cette formulation, il est utile de noter que la grande majorité des émulsions obtenues avec le V-type ne présente pas d'instabilités pendant plusieurs mois. Par souci d'équité, les émulsions ont toutefois été analysées systématiquement un jour après leur production.

## I.2. Influence du débit volumique total sur les distributions granulométriques

La figure 4.2 présente trois distributions granulométriques à différents débits volumiques totaux dans le cas d'émulsions contenant 18% en poids de phase organique.

La taille des gouttelettes diminue légèrement avec l'augmentation du débit total même si elle reste proche de 10 micromètres. Cette diminution de tailles peut s'expliquer assez facilement. En effet, si le débit total augmente, pour un même rapport de débits, les deux phases atteignent en sortie des microcanaux des vitesses de plus en plus importantes. Dans ce cas, l'impact des jets croisés à la sortie des microcanaux et les déformations élongationnelles augmentent, favorisant la formation de gouttelettes de plus petite taille.

Outre la taille des gouttelettes, la distribution granulométrique a également une grande importance vis-à-vis de la stabilité des émulsions. Notons que les pics aux alentours de 200 à 300 micromètres, présents sur la figure 4.2, ne doivent pas être pris en considération car leur apparition dépend en fait du mode utilisé pour réaliser l'analyse granulométrique (Mye ou Fraunhofer) et est donc plutôt liée à la méconnaissance des indices de réfraction des phases en présence.

De manière générale, nos résultats expérimentaux ont montré que les distributions granulométriques ont tendance à devenir plus larges avec l'augmentation du débit total. Il est à noter que le nombre de Reynolds maximal testé dans le cadre de cette formulation pour la

phase organique est de 0,62 tandis que celui de la phase aqueuse est de 183. Ainsi, même si le régime d'écoulement reste laminaire, ce micromélangeur ne permet plus de former des gouttelettes de taille parfaitement contrôlée à de forts débits.

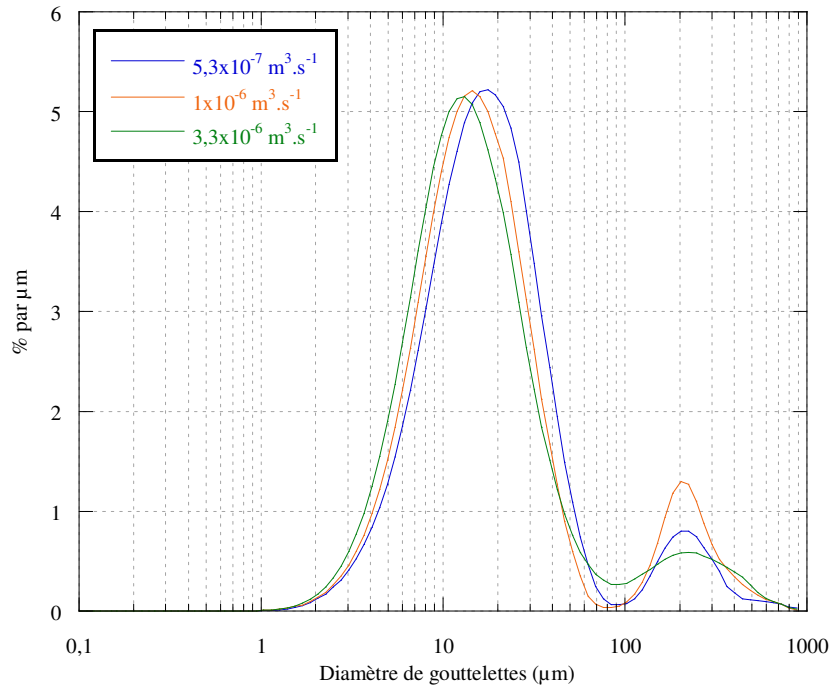


Figure 4.2 - Distribution granulométrique en volume en fonction du débit volumique total

### I.3. Influence du pourcentage de phase organique sur la taille de gouttelettes

Jusqu'à présent, toutes les émulsions ont été générées à partir d'un même pourcentage massique en phase organique de 18% (rapport de la masse de phase organique sur la masse totale de l'émulsion). Ce pourcentage est également à prendre en considération et son influence sera donc étudiée dans cette partie. La figure 4.3 montre son effet (12, 18 et 24% w/w) sur le diamètre de Sauter  $d_{32}$ .

Nous observons là encore que le diamètre des gouttelettes diminue avec l'augmentation du débit total. Cependant, l'augmentation du pourcentage de phase organique a certes un grand impact sur la viscosité de l'émulsion générée du fait de la grande viscosité de la phase organique, mais ne montre pas d'influence significative sur la taille de gouttelettes. Les tailles de gouttelettes sont relativement similaires et sont proches de 10 micromètres. Cette conclusion ne doit pas être généralisée pour tous les types de micromélangeurs mais est

valable dans ces conditions opératoires et pour cette configuration de micromélangeur en particulier.

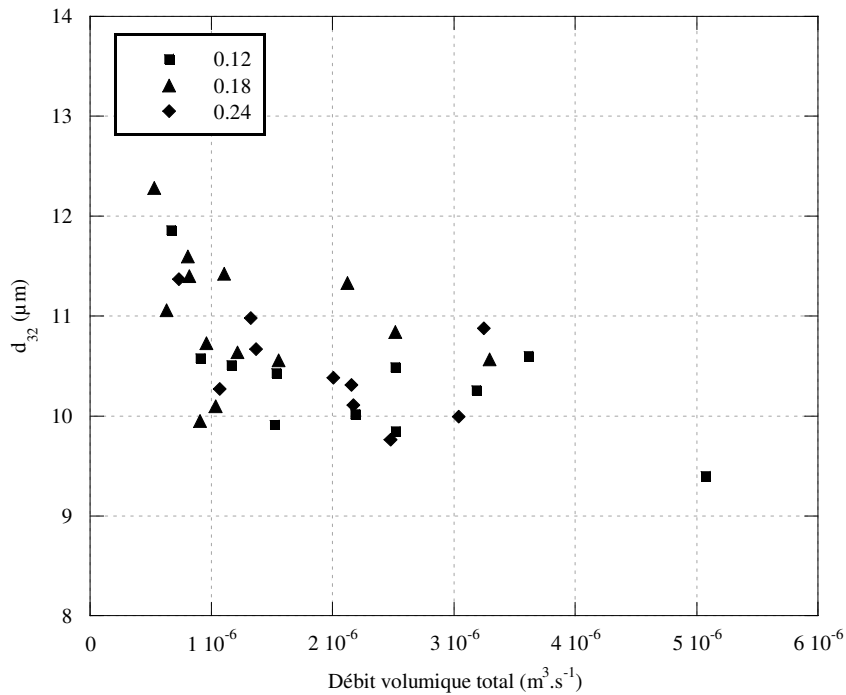


Figure 4.3 - Influence du pourcentage massique de phase organique sur la taille de gouttelettes

Après avoir étudié l'influence de quelques paramètres physiques sur la taille des gouttelettes et sur la distribution granulométrique, nous nous intéressons dans ce qui suit à celle des paramètres physico-chimiques tels que la concentration en sel dans la phase aqueuse ou la température de récupération de l'émulsion.

#### I.4. Influence de la concentration en sel et de la température de récupération

##### Concentration en sel

Rappelons que la phase aqueuse est constituée d'une faible quantité de sel. Dans le but de déterminer l'influence de la proportion en sel dans cette phase, trois concentrations différentes ont été successivement utilisés pour générer les émulsions: 0,03 ; 0,06 et 0,3% en poids, en gardant constant le pourcentage massique en phase organique (18% en poids).

Les résultats expérimentaux obtenus permettent de montrer que cette concentration a une grande influence sur la taille des gouttelettes. Celle-ci diminue avec l'augmentation de la concentration en sel mais il est toutefois très difficile de mettre en évidence une tendance en ce qui concerne les distributions granulométriques.



De plus, une augmentation de cette concentration engendre une diminution de la viscosité des émulsions multiples produites. En effet, l'addition d'une quantité importante de sel au sein de la phase aqueuse engendre la rupture des chaînes de tensioactif présentes dans la phase organique. Lors du contact des phases aqueuse et organique à la sortie du micromélangeur, ces molécules de tensioactif seront moins enchevêtrées, ce qui leur permettra une meilleure mobilité. Ainsi, la taille des gouttelettes diminuera avec l'ajout de sel. Les émulsions formées seront également moins visqueuses car composées de molécules de tensioactif de plus petite taille (Sis et Chander, 2001).

#### Température de récupération

Afin de connaître l'influence de la température sur les propriétés physico-chimiques des dispersions liquide-liquide, chaque émulsion a été produite à 75°C puis deux échantillons ont été prélevés : le premier a été refroidi à l'aide d'un bécher à double enveloppe maintenu à température ambiante à la sortie du micromélangeur tandis que le second n'a subi aucun refroidissement. Les émulsions, refroidies à 20°C, ont été analysées, comme celles produites sans refroidissement, par l'intermédiaire du granulomètre et du rhéomètre, un jour après leur production.

Même si les résultats à 20 et à 75°C sont assez proches, on constate toutefois une légère diminution de la taille des gouttelettes lorsque les émulsions sont refroidies. Ce résultat, restant encore à confirmer par d'autres expériences, pourrait être expliqué par le fait que les molécules de tensioactif ne s'agencent pas sous la même configuration au sein des vésicules selon la température de récupération.

#### I.5. Corrélations

Les graphes précédents nous ont permis de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires (débits totaux, pourcentage de phase organique, température) sur la taille et la distribution des gouttelettes ainsi que sur la viscosité des émulsions obtenues avec la formulation industrielle.

Il serait maintenant intéressant de regrouper ces résultats afin de pouvoir déterminer la taille des gouttelettes en fonction des paramètres opératoires et des propriétés physiques des fluides utilisés. Pour ce faire, une seconde formulation plus simple que la précédente, contenant également un tensioactif, a également été utilisée. Elle conduit à la formation d'émulsions

simples et non à celles de vésicules. Il s'agit d'une formulation académique, proche d'une formulation cosmétique.

Les tailles de gouttelettes obtenues pour ces deux formulations seront d'abord comparées avant de généraliser les résultats. Nous avons montré que des gouttelettes de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre étaient formées pour la formulation industrielle et que les émulsions formées ne présentaient pas de déstabilisation physico-chimique durant plusieurs mois.

Dans le cadre de la formulation académique, les gouttelettes formées présentent un diamètre proche de 130  $\mu\text{m}$ , avec une distribution granulométrique resserrée. Notons que cette taille de gouttelettes est bien supérieure à celle du diamètre hydraulique du V-type égal à 82,35  $\mu\text{m}$ . Les émulsions formées par la formulation académique sont par contre instables dans le temps, c'est pourquoi elles ont systématiquement été analysées dès leur formation. Les gouttelettes obtenues ont donc des tailles relativement différentes en fonction de la formulation utilisée.

Afin de généraliser l'ensemble des résultats obtenus en utilisant le micromélangeur V-type, le diamètre de Sauter est représenté pour ces deux formulations en fonction du rapport des nombres de Reynolds ( $Re_D/Re_C$ ) où  $Re_D$  et  $Re_C$  correspondent respectivement aux nombres de Reynolds des phases dispersée et continue. Notons que dans le cas de la formulation industrielle, plus de 60 émulsions ont été produites et analysées. Le diamètre de Sauter de l'ensemble des émulsions obtenues avec les deux formulations est représenté sur la figure 4.4.

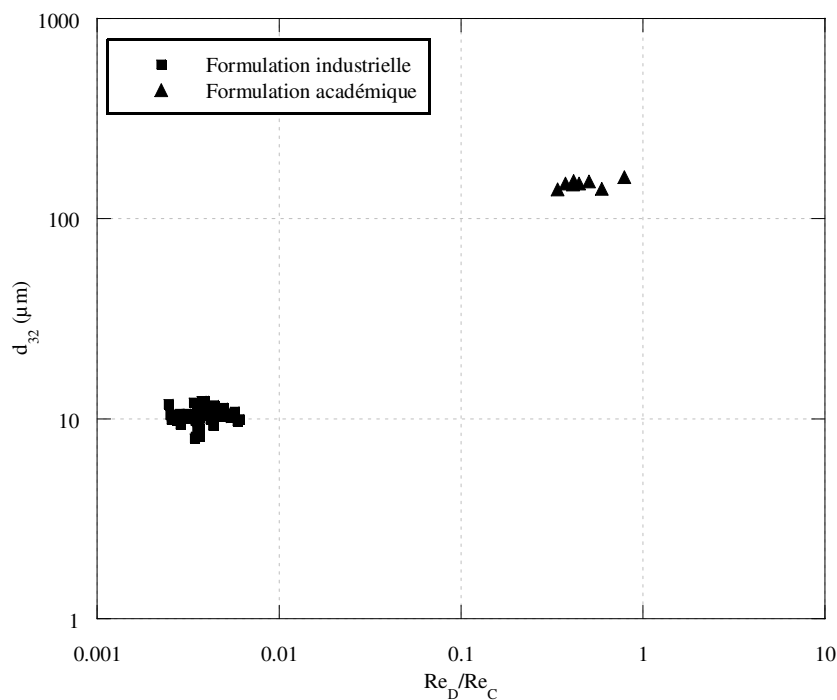


Figure 4.4 - Diamètre de Sauter en fonction du rapport des nombres de Reynolds

Le diamètre de Sauter semble dépendre étroitement du rapport des nombres de Reynolds. Ainsi, ce diamètre de gouttelettes peut être corrélé à ce rapport adimensionnel selon la relation :

$$d_{32} = 225 \left( \frac{Re_D}{Re_C} \right)^{0,55} \quad (4.1)$$

Cette corrélation a été établie avec un écart moyen de 12% et un écart maximum de 34%. De plus, elle est valable pour un rapport de Reynolds allant de  $1,8 \times 10^{-3}$  à  $7,9 \times 10^{-1}$ . Pour les deux formulations, la gamme des rapports de nombres de Reynolds testée et la gamme des nombres de Reynolds des phases continue et dispersée se trouvent dans le tableau 4.1.

*Tableau 4.1 - Gamme des rapports de nombres de Reynolds et gamme des nombres de Reynolds des phases continue et dispersée pour les deux formulations*

	$Re_D/Re_C$	$Re_D$	$Re_C$
Formulation industrielle	$1,8 \times 10^{-3} - 6,1 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-2} - 6,2 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^1 - 1,8 \times 10^2$
Formulation académique	$3,4 \times 10^{-1} - 7,9 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-1} - 1,3 \times 10^0$	$5,6 \times 10^{-1} - 3,15 \times 10^0$

Il est généralement plus intéressant de représenter les résultats du diamètre  $d_{32}$  en fonction de la consommation énergétique et plus précisément de la puissance volumique dissipée dans le micromélangeur. Cette puissance volumique est calculée à partir des pertes de charge, des débits volumiques ainsi que du volume du réacteur selon la relation :

$$P_V = \frac{\Delta P_C \times \dot{V}_C + \Delta P_D \times \dot{V}_D}{V_i} \quad (4.2)$$

Dans cette expression,  $P_V$  est la puissance volumique dissipée ( $W \cdot m^{-3}$ ),  $\Delta P_C$  et  $\Delta P_D$  sont respectivement les pertes de charge des phases continue et dispersée (Pa),  $\dot{V}_C$  et  $\dot{V}_D$  respectivement les débits des phases continue et dispersée ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) et  $V_i$  le volume interne du réacteur ( $m^3$ ). La figure 4.5 représente le diamètre de Sauter en fonction de cette puissance volumique dissipée pour les deux formulations étudiées.

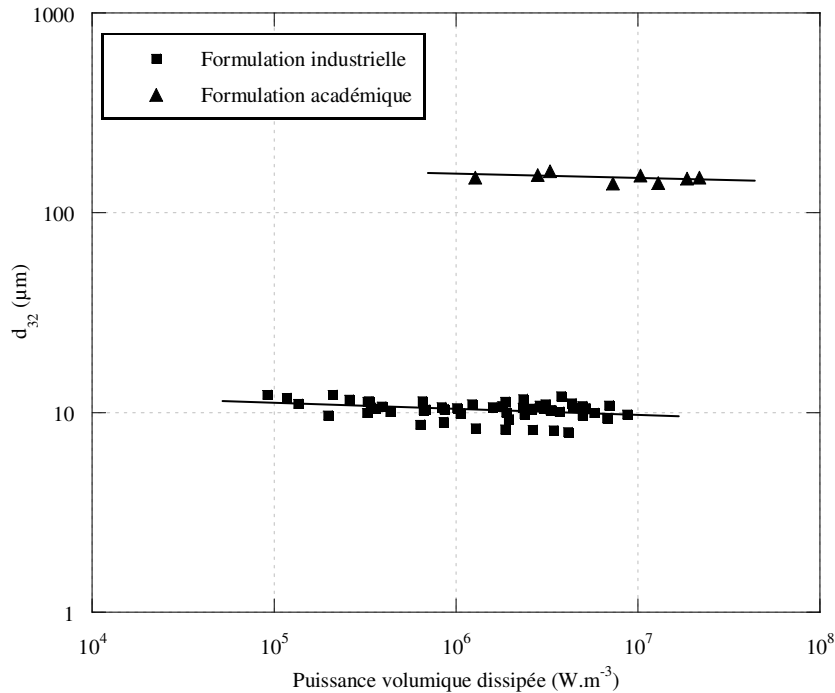


Figure 4.5 - Diamètre de Sauter en fonction de la puissance volumique dissipée

On constate que le diamètre des gouttelettes est fortement influencé par le type de formulation utilisée, mais semble très peu dépendre de la puissance volumique dissipée (les pentes des droites sont quasiment nulles). En effet, pour une même puissance volumique dissipée, deux tailles différentes de gouttelettes sont obtenues selon la formulation utilisée.

En fait, le diamètre de gouttelettes semble seulement dépendre du rapport des nombres de Reynolds ce qui peut être expliqué par le mécanisme de formation des gouttelettes dans le V-type. Le volume interne et donc la puissance volumique dissipée proportionnelle aux pertes de charge, ne contribuent pas à la formation de gouttelettes. Cette formation a lieu en sortie du micromélangeur et non au sein des canaux et semble provenir de la collision entre des jets instables en sortie de micromélangeur. Les gouttelettes peuvent ainsi avoir un diamètre supérieur au diamètre hydraulique du réacteur. De plus, du fait de l'écoulement des fluides à co-courant, leur formation est issue de la prédominance de l'élongation de ces deux phases.

En ce qui concerne la taille des gouttelettes générées par le V-type, nous avons montré que leur diamètre dépendait du nombre de Reynolds et donc de la vitesse ainsi que des propriétés physiques des phases en présence. Il serait maintenant intéressant de continuer cette étude et notamment de travailler avec d'autres formulations pour affiner les résultats obtenus.

Cette première étude avec le micromélangeur V-type en acier inoxydable nous a permis de comprendre comment se formaient les gouttelettes au sein du V-type. Une observation directe de leur formation est rendue impossible du fait de l'opacité de ce dispositif. Le recours à l'utilisation de micromélangeurs transparents sera donc nécessaire pour mieux comprendre l'influence des paramètres physiques et physico-chimiques sur la formation et la taille des gouttelettes.

## II. CARACTERISATION HYDRODYNAMIQUE DU V-TYPE

Avant d'utiliser ces dispositifs transparents, une caractérisation hydrodynamique de ce V-type sera réalisée grâce à la présence de capteurs de pression en amont et en aval des micromélangeurs au sein du montage expérimental. La géométrie complexe et le fonctionnement général de ce micromélangeur sera alors étudié.

Cette étude expérimentale consiste à fermer l'une des deux entrées du V-type et à introduire un fluide newtonien dans l'autre. Le débit est mesuré par empotage à la sortie du dispositif et est ensuite relié à la perte de charge mesurée expérimentalement.

Quatre fluides newtoniens (Eau, Emkarox HV45 20%, 30% et 80% en poids) de différentes viscosités ont été successivement utilisés pour pouvoir balayer une gamme très étendue de nombre de Reynolds. A partir des débits et des pertes de charge obtenues expérimentalement, le graphe du coefficient de frottement ( $C_f$ ) en fonction du nombre de Reynolds ( $Re$ ) a été déduit sachant que la longueur des canaux du V-type est de 14,1 mm et que le diamètre hydraulique est de 82,35  $\mu\text{m}$ . La figure 4.6 présente la courbe  $C_f = f(Re)$ . Les résultats ont été obtenus en introduisant les fluides dans l'une des deux branches du micromélangeur. Ceux obtenus à partir de l'autre branche ne seront pas présentés ici par souci de clarté mais étaient strictement identiques.

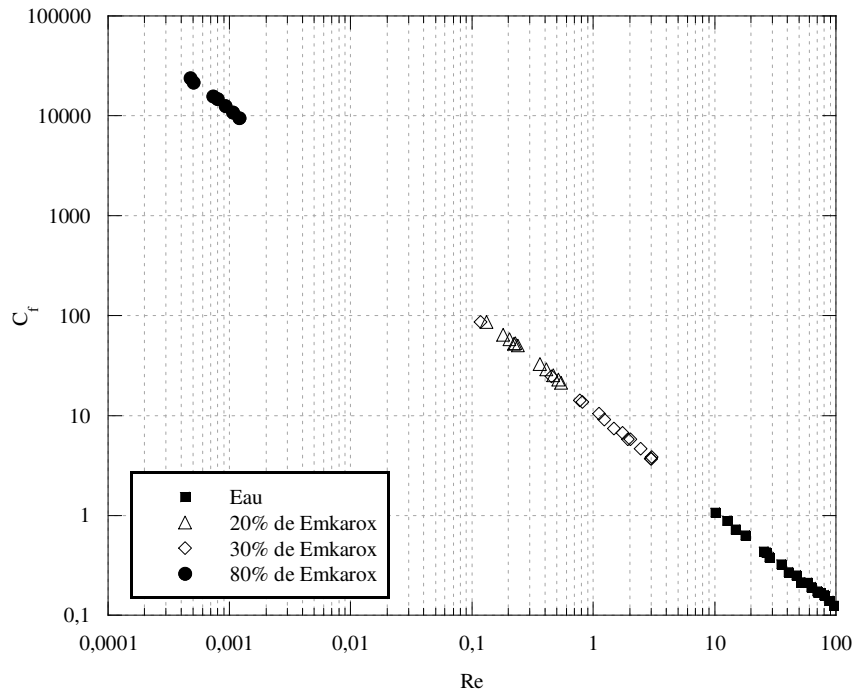


Figure 4.6 - Coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds pour le V-type

La figure 4.6 indique que la courbe du coefficient de frottement en fonction du nombre de Reynolds est décrite par une droite en représentation logarithmique, quelle que soit la viscosité du fluide utilisé. Ainsi, le régime laminaire sera systématiquement établi, indépendamment du fluide utilisé.

La figure 4.6 conduit à la relation :

$$C_f = \frac{11,4}{Re} \quad (4.3)$$

Cette relation a été obtenue pour un nombre de Reynolds compris entre  $4 \cdot 10^{-4}$  et 100 et un coefficient de frottement entre 0,12 et 22500. L'écart entre les valeurs expérimentales et la corrélation obtenue est de 3,4% avec un écart maximum de 10,5%.

Rappelons que dans le cas d'une conduite macroscopique de section circulaire, en régime laminaire, le coefficient de frottement est donné selon la relation de Hagen-Poiseuille :

$$C_f = \frac{8}{Re} \quad (4.4)$$

L'écart entre ces deux expressions peut s'expliquer de différentes façons. Tout d'abord, les canaux ne sont pas circulaires mais rectangulaires avec un rapport  $a/b$  égal à 0,7,  $a$  et  $b$  étant respectivement la hauteur et la largeur d'un canal. De plus, cet écart est lié à l'état et à la nature de la surface qui ont un impact beaucoup plus importants en microcanaux qu'en conduite macroscopique. Il est également à noter que le coefficient de frottement caractérise

globalement le V-type et inclut non seulement les canaux mais également l'entrée et la sortie du micromélangeur d'où un écoulement combiné (linéaire et singularités). Enfin, les erreurs expérimentales liées à la mesure du débit ou de la viscosité sont une autre source d'écart avec la relation de Poiseuille.

Même si la caractérisation hydrodynamique du V-type est réalisable à l'aide du montage expérimental, la formation de gouttelettes n'est pas visualisable directement au sein de ce dispositif. La suite de cette étude sera donc consacrée à la caractérisation de micromélangeurs transparents, de géométrie similaire à celle du V-type. Des études en écoulement monophasique seront menées dans un premier temps en utilisant le système de micro-PIV afin de vérifier les mesures de champs de vitesse obtenues avec cette technique puis en écoulement diphasique à l'aide du système de micro-PIV et de la caméra rapide pour étudier la formation de gouttelettes dans ces micromélangeurs transparents.

### III. VALIDATION DE LA MESURE DE CHAMPS DE VITESSE PAR MICRO-PIV

Avant de réaliser les mesures en diphasique, il est indispensable de réaliser une première étude en écoulement monophasique afin de valider les mesures de champs de vitesse obtenus par le dispositif de micro-PIV. Des mesures ont tout d'abord été réalisées dans un micromélangeur simple transparent en PMMA possédant une jonction en T et des canaux de section rectangulaire de 370  $\mu\text{m}$  de largeur et de 500  $\mu\text{m}$  de hauteur.

Pour réaliser cette première étude en écoulement monophasique, de l'eau permutée contenant des particules de traceur en latex a été introduite simultanément dans deux des canaux du dispositif microstructuré, comme indiqué sur la figure 4.7.

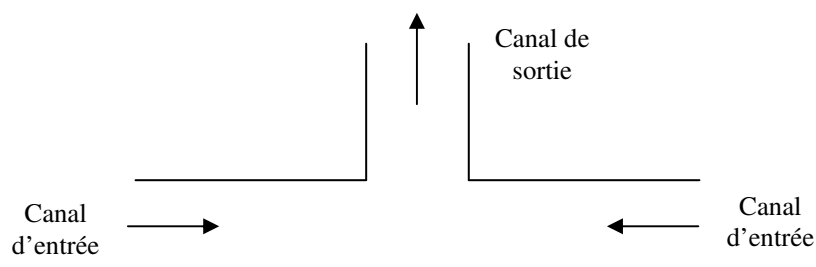


Figure 4. 7 - Schématisation du micromélangeur avec une jonction en T

La figure 4.8 montre les profils de vitesse obtenus dans le canal de sortie pour un débit volumique total de  $2.10^{-9} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , à différentes profondeurs (50, 90 et 250  $\mu\text{m}$ ) par rapport à la paroi. Etant donné que la hauteur de canal est de 500  $\mu\text{m}$ , la mesure effectuée à 250  $\mu\text{m}$  a lieu au centre du canal. Cette expérience a été effectuée avec un temps d'éclairage de 100  $\mu\text{s}$ , une durée entre 2 images d'une même paire d'images de 100  $\mu\text{s}$  et des régions d'interrogation de 32 par 64 pixels respectivement dans les directions horizontale et verticale. Ces deux derniers paramètres doivent être choisis de manière pertinente. En effet, en fonction des conditions opératoires et en particulier du débit, il sera préférable de les diminuer ou de les augmenter afin que les particules de traceur ne sortent pas de la zone d'interrogation, ce qui fausserait notablement le résultat.

Dans le cas présent, pour un débit total de  $2.10^{-9} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , le nombre de Reynolds dans ce micromélangeur est de 4,6 : le régime d'écoulement est alors laminaire. Nous pouvons observer sur la figure 4.8 un profil parabolique de la vitesse du fluide aux trois profondeurs étudiées. La vitesse augmente lorsque l'on s'éloigne de la paroi, ce qui s'explique facilement par une diminution de l'importance des forces de frottement au détriment des forces inertielles.

Sur cette même figure est représenté le profil de vitesse, basé sur un bilan de forces en présence de canaux rectangulaires, à une profondeur de 250  $\mu\text{m}$  et calculé à partir de la relation de Ebadian et Dong (1998).

Dans une conduite de section rectangulaire de largeur Y et de hauteur H, le profil de vitesse peut être obtenu selon Ebadian et Dong (1998) en calculant la vitesse maximale du fluide  $U_{\text{max}}$  :

$$\frac{U_{\text{max}}}{U_{\text{m}}} = \left( \frac{m+1}{m} \right) \left( \frac{k+1}{k} \right)$$

Dans cette expression,  $U_{\text{m}}$  est la vitesse moyenne du fluide ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ ) et m et k sont calculées en utilisant les relations :

$$m = 1,7 + 0,5 B^{-1,4}$$

$$k = 2 + 0,3 (B - 1/3) \text{ si } B \geq 1/3$$

$$\text{où } B = H/Y$$

Le profil de vitesse à une profondeur de 250  $\mu\text{m}$  est ensuite calculé à partir de la vitesse maximale du fluide (Ebadian et Dong, 1998):



$$\frac{U}{U_{\max}} = \left[ 1 - \left( \frac{y}{H/2} \right)^k \right] \left[ 1 - \left( \frac{z}{W/2} \right)^m \right] \quad (4.5)$$

Dans cette expression,  $y$  et  $z$  sont les coordonnées des axes verticaux et horizontaux.

Le profil de vitesse calculé à une profondeur de  $250 \mu\text{m}$  est représenté figure 4.8.

L'écart entre les profils expérimentaux et calculés à une profondeur de  $250 \mu\text{m}$  est inférieur à  $10 \%$  et peut s'expliquer par un problème lié à la profondeur de champ. En effet, contrairement au cas du dispositif de PIV, la diode utilisée dans le cas de la micro-PIV éclaire l'ensemble de la profondeur du canal étudié. Ainsi, les champs de vitesse mesurés expérimentalement correspondent à une moyenne des champs de vitesse obtenus dans la profondeur de champ ce qui fausse légèrement le résultat et peut expliquer l'écart obtenu.

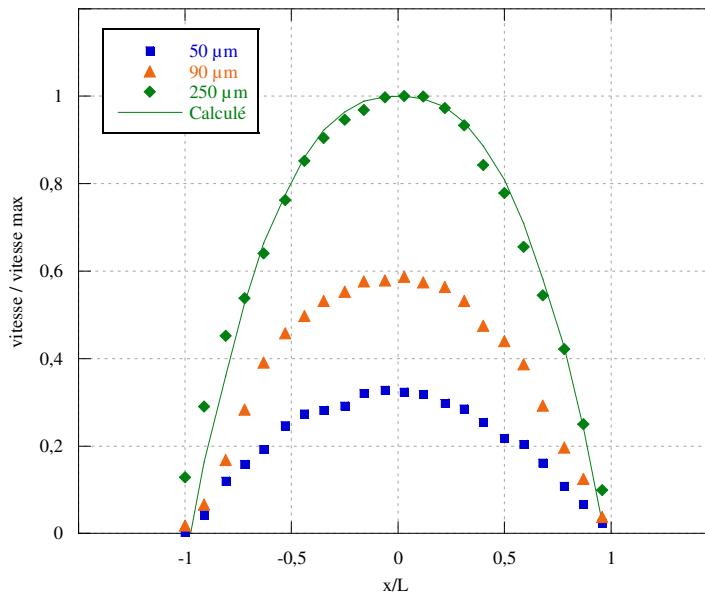


Figure 4.8 - Profils de vitesse à différentes profondeurs ( $50$ ,  $90$  et  $250 \mu\text{m}$ ) dans le micromélangeur en T pour un nombre de Reynolds de  $4,6$

La figure 4.9 représente les champs de vitesse obtenus au niveau de la jonction en T en écoulement monophasique, en présence d'un débit total de  $5.10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et à une profondeur de  $185 \mu\text{m}$ . La phase aqueuse, tracée par les particules de latex, est introduite par les deux canaux latéraux (horizontaux sur l'image). Ces deux courants de phase aqueuse sont ensuite mélangés au niveau de la jonction en T et sortent par l'intermédiaire du canal central (vertical sur l'image). Les sections des canaux étant strictement identiques, la vitesse du fluide dans le canal de sortie doit être égale à la somme des vitesses de ce même fluide dans les deux autres canaux, après établissement du régime.

A partir des champs de vitesse mesurés expérimentalement, nous avons pu constater que l'écart entre la vitesse du fluide dans le canal de sortie et la somme des vitesses dans les

canaux d'entrée était inférieur à 9%. Egalement, nous avons comparé le débit dans le canal de sortie à celui mesuré en sortie de micromélangeur par empotage. Ces deux débits présentent un écart de moins de 7% ce qui permet de valider les mesures effectuées par micro-PIV.

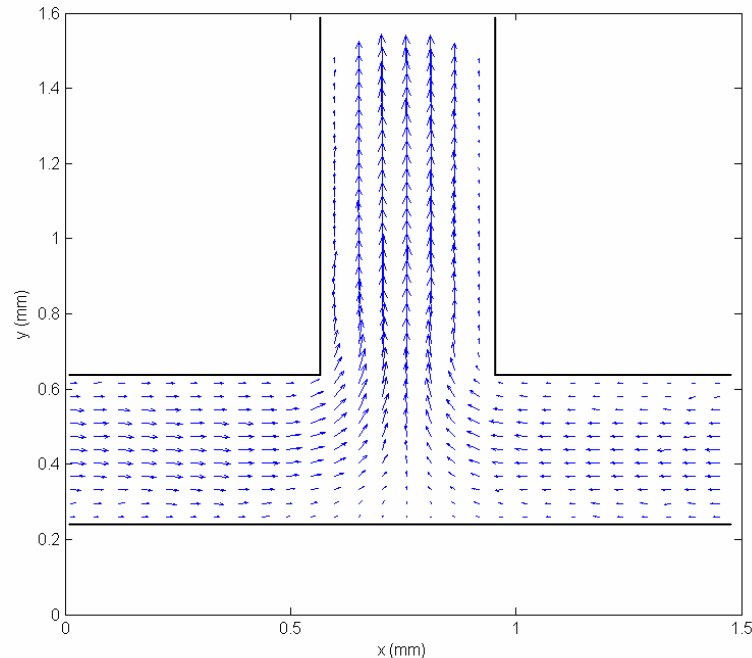


Figure 4.9 - Champs de vitesse dans le micromélangeur en T en écoulement monophasique à une profondeur de  $185 \mu\text{m}$  et pour un débit total de  $5.10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

A la vue de ces divers résultats, les mesures de champs de vitesse obtenues par micro-PIV peuvent aisément être validés ce qui permettra d'utiliser d'autres micromélangeurs transparents dans la suite de ce travail.

#### IV. MICROMELANGEUR EN PMMA AVEC UNE JONCTION EN Y

Le micromélangeur V-type a été spécialement conçu par FZK dans un matériau résistant à d'importantes températures et pressions pour pouvoir générer des émulsions même en présence de formulations complexes. Le fait qu'il soit en acier inoxydable nous empêche par contre de réaliser une analyse locale de formation de gouttelettes à l'intérieur de ce dispositif. Le but de cette seconde partie était donc, dans un premier temps, de trouver un micromélangeur transparent, géométriquement proche du V-type.

Les premiers tests ont ainsi été réalisés en utilisant un micromélangeur en Y, fabriqué en PMMA, dont les caractéristiques sont répertoriées dans le chapitre II. Rappelons simplement qu'il est composé de trois canaux de sections circulaires, les deux canaux d'entrée formant un

angle de  $55^\circ$  avec le canal de sortie. Il sera nommé 'Y-type' dans la suite de ce travail du fait de la forme en Y de la jonction.

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus, il est indispensable de présenter clairement les principales différences constatées avec le V-type.

Tout d'abord, ces deux micromélangeurs n'ont pas été conçus dans le même matériau impliquant des différences de mouillabilité des phases vis-à-vis des parois des dispositifs. De plus, le V-type est constitué alternativement de couches de canaux de phases aqueuse et organique. La formation des gouttelettes a ainsi lieu à la sortie des canaux selon principalement un phénomène d'élongation. Les gouttelettes formées sont ensuite récupérées dans un canal unique de sortie de très grande dimension.

Dans le cas du micromélangeur Y-type, les gouttelettes sont formées au niveau de la jonction en Y et sont ensuite véhiculées dans le canal de sortie de même diamètre que les canaux d'entrée. L'influence de la nature du matériau est alors beaucoup plus présente dans ce second cas car les gouttelettes formées sont confinées, ce qui n'est pas le cas pour le V-type.

Enfin, la taille et la forme des canaux ne sont pas les mêmes, passant de canaux rectangulaires de  $100 \times 70$  micromètres dans le cas du V-type à des canaux circulaires de 600 micromètres de diamètre dans le cas du Y-type.

Même si les différences entre ces deux micromélangeurs sont nombreuses, plusieurs avantages nous ont incités à utiliser ce dispositif transparent.

Il a été décidé de travailler dans un premier temps avec ce micromélangeur du fait de sa simplicité géométrique (seulement trois canaux au lieu de 1350). De plus, il possède une jonction en Y (tout comme le V-type) et a été conçu en PMMA. Sa transparence nous permettra ainsi de réaliser des études optiques de formation de gouttelettes.

Des études en écoulement monophasique mais également en écoulement diphasique seront ainsi réalisées dans le Y-type. Il est indispensable de réaliser une nouvelle étude succincte en écoulement monophasique, les canaux de ce nouveau micromélangeur étant circulaires et non rectangulaires. Ainsi, des problèmes éventuels liés à la profondeur de champ et à l'ombre que peut induire la paroi des canaux doivent être quantifiés et étudiés avec attention.

### III.1. Ecoulement monophasique

Des champs de vitesse ont été obtenus dans le Y-type, en écoulement monophasique pour un débit de  $1,45 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les mesures ont été réalisées à 120 micromètres du haut du canal, la largeur du canal étant à cette profondeur de 480 micromètres. Ces données ont été obtenues avec un temps entre deux images de 200  $\mu\text{s}$  et des aires d'interrogation de 128 par 64 pixels, respectivement dans les directions horizontale et verticale. Les valeurs obtenues expérimentalement sont représentées sur la figure 4.10 et montrent un profil de vitesse parabolique avec un maximum de vitesse au centre. Pour ce débit, le nombre de Reynolds est de 3,1 ce qui correspond à un régime laminaire.

De manière générale, le profil de vitesse du fluide dans un canal de section circulaire peut être représenté par la relation suivante en régime laminaire :

$$u(r) = u_{\max} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (4.6)$$

Dans cette expression  $u_{\max}$  est la vitesse maximale ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $r$  le rayon (m) correspondant à la mesure  $u(r)$  et  $R$  le rayon du canal (m).

Le trait plein sur l'image correspond au profil de vitesse  $u(r)$  déterminé à partir de la relation précédente et basé sur la valeur de  $u_{\max}$  déterminée expérimentalement par micro-PIV. Le bon accord obtenu (écart inférieur à 9%) montre que le régime d'écoulement est bien laminaire. Par ailleurs, le débit de liquide obtenu en intégrant le profil de vitesses sur la section de sortie du canal est en bon accord avec le débit mesuré par empotage en sortie du micromélangeur, l'erreur étant de 10%.

Parmi les sources d'erreurs possibles, nous pouvons citer celles dues à une mauvaise estimation de la section du canal, à la mesure du champ de vitesse sur toute la profondeur de champ, au choix de la taille des particules traçantes qui peuvent engendrer un phénomène brownien non négligeable surtout au voisinage des parois où la vitesse est faible, à la mesure du débit par empotage, ...

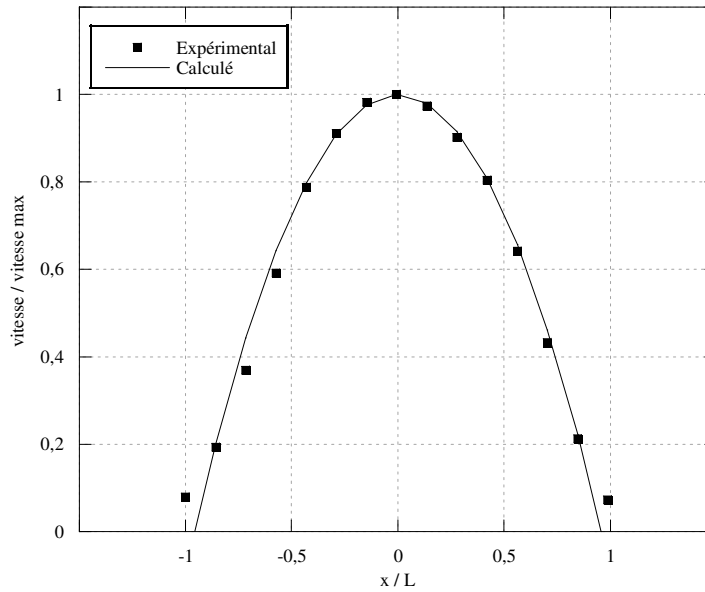


Figure 4.10 - Profils de vitesse dans le Y-type à une profondeur de 480  $\mu\text{m}$

Nous pouvons déduire de cette étude préliminaire que la forme circulaire ou rectangulaire des canaux ne pose pas de problème pour une étude optique par le dispositif de micro-PIV.

### III.2. Écoulement diphasique

L'étude précédente en écoulement monophasique a permis de valider les mesures obtenues avec le dispositif de micro-PIV en canal de sections circulaire et rectangulaire. L'étape suivante consiste à générer des gouttelettes par l'intermédiaire du Y-type et à mesurer les champs de vitesses de la phase continue, tracée par des particules de latex, afin d'étudier la formation de gouttelettes.

#### III.2.1. Formation de gouttelettes

Pour réaliser cette étude en écoulement diphasique, de l'huile de silicone (8 mPa.s) ainsi que de l'eau permutée contenant du tensioactif et des particules de traceur, ont été introduites dans les deux entrées du dispositif Y-type. Dans le but de diminuer suffisamment la tension interfaciale pour faciliter la formation des gouttelettes, une concentration en tensioactif (SDS) de 1% en poids, supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), a été ajoutée à la phase aqueuse.

En fait, la quantité de tensioactif à ajouter à la phase aqueuse a été choisie à partir de différents travaux répertoriés dans la littérature. Xu *et al.* (2006) ont montré qu'une grande concentration en tensioactif (jusqu'à 1% en poids) entraîne la formation de gouttelettes, contrairement au cas des concentrations inférieures (en dessous de 0,05% en poids). A la vue de diverses études, 1% en poids de tensioactif a été introduit dans la phase aqueuse.

Il a également été décidé de travailler avec une grande concentration en tensioactif afin d'éviter tout problème lié à la mouillabilité. En effet, le PMMA présente une grande hydrophobie ce qui induit une mouillabilité préférentielle de la phase organique sur ce matériau. La formation de gouttelettes d'huile dans de l'eau dans un micromélangeur en PMMA est compromise voire impossible. L'intérêt de travailler avec une concentration en tensioactif importante est alors de recouvrir les parois du micromélangeur de molécules de tensioactif et de rendre les parois plus mouillables facilitant ainsi la formation d'émulsion huile-dans-eau. Si l'on ajoute 1% de SDS dans de l'eau, l'angle de contact sur une surface en PMMA d'une gouttelette d'huile en immersion dans cette phase aqueuse passe de  $87,8^\circ$  sans SDS à  $102,8^\circ$  avec 1% de SDS. Ces angles de contact ont été mesurés expérimentalement.

Le carré en pointillé sur la figure 4.11 permet de situer l'endroit où ont été réalisées les mesures par micro-PIV en écoulement diphasique. Les images ont été prises à  $100\ \mu\text{m}$  de la jonction en Y du micromélangeur.

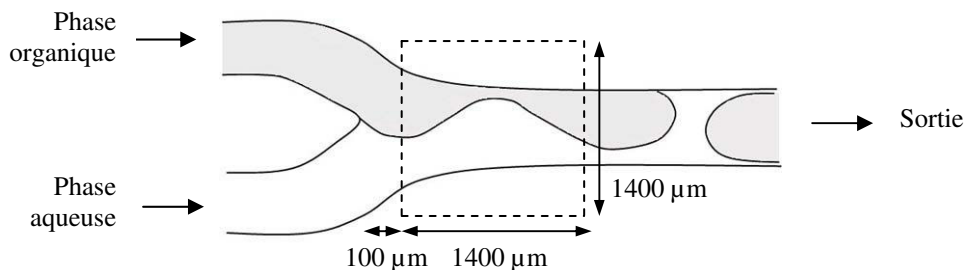


Figure 4.11 - Schématisation de la zone où ont été réalisées les mesures par micro-PIV

La figure 4.12 montre un exemple typique de formation de gouttelettes dans le Y-type.

La première colonne représente les différentes étapes de la formation tandis que la seconde montre les champs de vitesse correspondants de la phase aqueuse. Dans le cadre de cette expérience, les débits volumiques sont respectivement de  $9,5 \times 10^{-9}$  et  $1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les phases aqueuse et organique. L'intervalle de temps entre deux images de micro-PIV est de  $100\ \mu\text{s}$  et les aires d'interrogation sont de 128 par 64 pixels respectivement dans les directions horizontale et verticale. Les images ayant été enregistrées en mode ombroscopique, les parois apparaissent foncées.

Les champs de vitesse obtenus donnent des informations d'une grande importance. De plus, la longueur et l'orientation des flèches permettent de comprendre la formation des gouttelettes qui peut être décomposée en trois étapes (Xu *et al.*, 2006).

La première étape (a) représente l'arrivée de la phase organique dans le canal de sortie du micromélangeur. Les champs de vitesse correspondants montrent que la phase aqueuse entraîne la phase organique dans la direction de l'écoulement.

La seconde étape (b) est constituée de l'étirement et de la diminution progressive du film d'huile jusqu'à l'obtention d'une épaisseur critique de ce film conduisant à sa rupture.

La troisième étape représente le détachement de la gouttelette et la rétractation de la phase organique dans le canal d'entrée du micromélangeur avant la formation de la prochaine gouttelette (c).

La longueur des flèches et leurs orientations dépendent étroitement des conditions opératoires telles que les débits volumiques, le pourcentage en phase organique et des viscosités des phases.

Le phénomène de formation des gouttelettes provient d'une compétition entre différentes forces faisant intervenir les masses volumiques et vitesses des différentes phases ainsi que la tension interfaciale. Selon ces différents phénomènes, la formation des gouttelettes se fera soit directement au niveau de la jonction soit dans le canal de sortie.

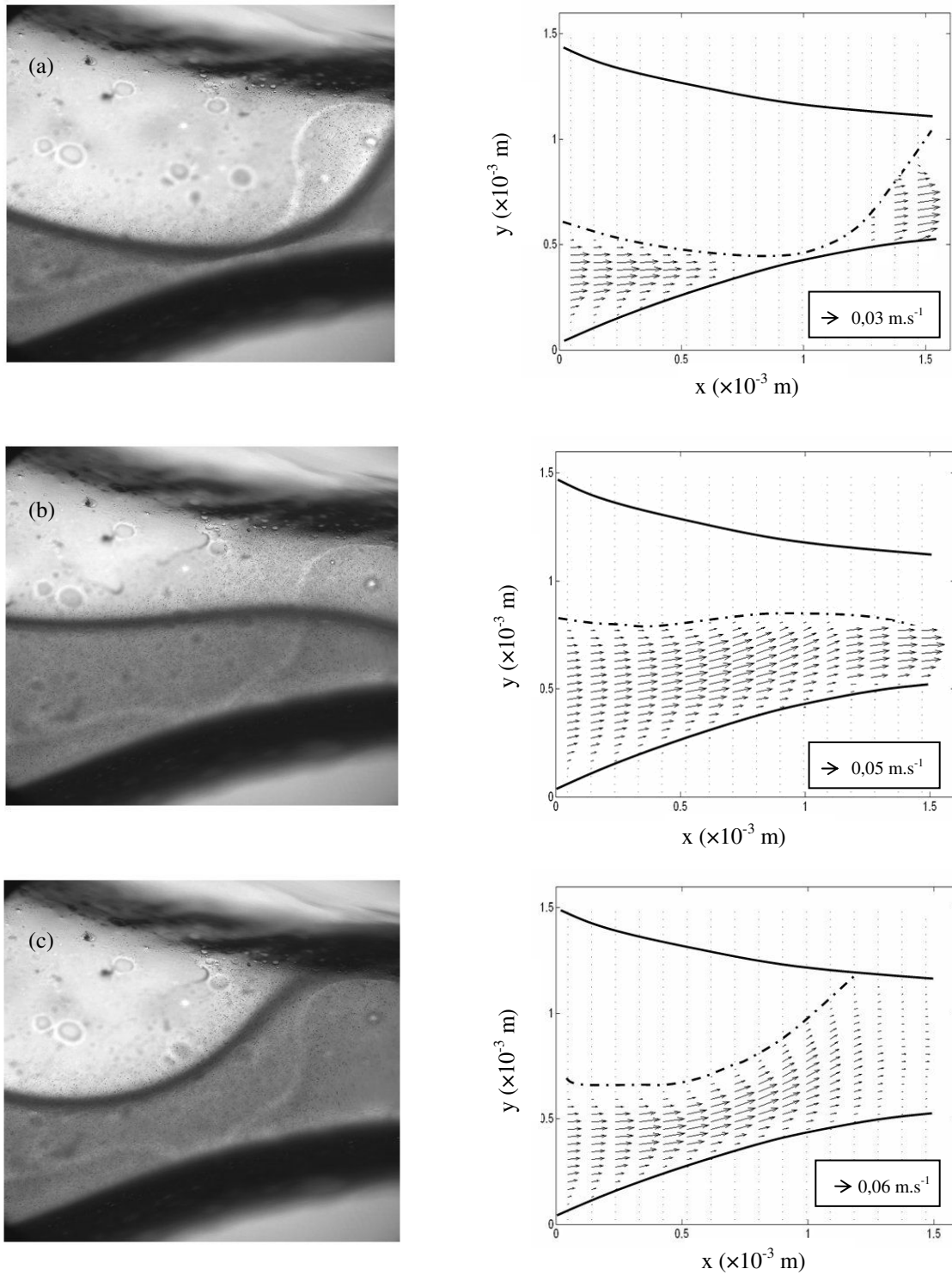


Figure 4.12 - Formation de gouttelettes (à gauche) et champs de vitesse correspondants (à droite)  
 (Débit de la phase aqueuse :  $9,5 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , débit de la phase organique :  $1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  
 intervalle de temps entre deux images : 0,12 s)



Plus précisément, la formation des gouttelettes est issue de la combinaison de contraintes de cisaillement, de gradients de pression et de pressions capillaires, dont les expressions sont données ci-dessous (Christopher *et al.*, 2006; Garstecki *et al.*, 2006):

- les contraintes de cisaillement

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (4.7)$$

- les gradients de pression

$$\Delta P = \frac{1}{2} \rho u^2 \quad (4.8)$$

- les pressions capillaires

$$P = \frac{\sigma_{CD} r 2\pi}{S} \quad (4.9)$$

Avec l'aide des champs de vitesse obtenus expérimentalement, il est possible de quantifier l'importance relative des différentes forces (tableau 4.2) dans le cas de l'exemple présenté figure 4.12.

Tableau 4.2- Quantification des différentes forces pour l'exemple présenté figure 4.12

Contraintes de cisaillement	0,125 Pa
Gradients de pression	1,4 Pa
Pressions capillaires	130 Pa

Les pressions capillaires sont largement prépondérantes devant les contraintes de cisaillement et les gradients de pression. De même, les gradients de pression sont très grands devant les contraintes de cisaillement. Ainsi, la formation des gouttelettes sera principalement dominée par la valeur de la tension interfaciale et non par les valeurs de viscosité des fluides en présence.

De plus, la formation des ces gouttelettes sera gouvernée par l'élongation de la phase organique vis-à-vis de la phase aqueuse.

La quantification de la force de Laplace permet quant à elle de déterminer la rigidité de l'interface des gouttelettes et donc leur aptitude à se déformer. Dans le cas de l'exemple présenté figure 4.12, cette force de Laplace, dont la définition est donnée ci-dessous est de 150 Pa.

$$\Delta P_s = \frac{2\sigma_{CD}}{R_c} \quad (4.10)$$

Cette force de Laplace étant très importante, les gouttelettes formées n'auront pas tendance à se déformer et conserveront donc leur forme sphérique.

Après avoir étudié les mécanismes responsables de la formation des gouttelettes dans le Y-type, il serait intéressant de connaître l'ordre de grandeur de la taille de ces gouttelettes.

### III.2.2. Influence des conditions opératoires sur la taille des gouttelettes

Dans les conditions de rapports de vitesse et de viscosités des phases en présence, seuls des bouchons ont été formés dans le Y-type. Les bouchons sont des gouttelettes de taille supérieure au diamètre du canal. Ils auront donc une forme allongée plutôt que sphérique au sein du canal de sortie et obstrueront donc le flux de phase continue.

Dans le but d'étudier la taille des gouttelettes, les manipulations ont été réalisées avec de l'eau contenant 1 ou 3% de SDS comme phase aqueuse et de l'huile de silicone (8 mPa.s) comme phase organique. Le volume de gouttelette adimensionnel  $V/d_s^3$  peut directement être corrélé au rapport des débits des deux phases en présence  $\dot{V}_D/\dot{V}_C$ ,  $V$  étant le volume de la goutte ( $m^3$ ),  $d_s$  le diamètre du canal de sortie du micromélangeur (m),  $\dot{V}_D$  le débit de phase huileuse ( $m^3.s^{-1}$ ) et  $\dot{V}_C$  le débit de phase aqueuse ( $m^3.s^{-1}$ ). En fait, ce volume de gouttelette adimensionnel correspond au ratio du volume de la goutte ( $V$ ) divisé par le diamètre du canal de sortie du micromélangeur ( $d_s$ ).

La figure 4.13 représente  $V/d_s^3$  en fonction de  $\dot{V}_D/\dot{V}_C$ .

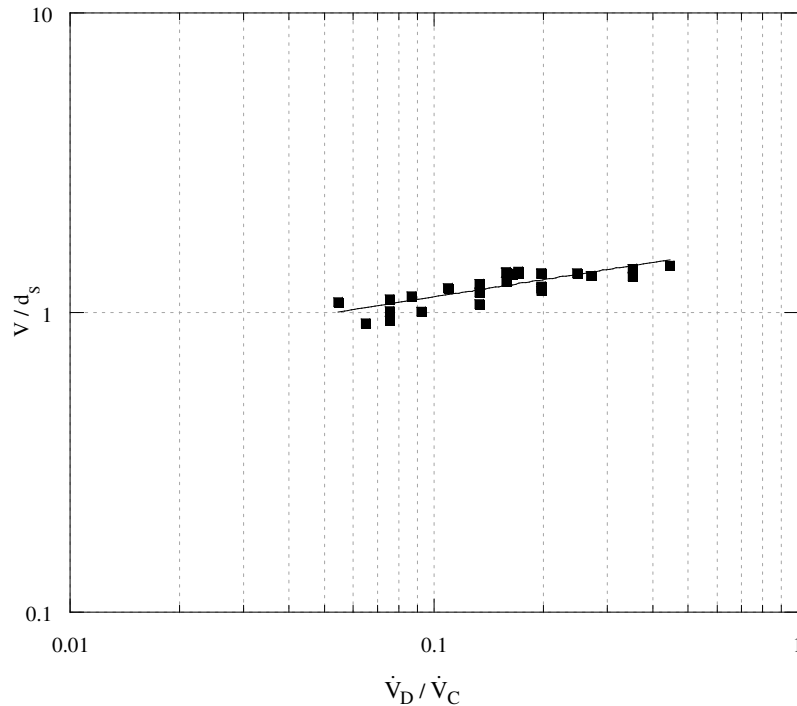


Figure 4.13 - Taille des gouttelettes en fonction du rapport des débits

Cette figure 4.13 indique que le volume de gouttelette adimensionnel augmente avec le rapport de débit. Cette tendance peut s'expliquer de deux manières :

- une augmentation du débit de phase organique, pour un même débit de phase aqueuse, provoque l'élongation de cette même phase par inertie et donc l'accroissement du volume de gouttelette.
- une augmentation du débit de phase aqueuse, pour un même débit de phase organique, engendre un cisaillement plus important de la phase organique et donc une diminution de volume de gouttelette.

La corrélation ci-dessous a pu être établie à partir de la figure 4.13:

$$\frac{V}{d_s^3} = 1,8 \left( \frac{\dot{V}_D}{\dot{V}_C} \right)^{1/5} \quad (4.11)$$

Cette corrélation est valable pour un rapport de débit compris entre 0,05 et 0,5 et pour des tensions interfaciales variant de 8,3 à 10,9 mN.m<sup>-1</sup>. L'écart moyen entre les valeurs  $V/d^3$  estimées à partir de cette corrélation et les valeurs expérimentales est de 6,7% avec un écart maximal de 14%.

L'exposant  $1/5$  révèle une forte dépendance du rapport des débits sur le volume de gouttelettes. Garstecki *et al.* (2006) ont également montré que la taille des gouttelettes était fonction du rapport des débits.

De plus, une très faible dépendance de la tension interfaciale a pu être constatée.

### III.2.3. Distance de rupture

La suite de cette étude avec le Y-type a été réalisée en mesurant la distance de rupture du film d'huile, en prenant comme référence l'endroit de la jonction en Y. La distance de rupture par rapport à la jonction est notée  $f$  et le diamètre du canal de sortie  $d_s$ . Ces deux paramètres sont représentés sur la figure 4.14.

Les expériences ont été réalisées avec de l'eau contenant 0, 1 ou 3% de SDS comme phase aqueuse et de l'huile de silicone (8mPa.s) comme phase organique. Toutefois, aucune gouttelette n'a pu être formée sans ajout de SDS.

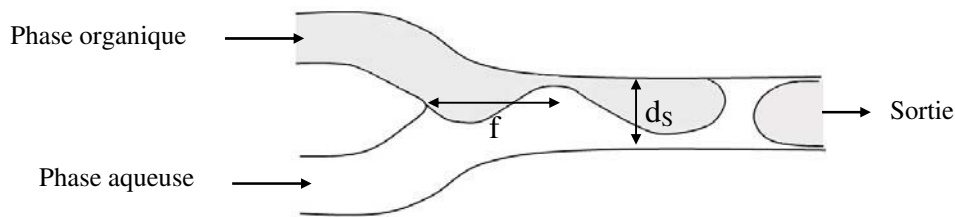


Figure 4.14 - Schématisation de la formation de gouttelettes d'huile dans le Y-type

La distance relative  $f/d_s$  en fonction du débit volumique de phase aqueuse  $\dot{V}_C$  pour différents débits de phase organique  $\dot{V}_D$  est représentée figure 4.15.

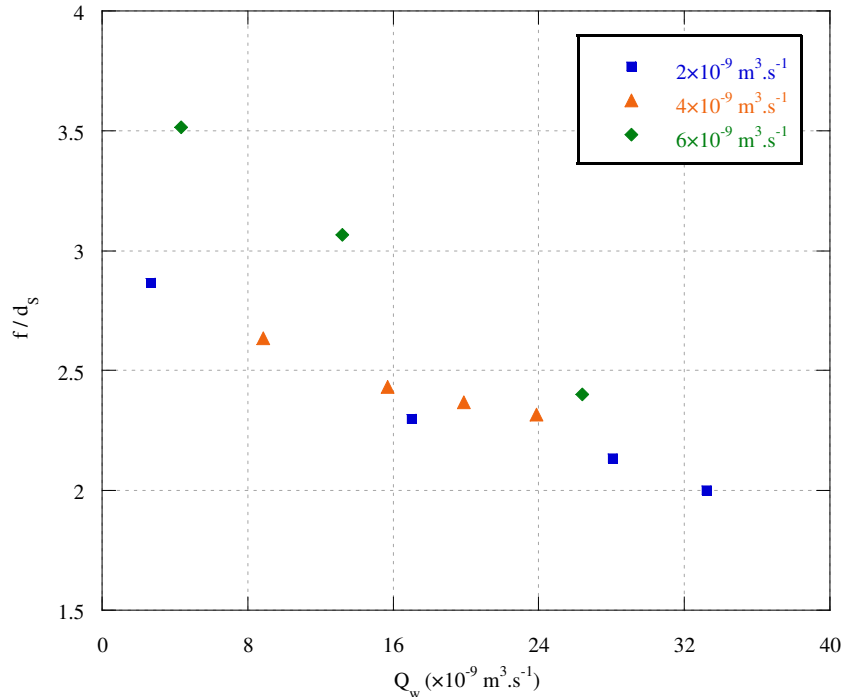


Figure 4.15 - Distance relative en fonction du débit de phase aqueuse pour différents débits de phase organique (Conditions opératoires : 3% de SDS)

Pour un débit donné de phase organique, la figure 4.15 montre que  $f/d_s$  diminue avec l'augmentation du débit de phase aqueuse. En effet, le rapport des vitesses de ces phases augmente alors, conduisant au détachement prématuré des gouttes.

De plus, ce paramètre adimensionnel diminue avec le débit de phase organique. En fait, quand  $f/d_s$  diminue, le phénomène d'élongation est moins prononcé, et la rupture se produit plus tôt. Comme précédemment une très faible influence de la concentration en SDS sur la distance de rupture a été observée due à la faible différence entre les tensions interfaciales obtenues avec les deux concentrations en SDS utilisées dans le cadre de cette étude.

La figure 4.16 montre que les points expérimentaux sont regroupés en portant la distance relative ( $f/d_s$ ) en fonction du rapport des débits ( $\dot{V}_D/\dot{V}_C$ ).

Comme dans le cas de l'étude sur la taille des gouttelettes, cette distance de rupture augmente avec le rapport de débits  $\dot{V}_D/\dot{V}_C$ .

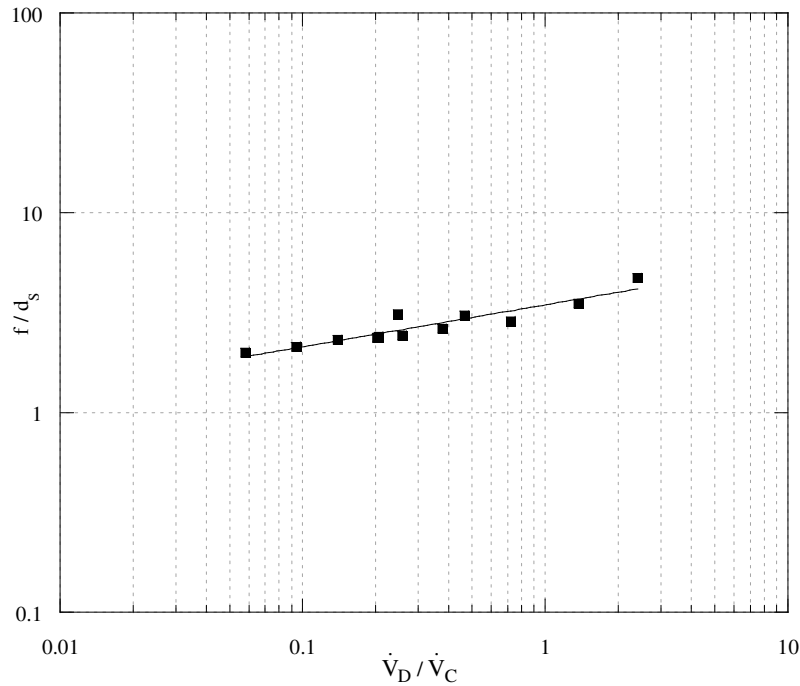


Figure 4.16 - Distance de rupture normée en fonction du rapport de débits

Les résultats expérimentaux obtenus en utilisant des concentrations en SDS de 1 et 3 % peuvent être corrélés par la relation:

$$\frac{f}{d_s} = 3,3 \left( \frac{\dot{V}_D}{\dot{V}_C} \right)^{1/5} \quad (4.12)$$

Elle a été validée pour un rapport de débits compris entre 0,05 et 0,5. L'erreur relative entre les valeurs expérimentales et corrélées est de 5,9 % avec un écart maximal de 19,8 %.

Cette étude concernant la formation de gouttelettes dans le dispositif transparent Y-type nous a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres comme le rapport de débits des deux phases sur la taille et la distance de rupture des gouttelettes. Du fait de l'hydrophobie naturelle du PMMA, seule une faible gamme de tension interfaciale a pu être testée.

Ce micromélangeur transparent nous a permis de réaliser une première étude poussée de formation de gouttelettes dans des dispositifs microstructurés. Toutefois, nous sommes assez limités par le matériau et la géométrie de ce dispositif. En effet, seuls des bouchons ont pu être formés.

Dans le V-type, nous avons formé des gouttelettes de 130  $\mu\text{m}$  avec la formulation académique mais également des gouttelettes de 10  $\mu\text{m}$  avec la formulation industrielle. Des structures, autres que des bouchons, doivent forcément être générées dans le V-type pour former des

gouttelettes de si petite taille. Pour rappel, les nombres de Reynolds varient fortement en fonction de la formulation testée. Les nombres de Reynolds des phases aqueuse et organique sont supérieurs de plus d'un facteur dix dans le cas de la formulation académique, ce qui explique la grande différence de taille de gouttelettes.

Pour pouvoir se rapprocher des résultats obtenus dans le dispositif en acier inoxydable, un second micromélangeur, en verre, sera utilisé dans la suite de cette étude.

## V. MICROMELANGEUR EN VERRE AVEC UNE JONCTION EN Y

Un autre micromélangeur a en effet été utilisé dans le but de comparer les résultats obtenus avec le V-type en acier inoxydable. Comme précisé dans le Chapitre II, ce micromélangeur en verre possède un angle de jonction de  $120^\circ$  et des canaux rectangulaires de 110 micromètres de largeur et de 40 micromètres de hauteur, ces tailles étant très proches de celles du V-type. Comme pour le Y-type en PMMA, la formation de gouttelettes n'a pas lieu à la sortie du dispositif microstructuré mais au sein de la jonction en Y. Ce nouveau micromélangeur présente l'énorme avantage d'être conçu en verre, matériau qui ne présente pas d'hydrophobie particulière, évitant ainsi tout problème de mouillabilité, contrairement au PMMA. Des structures, autres que des bouchons, pourront être formées.

Le but de ce travail est de faire varier les débits des deux phases et d'observer les structures générées par ce micromélangeur, comme cela a déjà été fait par Dreyfus *et al.* (2003) avec un micromélangeur en flow-focusing. La phase aqueuse utilisée dans le cadre de cette étude est constituée d'eau permutée contenant 2% de SDS tandis que la phase organique est composée d'huile de silicone (11 mPa.s). L'influence de la viscosité des phases et de la concentration en tensioactif n'a pas été étudiée de sorte que l'on ne s'intéressera qu'à l'effet des paramètres opératoires (débits totaux, rapport des débits) sur les différentes structures générées.

Notons que la gamme de débits de travail a dû être limitée à cause de la très faible taille des canaux et donc des importantes pertes de charge induites par ce dispositif. Des pressions importantes permettant de véhiculer les fluides ont été volontairement évitées afin de ne pas endommager le micromélangeur.

Les expériences ont été réalisées en balayant une gamme de débits des phases aqueuse et organique, conduisant à l'établissement d'un diagramme d'écoulement représentée sur la figure 4.17.

Ce diagramme d'écoulement indique que différents régimes d'écoulement peuvent être obtenus au niveau de la jonction en Y selon les débits des phases en présence, comme c'est également le cas pour le V-type.

Ainsi à un débit de phase organique important, un régime stratifié est obtenu. Dans ce cas particulier, les instabilités interfaciales sont trop faibles pour conduire à la formation de gouttelettes. Le cisaillement induit par la phase aqueuse est trop faible pour provoquer la rupture du film d'huile : les phases aqueuse et organique s'écoulent à co-courant.

Lorsque le débit de phase organique diminue, des bouchons d'huile de taille supérieure au diamètre de sortie du canal se forment. Les gouttelettes ainsi générées sont alors confinées.

Pour des débits de phase aqueuse plus importants, des gouttelettes d'huile isolées sont formées. Cette dernière formation est trop rapide pour pouvoir être visualisée facilement, il a alors été indispensable d'utiliser la caméra rapide.

Les régimes intermédiaires ne seront pas représentés ici car leur état était instable et donc non reproductible.

Selon les propriétés physico-chimiques, les limites entre les différentes zones (régime stratifié/bouchons – bouchons/gouttelettes – gouttelettes/régime stratifié) seront déplacées mais le diagramme d'écoulement aura globalement le même aspect.

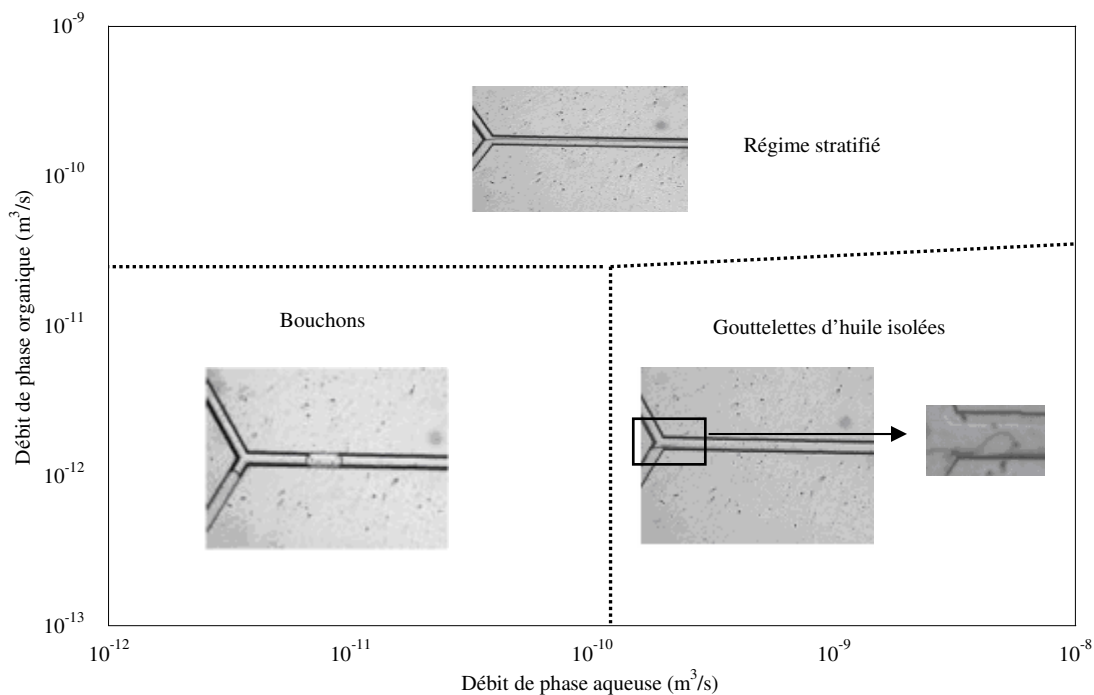


Figure 4.17 - Diagramme d'écoulement pour le micromélangeur en verre  
(Phase continue : Eau + 2% SDS, Phase dispersée : 11 mPa.s)



Décomposons maintenant la formation des bouchons et des gouttelettes d'huile dans ce micromélangeur en verre. Classiquement, elles peuvent être divisées en trois parties distinctes :

- arrivée de la phase organique dans le canal de sortie
- diminution du film d'huile jusqu'à sa rupture
- formation d'une gouttelette d'huile puis retour de la phase organique dans le canal d'entrée

A titre d'exemple, la figure 4.18 représente la formation de bouchons d'huile et la figure 4.19 la formation de gouttelettes d'huile isolées.

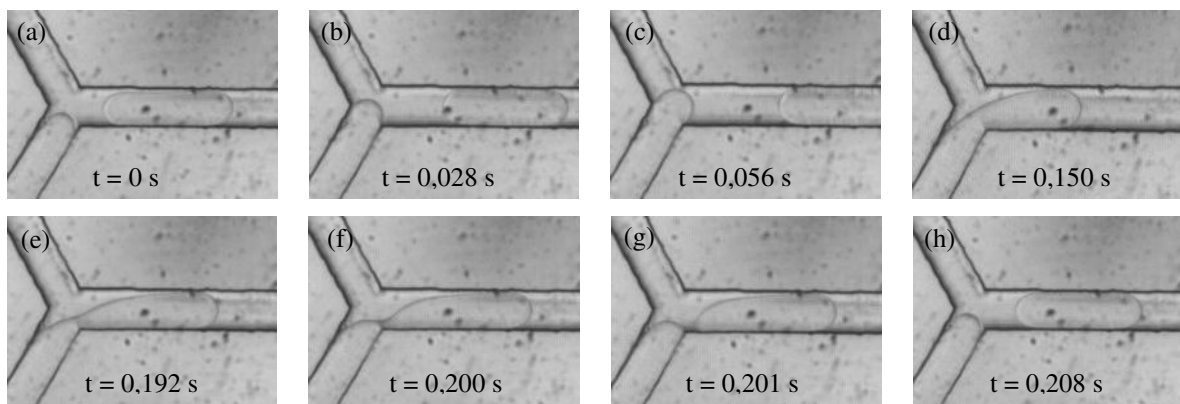


Figure 4.18 - Formation de bouchons d'huile dans le micromélangeur en verre  
 (a-b-c arrivée de la phase organique, d-e-f cisaillement et g-h retour de la phase organique)  
 (Conditions opératoires : débit de phase aqueuse  $1,4 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , débit de phase organique  $1,2 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

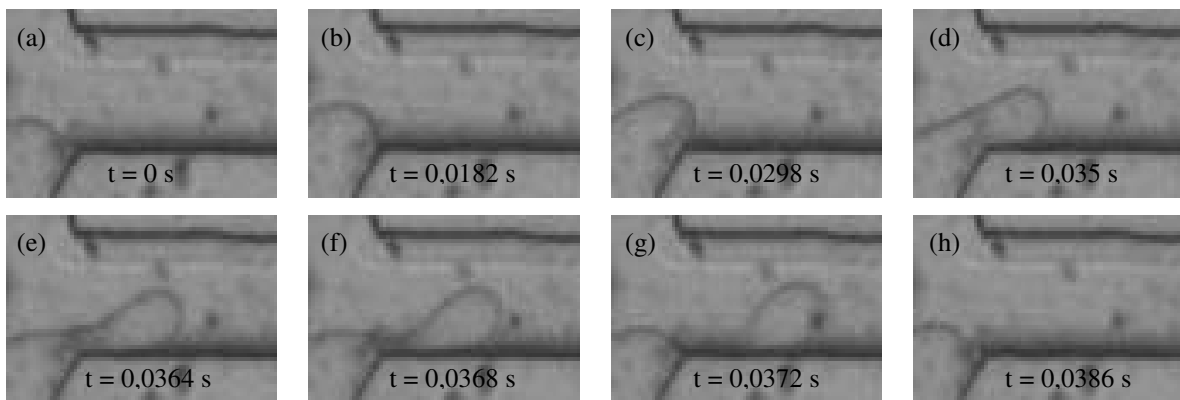


Figure 4.19 - Formation de gouttelettes d'huile dans le micromélangeur en verre  
 (a-b-c arrivée de la phase organique, d-e-f cisaillement et g-h retour de la phase organique)  
 (Conditions opératoires : débit de phase aqueuse  $6,7 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , débit de phase organique  $4,5 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Une étude similaire à celle réalisée avec le micromélangeur transparent en PMMA nommé ‘Y-type’ a été réalisée avec ce dispositif en verre. Ainsi, la taille des gouttelettes et des bouchons a été mesurée en fonction du rapport des débits des deux phases.

Le tableau 4.3 représente les tailles minimales et maximales des gouttelettes et des bouchons obtenues pour l’ensemble des manipulations, c’est-à-dire, pour un rapport de débit  $\dot{V}_D/\dot{V}_C$  allant de 0,04 à 1.

Tableau 4. 3 - Volume des gouttelettes et des bouchons générés par le micromélangeur en Y

Structures	Volume minimal/maximal	Volume (m <sup>3</sup> )
Bouchons	Volume minimal	$5,6.10^{-13}$
	Volume maximal	$3,0.10^{-12}$
Gouttelettes	Volume minimal	$3,5.10^{-14}$
	Volume maximal	$1,7.10^{-13}$

Nous pouvons constater que la taille des bouchons est environ dix fois plus importante que celle des gouttelettes. En fait, dans le cas de ces dernières, le débit de phase aqueuse est suffisamment important pour provoquer leur détachement prématuré.

Cette étude nous a permis de montrer que le type de structures et la taille de gouttelettes dans des dispositifs avec des jonctions en Y, où les gouttelettes sont confinées, étaient totalement dépendants des débits des phases aqueuse et organique.

## VI. COMPARAISON V-TYPE ET MICROMELANGEURS TRANSPARENTS

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes intéressés à l’étude de la formation de gouttelettes au sein du V-type. Du fait de son opacité, des micromélangeurs transparents ont ensuite été utilisés dans la seconde partie de ce chapitre.

Pour pouvoir comparer au plus près ces différents micromélangeurs et notamment étudier l’influence de la mouillabilité des parois en présence ainsi que l’influence du confinement ou non des gouttelettes au niveau de la jonction en Y sur les mécanismes de formation des gouttelettes, il aurait été intéressant de tester exactement les mêmes formulations dans tous ces dispositifs microstructurés. Toutefois, plusieurs raisons, liées aux températures et

pressions de travail ainsi qu'aux matériaux utilisés, attestent de la difficulté de réaliser une telle étude :

- le V-type peut résister à des pressions de plus de 100 bars mais les micromélangeurs transparents utilisés ne pouvaient résister à des pressions au-delà de 2 bars. Travailler avec la formulation industrielle aurait donc pu endommager gravement ces dispositifs transparents.
- le PMMA est un matériau ne résistant pas à des températures supérieures à 60°C et il n'était donc pas recommandé de tester la formulation industrielle dans un tel dispositif.

Les formulations simples utilisées dans les dispositifs transparents et constituées d'eau avec SDS pour la phase aqueuse et d'huile de silicone de différentes viscosités pour la phase organique, ont tout de même pu être testées dans le V-type.

Même s'il était possible de véhiculer ces fluides au sein du V-type, aucune véritable émulsion n'a pu être formée, quels que soient les débits utilisés. A la sortie du montage, la sédimentation de la phase aqueuse était observée, conduisant à une démixtion immédiate des deux phases, comme en atteste la figure 4.20 représentant une photographie d'un mélange obtenu en présence d'eau avec SDS (3% pds) et d'huile de silicone 11 mPa.s après passage dans le V-type.

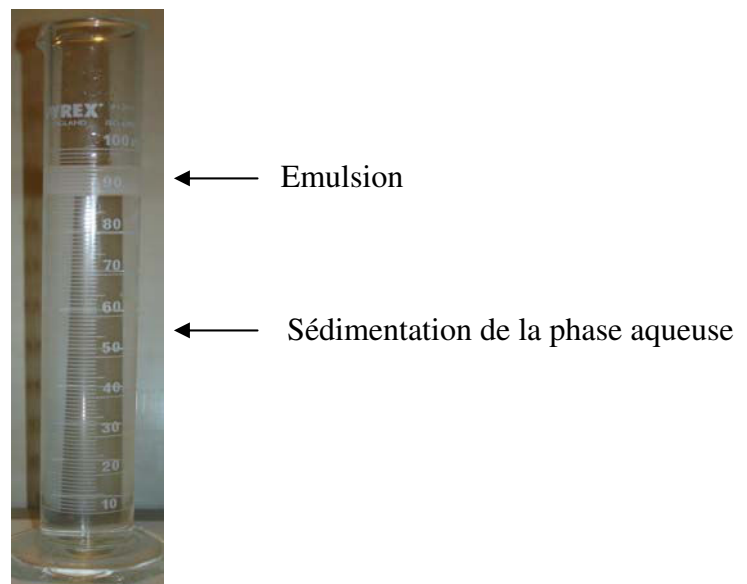


Figure 4.20 - Démixtion de l'émulsion produite avec le V-type  
(Phase continue : Eau + 3% SDS, Phase dispersée : HS10)

Cette démixtion peut avoir deux origines :

- origine mécanique : l'énergie apportée par le micromélangeur n'est pas suffisante pour former une émulsion de petite taille.
- origine physico-chimique : l'émulsion est formée à la sortie du micromélangeur mais est directement déstabilisée par des phénomènes physico-chimiques qui se produisent directement après formation des gouttelettes. Le tensioactif SDS utilisé n'est alors pas efficace.

Il n'aura donc pas été possible d'utiliser les mêmes formulations dans le micromélangeur V-type en acier inoxydable d'une part et dans les micromélangeurs transparents en PMMA et verre d'autre part. Toutefois, avec l'aide des dispositifs transparents, nous avons pu comprendre comment se forment les gouttelettes dans des micromélangeurs avec des jonctions en Y, où les gouttelettes sont confinées. Nous avons également montré précédemment que le diamètre des gouttelettes dépendait de l'effet de jet à travers la puissance volumique dissipée dans le cas de gouttelettes non confinées, comme c'est le cas pour le V-type.

### Conclusion :

Ce présent chapitre nous a permis de nous familiariser avec le V-type, micromélangeur fabriqué et fourni par FZK et de mettre en relief la complexité du problème. Les paramètres physiques et physico-chimiques ont ainsi une très grande influence sur la taille et la distribution des gouttelettes. La formation des gouttelettes provient de la présence de jets instables en sortie de micromélangeur. Les phénomènes d'élongation, prédominants, conduisent à la formation des gouttelettes dans le cas de gouttelettes non confinées.

Afin de mieux comprendre la géométrie et le fonctionnement de ce dispositif, une caractérisation hydrodynamique de ce dispositif microstructuré a ensuite été effectuée.

A cause de l'opacité de ce dispositif, des micromélangeurs transparents en PMMA et en verre ont ensuite été successivement testés en utilisant une caméra rapide et le dispositif optique de micro-PIV.

Dans le cas de gouttelettes confinées, l'impact du rapport des débits a ainsi été rapidement mis en évidence aussi bien par rapport au type de structures formées (gouttelettes, bouchons, régime stratifié) que par rapport à la taille des gouttelettes. La physicochimie, liée à la concentration en tensioactif et à la viscosité des phases ainsi que la cinétique de migration du tensioactif, a également une grande influence sur les structures générées. En fonction du

matériau utilisé et donc de la mouillabilité des phases vis-à-vis des parois du micromélangeur, cette concentration devra être suffisante pour conduire à la formation de gouttelettes.

L'idéal aurait été de travailler avec un micromélangeur transparent similaire au V-type à celui en acier inoxydable. En effet, les géométries des micromélangeurs transparents utilisés dans le cadre de cette étude sont encore assez éloignées car la formation de gouttelettes ne se fait pas à la sortie des canaux mais au sein de la jonction, dans un endroit confiné. Nous avons montré que dans ces micromélangeurs transparents, les pressions capillaires sont largement prépondérants devant les contraintes de cisaillement et les gradients de pression et sont majoritairement responsables de la formation des gouttelettes.

Ce chapitre constitue une étude fine de l'influence des paramètres opératoires et physico-chimiques sur la taille des gouttelettes et les structures générées dans des dispositifs avec des jonctions en Y où les gouttelettes sont confinées ou non en sortie de micromélangeur.



## CHAPIRE V

### Caractérisation du Caterpillar





## CHAPITRE 5

# CARACTERISATION DU CATERPILLAR

Le micromélangeur V-type, fabriqué et fourni par FZK, a été caractérisé dans le précédent chapitre. Nous avons montré que la présence de jets instables et de phénomènes d'élongation en sortie du micromélangeur étaient responsables de la formation des gouttelettes dans ce dispositif.

Ce présent chapitre vise maintenant à caractériser un second micromélangeur nommé "Caterpillar" ou "Split-and-Recombine" fabriqué et fourni par IMM (Institut für Mikrotechnik Mainz, Germany). Comme précédemment, deux formulations seront testées en vue de déterminer comment sont formées les gouttelettes dans ce type de micromélangeur.

Toutefois, comme dans le cas du V-type, ce dispositif en acier inoxydable ne permet pas de visualiser la génération des gouttelettes au niveau de la jonction en Y.

Dans ce cadre, un second micromélangeur Caterpillar transparent en PMMA nous a été fourni par IMM. De géométries exactement identiques, ces deux Caterpillars ne diffèrent que de par leur matériau ; seule la mouillabilité des phases vis-à-vis des parois de ces dispositifs sera donc distincte. L'utilisation de ce micromélangeur transparent nous permettra d'étudier en détail l'hydrodynamique et la formation des gouttelettes dans le Caterpillar.

### I. EMULSIFICATION PAR LE CATERPILLAR

Avant d'utiliser des méthodes optiques pour observer le fonctionnement du Caterpillar en PMMA, la caractérisation du micromélangeur Caterpillar en acier inoxydable sera réalisée. Pour rappel, ce dispositif fourni par IMM est constitué de deux entrées pour les phases aqueuse et organique, formant une jonction en Y avec le canal de sortie de 1200  $\mu\text{m}$  de diamètre (cf. chapitre II). Ce dernier est composé de huit éléments de mélange en série, conduisant à une succession de divisions et de recombinaisons de fluides. Ce micromélangeur est connu sous la dénomination CPMM-V1.2-1200/8. Même si une seule géométrie a été testée dans le cadre de cette étude, ce dispositif microstructuré existe en différentes versions avec notamment un nombre variable d'éléments de mélange et un diamètre de canal de sortie ajustable.

Cette première partie permettra de déterminer l'influence des paramètres opératoires sur la taille et la distribution granulométrique des gouttelettes générées par le micromélangeur Caterpillar. Une généralisation des résultats obtenus conduira ensuite à étudier comment se forment les gouttelettes dans un tel dispositif microstructuré.

Pour simplifier l'étude, seuls les résultats obtenus dans le cadre de la formulation industrielle seront d'abord présentés. Même si les émulsions générées par ce micromélangeur et par cette formulation étaient stables dans le temps pendant plusieurs mois, les émulsions ont été analysées le lendemain de leur production pour éviter tout problème lié à des instabilités physico-chimiques.

Commençons par étudier l'impact du débit volumique total sur les pertes de charge des phases aqueuse et organique.

### I.1. Influence du débit volumique total sur les pertes de charge

La figure 5.1 montre les pertes de charge des deux phases en fonction du débit volumique total pour des émulsions contenant 18% en poids de phase organique, dans le cadre de la formulation industrielle. Seules les pertes de charge propres au micromélangeur figurent ici, les pertes de charge liées aux raccords ayant été retranchées.

Comme dans le cas du V-type, ces pertes de charge augmentent avec le débit, du fait de la hausse des frottements des fluides vis-à-vis des parois du micromélangeur à débits croissants. Il est également intéressant de noter que la perte de charge de la phase organique est supérieure à celle de la phase aqueuse jusqu'à un débit critique à partir duquel cette tendance s'inverse. Ce comportement est dû au caractère viscoélastique de la phase organique. Ainsi, lorsque le débit total augmente, le gradient de vitesse augmente également conduisant à une diminution de la viscosité de cette phase.

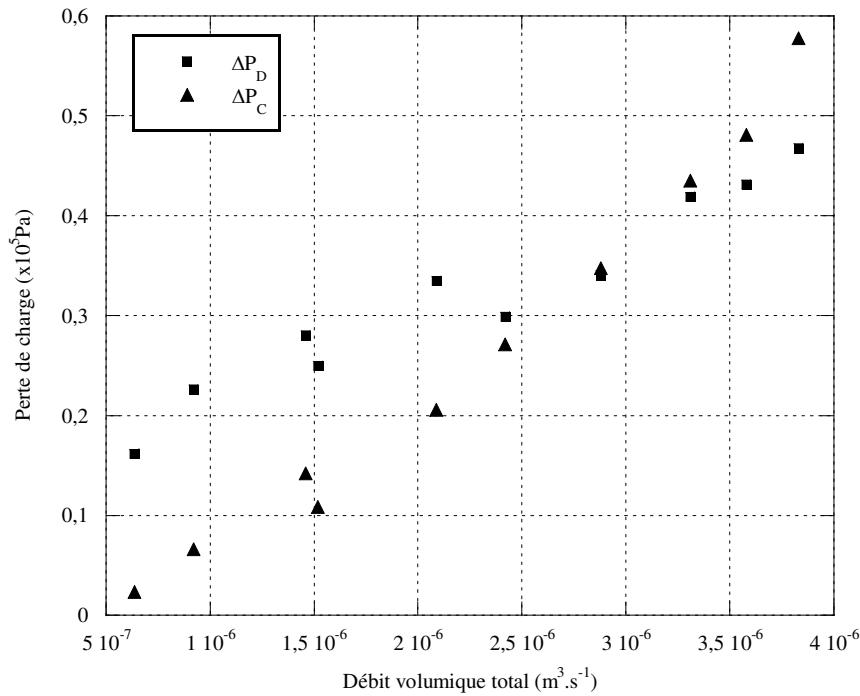


Figure 5.1 - Pertes de charge en fonction du débit volumique total dans le cas du Caterpillar

Comme nous pouvons le voir, la consommation énergétique est liée au débit total des phases. Intéressons-nous maintenant à l'influence du débit total des phases sur la qualité des émulsions générées et plus précisément sur la taille et la distribution granulométrique des gouttelettes.

## I.2. Influence du débit volumique total sur la distribution granulométrique des gouttelettes

La figure 5.2 montre trois distributions granulométriques d'émulsions produites avec 18% en poids de phase organique pour différents débits totaux. De même que précédemment dans le cas du V-type, ce débit volumique total semble avoir une grande influence sur la qualité des émulsions produites. En fait, lorsque ce débit augmente, la taille des gouttelettes diminue ce qui provient d'un effet conjoint des phénomènes d'élongation et de cisaillement ayant lieu au niveau même de la jonction en Y et éventuellement des éléments de mélange.

Du fait de l'opacité de ce dispositif microstructuré, il est toutefois très difficile, voire impossible, de dissocier ces effets, d'où l'intérêt de mener des études complémentaires.

En ce qui concerne la distribution granulométrique, elle devient de plus en plus polydisperse avec l'augmentation du débit ce qui est dû au passage d'un écoulement laminaire à un écoulement intermédiaire à des débits importants, comme nous le verrons dans la suite de cette étude.

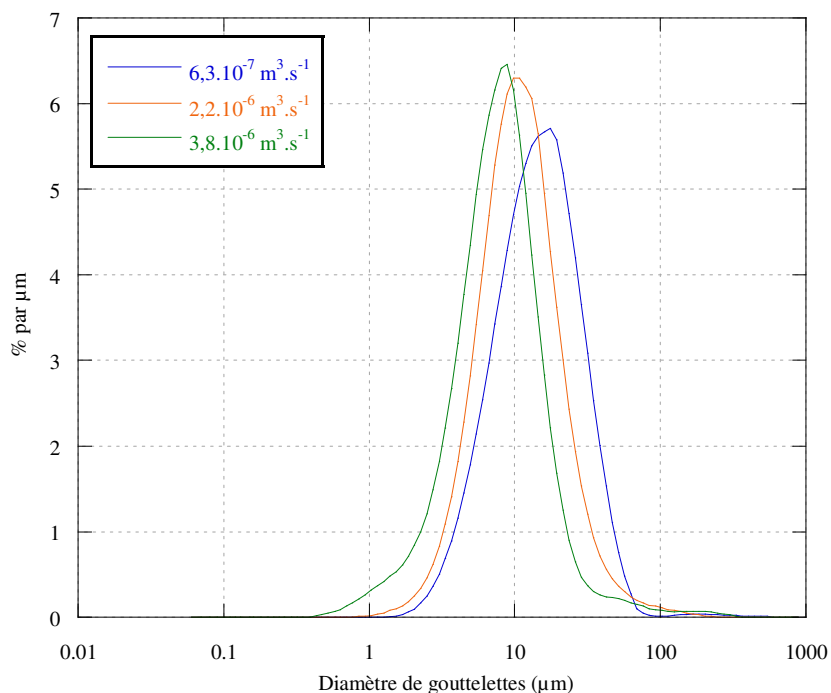


Figure 5. 2 – Influence du débit volumique total sur la distribution granulométrique des gouttelettes

Après avoir montré l'influence du débit total sur la qualité des émulsions, il est maintenant utile de s'intéresser à l'impact du rapport des débits sur la taille des gouttelettes.

### I.3. Influence du rapport des débits sur la taille des gouttelettes

La figure 5.3 montre l'influence du débit volumique total sur le diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ) pour différents pourcentages en phase organique. Ce graphe nous permet de conclure que le diamètre des gouttelettes diminue avec le débit total, même si cette diminution de taille n'est pas très importante, allant de 10, aux plus faibles débits, à 4 micromètres aux débits les plus élevés.

Cependant, une augmentation du pourcentage de phase organique n'a visiblement pas d'influence sur la taille des gouttelettes dans la gamme explorée.

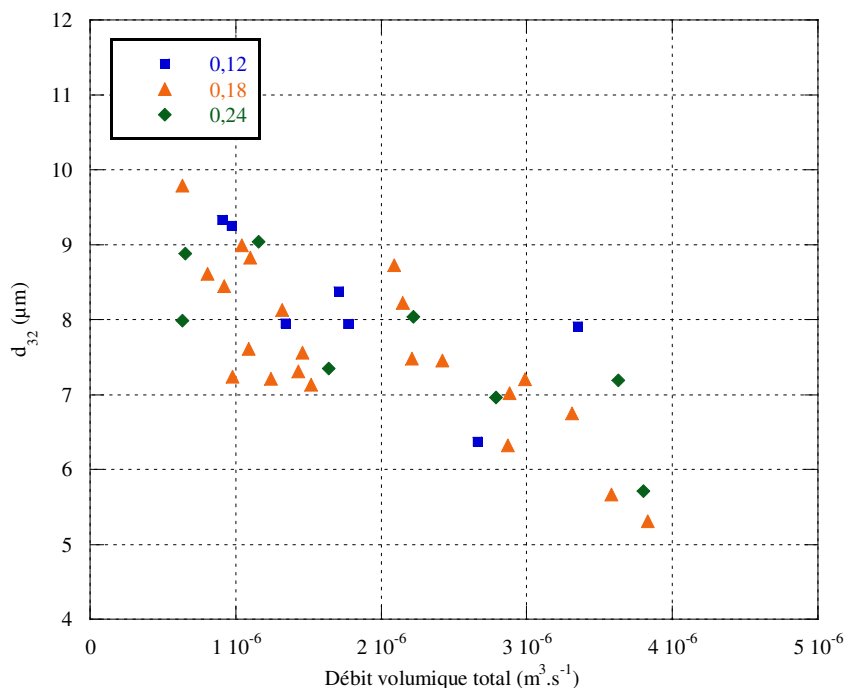


Figure 5.3 - Influence du rapport de phase organique sur la taille des gouttelettes

L'impact des paramètres physico-chimiques telle que la température de récupération des émulsions ne sera pas présenté ici pour ne pas surcharger cette étude, son influence sur la taille des gouttelettes et sur la viscosité des émulsions étant tout à fait semblable à celle décrite dans le cas du V-type.

Les paramètres opératoires ont ainsi une grande influence sur la taille des gouttelettes ainsi que sur la viscosité des émulsions.

Avant de regrouper l'ensemble des résultats, comparons les tailles de gouttelettes obtenues pour les formulations industrielle et académique, cette dernière étant proche d'une formulation cosmétique. Quels que soient le débit massique total ou le rapport des débits, le diamètre des gouttelettes générées pour la formulation industrielle se situe aux alentours de 8 μm et les émulsions ainsi formées sont particulièrement stables dans le temps.

Dans le cas de la formulation académique, la taille des gouttelettes varient de 15 à 70 μm. Les émulsions générées sont beaucoup plus stables que celles obtenues avec le V-type mais il a toutefois été décidé de les analyser juste après leur formation.

Ainsi, le diamètre des gouttelettes dépend de la formulation utilisée.

Afin de comprendre comment sont formées les gouttelettes dans le Caterpillar, les résultats obtenus pour les deux formulations seront maintenant regroupés et étudiés dans leur ensemble.

Le diamètre de Sauter est représenté dans un premier temps en fonction du rapport des nombres de Reynolds  $Re_D/Re_C$  figure 5.4, pour ces deux formulations.

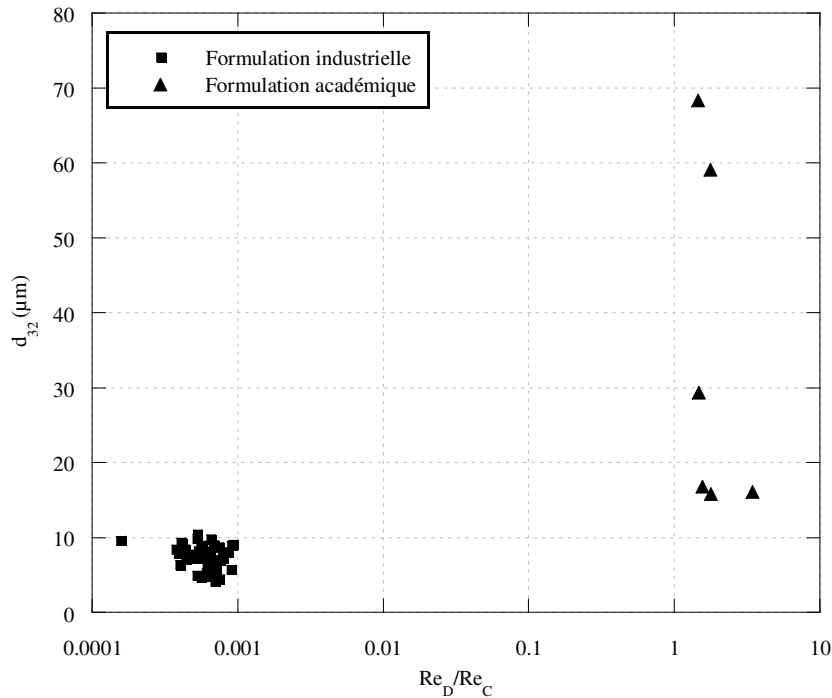


Figure 5.4 - Diamètre de Sauter en fonction du rapport des nombres de Reynolds

D'après la figure 5.4, le diamètre des gouttelettes semble quasiment indépendant du rapport des nombres de Reynolds. Sachant que le comportement rhéologique et la perte de charge mesurée dans le micromélangeur sont différents pour ces deux formulations (figure 5.5), il serait plus opportun de comparer le diamètre des gouttelettes à puissance volumique dissipée donnée dans le Caterpillar.

La figure 5.6 présente ainsi le diamètre de Sauter en fonction de la puissance volumique dissipée dont la définition a été donnée dans le chapitre précédent.

Ce diamètre de gouttelettes semble cette fois dépendre de la puissance volumique dissipée: quelle que soit la formulation utilisée, la taille de gouttelettes diminue en effet en fonction de cette puissance.

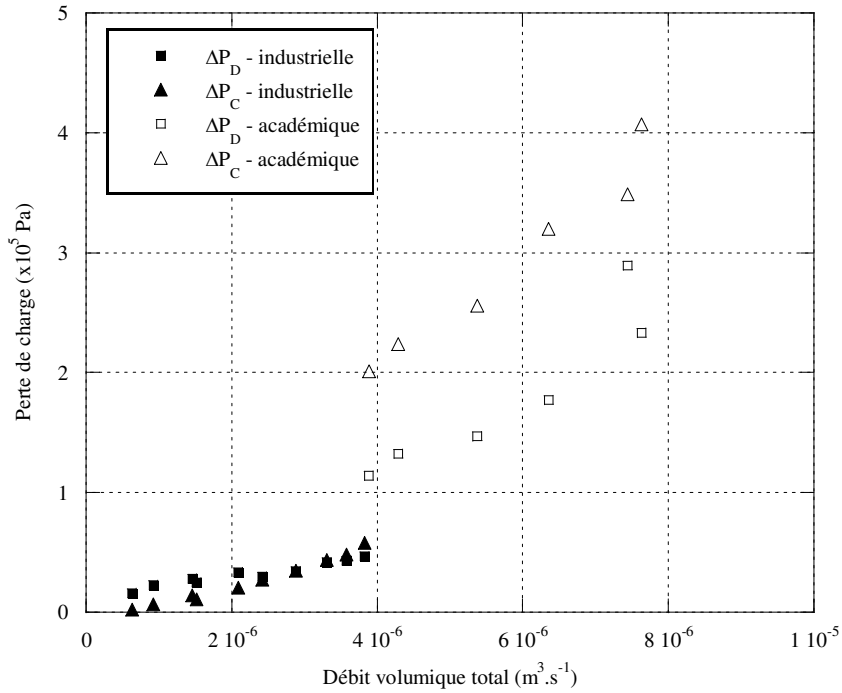


Figure 5.5 - Pertes de charge en fonction du débit volumique total pour les deux formulations

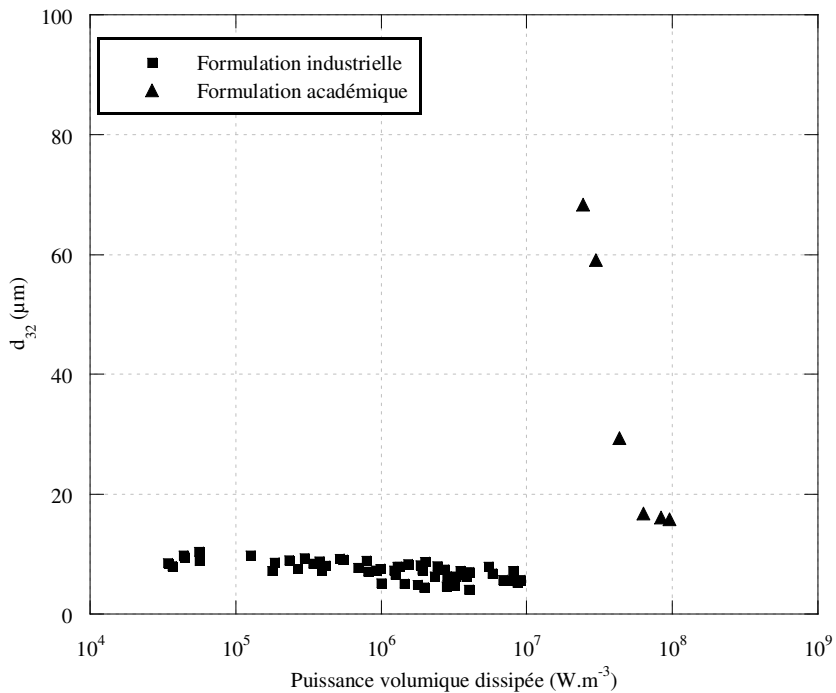


Figure 5.6 - Diamètre de Sauter en fonction de la puissance volumique dissipée

Ces constatations donnent des informations cruciales relatives à la formation des gouttelettes au sein de ce dispositif.

En effet, la puissance volumique dissipée dépend étroitement des pertes de charge dans le dispositif microstructuré. Ces pertes de charge sont non seulement liées à la rhéologie de

l'émulsion mais aussi à la géométrie particulière du canal de sortie, constitué de huit éléments de mélange en série. La perte de charge due aux éléments de mélange contribue à la fragmentation des gouttelettes.

Ainsi, la formation au sein du Caterpillar semble être issue du cisaillement de la phase organique par la phase aqueuse au sein de la jonction en Y. Lors de leur passage dans les éléments de mélange, les gouttelettes déjà formées semblent ensuite subir une réduction de taille en se fragmentant.

## II. CALCUL DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT EFFECTIVE

La formation des gouttelettes au sein des micromélangeurs fait intervenir différents phénomènes dont l'élongation et le cisaillement de la phase organique par la phase aqueuse continue. Toutefois, la quantification du cisaillement est très délicate, le Caterpillar étant conçu en acier inoxydable et donc opaque.

Le concept développé par Metzner et Otto en 1957 pour les cuves agitées peut être appliqué aux micromélangeurs et nous permettre de calculer une gamme de vitesses de cisaillement effective.

Pour réaliser cette quantification, différentes étapes déjà présentées Chapitre 1 doivent être successivement accomplies:

- Déterminer expérimentalement les pertes de charge dues au micromélangeur en fonction du débit pour plusieurs fluides newtoniens
- Calculer les coefficients de frottement correspondants à partir de l'expression :

$$C_f = \frac{\Delta P}{4u^2 \rho L_m} D \quad (5.1)$$

- Tracer la courbe  $C_f = f(\text{Re})$
- Déterminer expérimentalement les pertes de charge imputables au micromélangeur en fonction du débit pour un fluide non-newtonien
- Calculer les coefficients de frottement correspondants et à partir de la courbe  $C_f = f(\text{Re})$ , estimer la gamme de nombres de Reynolds effectifs
- La gamme de viscosité effective peut ensuite être estimée à partir du nombre de Reynolds effectif:



$$\eta_{ef} = \frac{\rho u D}{Re_{ef}} \quad (5.2)$$

- Enfin, à partir de la courbe d'écoulement du fluide non-newtonien  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , la gamme de vitesse de cisaillement effective peut être déduite.

Dans la pratique, afin de balayer une grande gamme de nombres de Reynolds, des expériences ont été réalisées en obstruant une des entrées du Caterpillar et en introduisant successivement dans la seconde entrée, quatre fluides newtoniens de différentes viscosités: de l'eau contenant 0%, 20%, 30% et 80% pds de Emkarox HV45. Pour chaque expérience, les pertes de charge ont été relevées en fonction des débits. Ainsi, il a été possible de calculer les coefficients de frottement et les nombres de Reynolds correspondants. Pour rappel, le diamètre hydraulique de ce micromélangeur est de 1200  $\mu\text{m}$ . De plus, la longueur utilisée pour calculer les coefficients de frottement est de 32,84  $\mu\text{m}$  correspondant à la somme de la longueur du canal d'entrée et de la longueur du canal de sortie.

La figure 5.7 montre l'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds pour le micromélangeur Caterpillar et les différentes solutions de Emkarox.

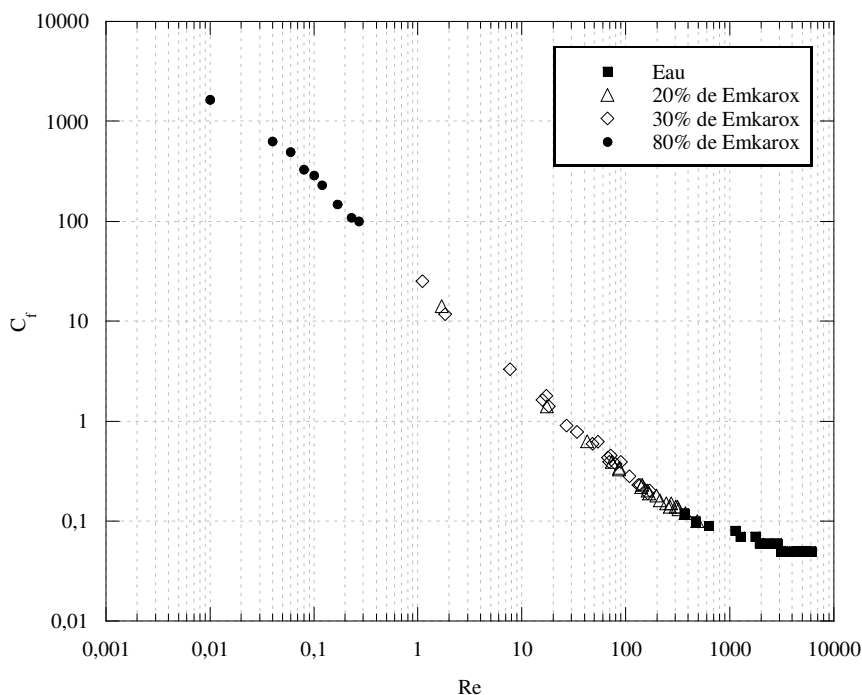


Figure 5.7 - Evolution du coefficient de frottement avec le nombre de Reynolds pour le Caterpillar

Cette courbe nous permet tout d'abord d'observer que la transition entre les régimes laminaire et intermédiaire n'est pas obtenue pour un nombre de Reynolds de 2100, comme dans le cas des conduites circulaires macroscopiques, mais plutôt aux alentours de 200.

Ce phénomène, très régulièrement observé dans le domaine de la microfluidique et de mélangeurs statiques, provient de la proximité des parois des canaux. Leur rugosité peut notamment entraîner des instabilités hydrodynamiques qui parviennent à générer un écoulement intermédiaire voire turbulent. Ainsi la rugosité a tendance à diminuer le nombre de Reynolds de transition en rendant plus probable la propagation d'instabilités.

A partir de la figure 5.7 et uniquement dans le domaine laminaire, le coefficient de frottement est relié au nombre de Reynolds selon la relation :

$$C_f = \frac{22,8}{Re} \quad (5.3)$$

Toujours en écoulement laminaire, à l'échelle macroscopique et en conduite cylindrique, la relation de Hagen-Poiseuille permet également de relier le coefficient de frottement au nombre de Reynolds selon la relation:

$$C_f = \frac{8}{Re} \quad (5.4)$$

Ces deux relations sont différentes du fait de la faible taille des canaux et donc la proximité des parois. De plus, le canal de sortie du micromélangeur n'est pas cylindrique mais quadratique du fait de la présence des éléments de mélange créant également des instabilités hydrodynamiques.

De nouvelles expériences ont ensuite été réalisées en utilisant comme fluide non-newtonien de l'eau contenant 0,1% pds de PAAm. Les gammes de vitesse obtenues dans le micromélangeur ainsi que les coefficients de frottement correspondants sont reportés dans le tableau 5.1. Ces données ont permis, en se rapportant à la figure 5.7, de déterminer la gamme de nombre de Reynolds effectifs, et par la suite, la gamme de viscosité effective. Enfin, en se rapportant à la courbe d'écoulement du PAAm 0,10% (Figure 2.20 du Chapitre 2), la gamme de vitesses de cisaillement effectives a pu être obtenue.

L'ensemble de ces valeurs est répertorié dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 - Calcul de la gamme de vitesse de cisaillement effective

	Gamme
Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	[1,3×10 <sup>-2</sup> ; 6,2]
Coefficient de frottement C <sub>f</sub>	[4,5×10 <sup>-2</sup> ; 1,6×10 <sup>3</sup> ]
Nombre de Reynolds effectif Re <sub>ef</sub>	[1,3×10 <sup>-2</sup> ; 6,1×10 <sup>3</sup> ]
Viscosité effective η <sub>ef</sub> (Pa.s)	[1,2×10 <sup>-2</sup> ; 3,2×10 <sup>-2</sup> ]
<b>Vitesse de cisaillement effective <math>\dot{\gamma}</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>[35 ; 980]</b>

La vitesse de cisaillement effective obtenue dans le micromélangeur Caterpillar est donc comprise entre 35 et 980 s<sup>-1</sup>.

Il faut toutefois bien faire attention à la signification physique de cette gamme de vitesse de cisaillement effective. Elle a en effet été estimée en se basant sur un écoulement monophasique en introduisant les fluides dans une seule branche du micromélangeur et en obstruant la seconde ; ce qui ne représente pas exactement la réalité en écoulement diphasique.

Toutefois, elle présente le grand avantage de fournir un ordre de grandeur du cisaillement de la phase aqueuse sur la phase organique qui nous sera utile dans la suite de cette étude.

### III. MICROMELANGEUR CATERPILLAR TRANSPARENT

Le micromélangeur Caterpillar en acier inoxydable fonctionne comme une boîte noire opaque dont la caractérisation est malheureusement limitée à l'estimation d'une gamme de vitesses de cisaillement et à la caractérisation d'émulsions produites à la sortie. L'utilisation d'un Caterpillar transparent en PMMA, de géométrie identique à celle du micromélangeur en acier inoxydable, permettra de réaliser une étude plus fine. Des méthodes optiques perfectionnées regroupant un dispositif de micro-PIV et une caméra rapide permettront une visualisation des fluides en écoulements monophasique et diphasique. Ainsi, la formation des gouttelettes dans le Caterpillar transparent sera observée dans un premier temps puis analysée dans un second temps, ce qui conduira à une meilleure connaissance de ce dispositif microstructuré.

### III.1. Hydrodynamique dans le Caterpillar

A titre de rappel, le micromélangeur est constitué de deux entrées, formant un Y avec le canal central, et de 8 éléments de mélange en série, comme le montre la figure 5.8 fournie par IMM.

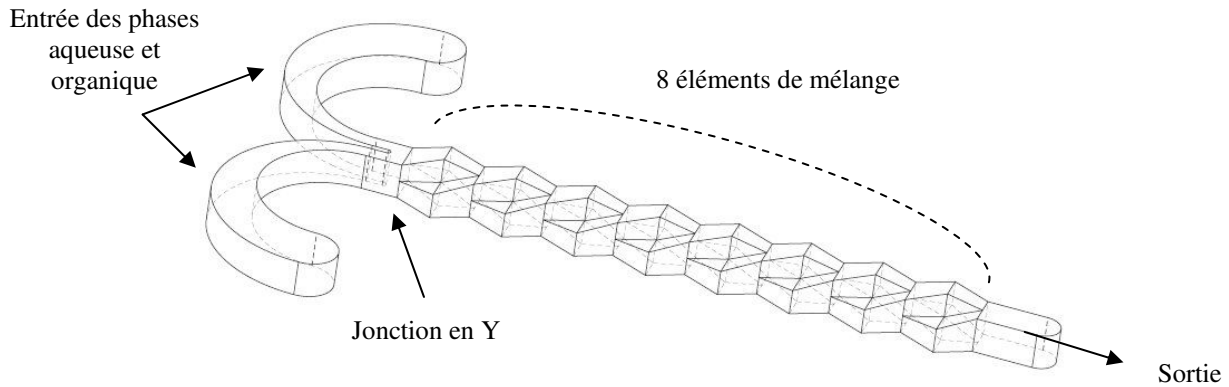


Figure 5.8 - Représentation schématique du Caterpillar (source: IMM)

Un zoom sur deux de ces éléments a été réalisé et est représenté sur la figure 5.9. Il permet de mieux comprendre le fonctionnement du Caterpillar. En fait, ce micromélangeur fait partie de la famille des micromélangeurs avec multilamination en série ou 'split-and-recombine'. A l'entrée de chaque élément, le flux principal est divisé en deux flux secondaires qui seront recombinaés à sa sortie.

Une première étude a été réalisée en écoulement monophasique grâce au dispositif de micro-PIV. De l'eau tracée avec des particules de latex a été introduite dans les deux entrées du dispositif. L'obtention de champs de vitesses n'a pu se produire que lorsque les débits des deux entrées étaient suffisamment lents. Cette expérience a ainsi été réalisée à un débit massique total constant de  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces champs de vitesse ont été mesurés à deux profondeurs différentes dans le micromélangeur : à  $400 \mu\text{m}$  de part et d'autre du milieu de ce dispositif. Toutes les données ont été obtenues avec un temps entre deux prises d'image de  $200 \mu\text{s}$  et des aires d'interrogation de  $64 \times 64$  pixels dans les directions horizontale et verticale.

Le cadre en pointillé sur la figure 5.9 représente schématiquement la zone d'observation et de mesure lors de cette étude en écoulement monophasique. Cette zone comprend la seconde partie du troisième élément de mélange et la première partie du quatrième élément de mélange.

La figure 5.10 montre les champs de vitesse obtenus aux deux profondeurs dans la zone d'observation et permet de se familiariser avec la géométrie de ce micromélangeur. Précisons que les traits en gras correspondent aux parois du micromélangeur.

A l'entrée de chaque élément, le flux principal est divisé en 2 flux secondaires: le premier monte tandis que le second descend. Ensuite, au milieu de chaque l'élément, les directions s'inversent : le flux qui montait descend et celui qui descendait, monte. En fait, à partir du milieu de chaque élément, les deux flux secondaires se recombinent en un seul flux principal. Le mélange de ces deux flux secondaires est provoqué par la pénétration de la couche fluide de l'un des flux vers l'autre flux selon l'importance des débits de chaque branche. Ce flux principal est ensuite divisé en deux flux secondaires dans l'élément suivant avant que ces flux secondaires soient recombines à sa sortie.

Pour une meilleure compréhension, les champs de vitesse sur la figure 5.10 apparaissent en rouge ou bleu. Ceux en rouge indiquent que le flux à cet endroit monte, tandis que ceux en bleu montrent que le flux descend.

La géométrie complexe du Caterpillar a pu être appréhendée plus facilement grâce à cette étude par micro-PIV. Ce micromélangeur a un fonctionnement très proche de celui des mélangeurs statiques à l'échelle macroscopique, beaucoup plus étudiés dans la littérature. A la sortie du micromélangeur, les deux flux initiaux sont ainsi partiellement voire complètement mélangés selon les vitesses initiales et les viscosités des fluides. Il est à noter que seule l'influence des vitesses initiales des fluides sur le mélange a été analysée dans la suite de cette étude.

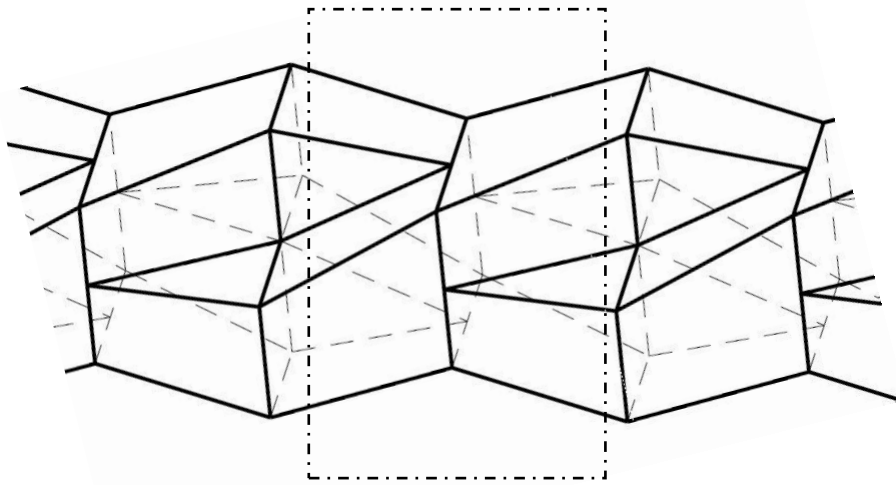


Figure 5.9 - Schématisation d'un élément du Caterpillar (source: IMM)

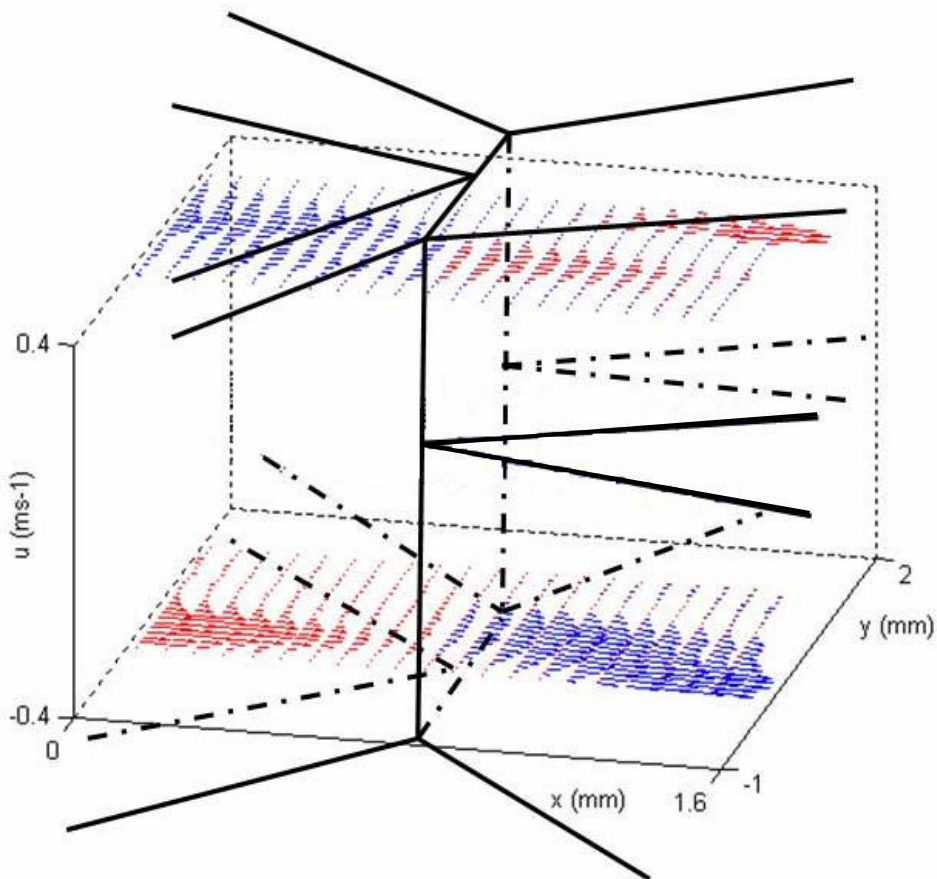


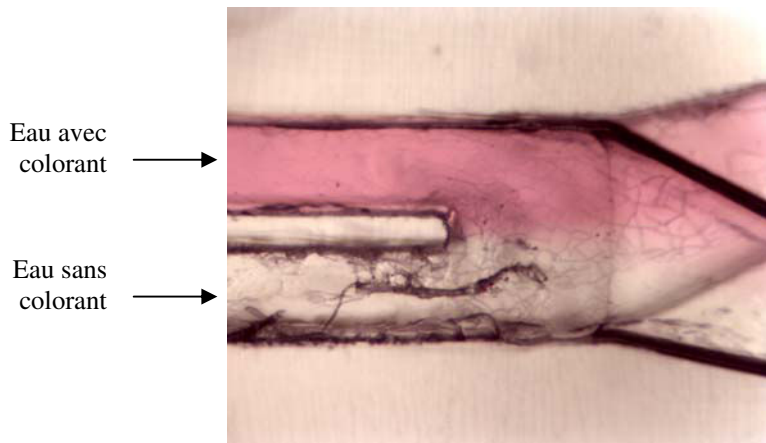
Figure 5.10 - Champs de vitesse dans le Caterpillar

Cette première étude avec le Caterpillar transparent a permis de mieux comprendre comment s'écoulaient les fluides dans ce micromélangeur de géométrie relativement complexe.

Il est maintenant indispensable de caractériser le mélange dans ce dispositif en fonction du débit total et du rapport des débits afin de pouvoir expliquer dans un second temps la formation des gouttelettes dans ce micromélangeur.

### III.2. Mélange dans le Caterpillar

L'étude du mélange dans le Caterpillar transparent a été réalisée en introduisant deux fluides différents dans le dispositif. L'une des branches d'entrée a été alimentée par de l'eau distillée et la seconde, par de l'eau distillée mélangée à un colorant alimentaire rouge (Figure 5.11).



*Figure 5.11 - Introduction des deux fluides dans le Caterpillar transparent  
Vue de dessus*

Dans le but de réaliser cette étude, les deux fluides ont initialement été placés dans des réservoirs sous pression. Les débits ont été contrôlés par l'intermédiaire de vannes à aiguille de grande précision.

En utilisant le microscope Motic et son logiciel, des images de l'entrée du micromélangeur et de chaque élément de mélange ont été enregistrées pour différentes conditions opératoires, en vue de dessus. Les clichés obtenus ont ensuite été traités par analyse d'image.

La couleur des parties haute et basse de l'entrée et de chaque élément de mélange (en vue de dessus) a pu être mesurée en fonction des conditions opératoires (figure 5.12).

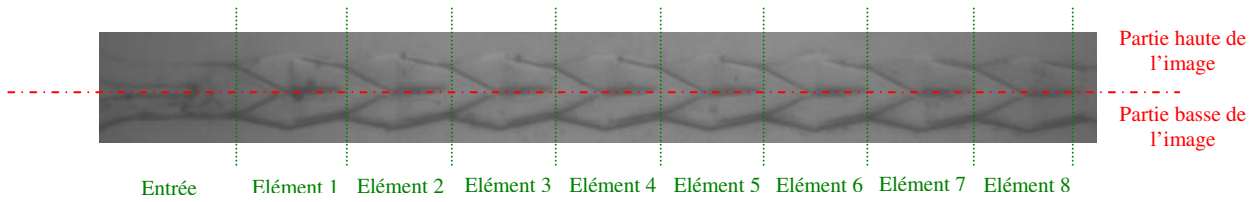


Figure 5.12 – Vue de dessus du micromélangeur Caterpillar

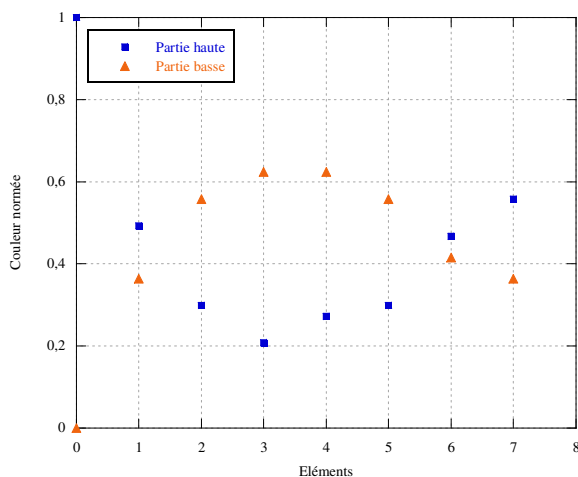
Au cours de cette étude, on testera notamment l’influence de deux paramètres sur la qualité du mélange: le débit total (pour un rapport de débits constant) et le rapport de débits (pour un débit total constant).

Le résultat de chaque expérience est représenté en traçant la couleur de la partie haute et de la partie basse de l’entrée et de chaque élément de mélange (en vue de dessus) en fonction de la position de l’élément de mélange du Caterpillar. Pour visualiser plus facilement les résultats, toutes les couleurs ont été normées par la couleur de l’eau colorée à l’entrée du micromélangeur.

### III.2.1. Influence du débit total

L’influence du débit total sera étudiée dans un premier temps.

(a)



(b)

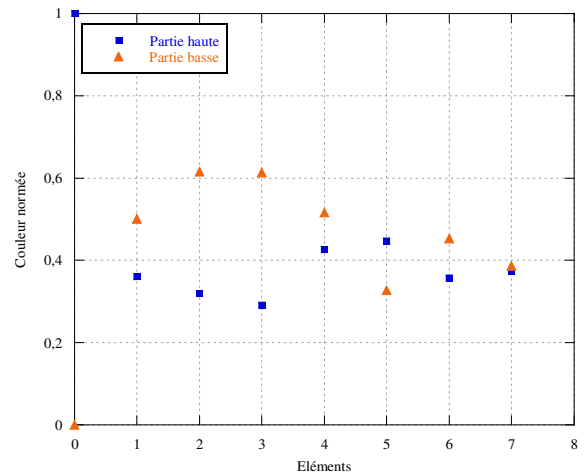


Figure 5.13 – Evolution de la couleur normée en fonction de la position de l’élément pour un rapport de débits massiques de 50%  
Débit total: (a)  $2,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (b)  $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

La figure 5.13 a été obtenue pour un rapport massique de débits (débit d’eau sans colorant / débit total) de 50% et un débit total de  $2,8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .



Pour un même rapport de débits massiques, le débit total a une très grande influence sur la qualité du mélange comme en attestent les figures 5.13 (a) et 5.13 (b).

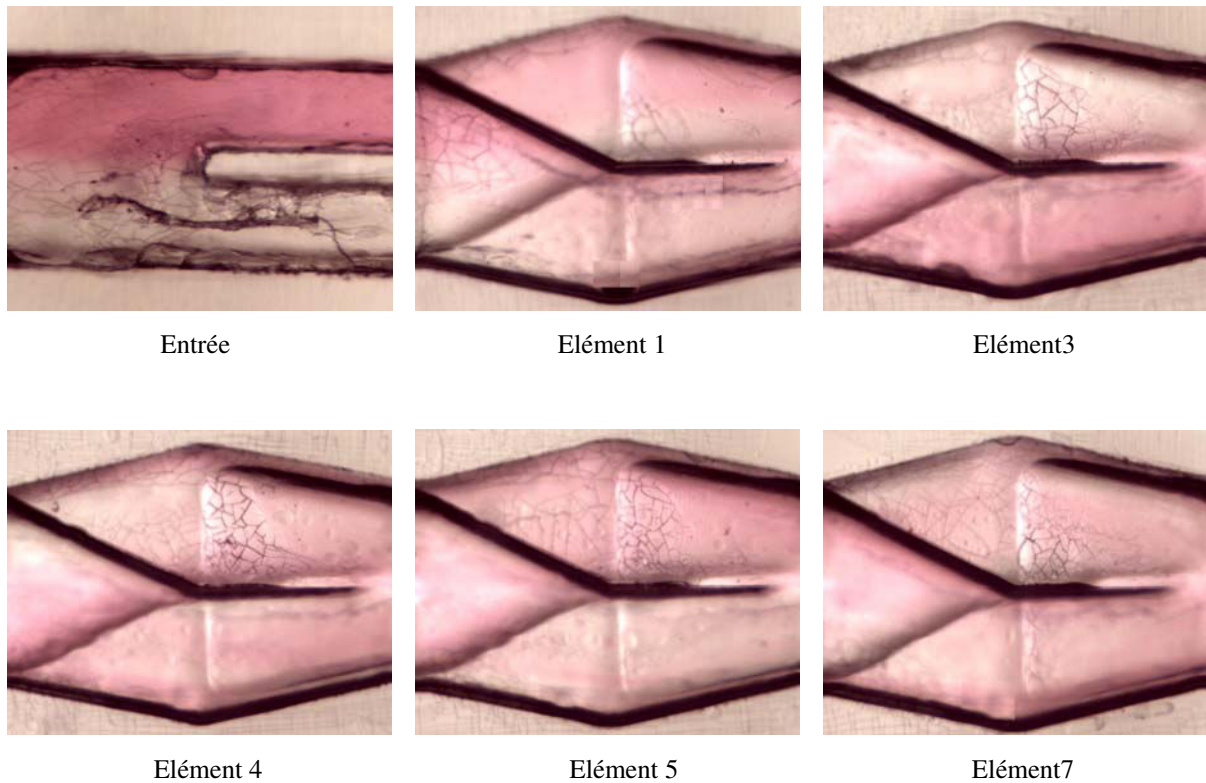
En fonction du débit total, et ce pour un même rapport de débits, les flux rouge et incolore se mélangeront à des vitesses différentes. Dans le premier cas (figure 5.13 (a)), le débit total ne sera pas suffisant pour engendrer une pénétration importante de la couche fluide d'une branche vers l'autre au niveau du premier élément. L'eau restera très colorée dans la partie haute de l'image à la sortie de l'élément 1. Très rapidement toutefois, l'eau sera plus colorée dans les parties basses des éléments de mélange (éléments 2-5). Les couleurs seront pratiquement semblables dans l'élément 6. Enfin, la partie haute de l'élément 7 sera plus colorée que la partie basse.

Le cas de la figure 5.13 (b) est légèrement différent. Le débit total est suffisamment important pour que les couches fluides pénètrent entre elles à la sortie du premier élément, et provoquent ainsi un mélange significatif.

En sortie du micromélangeur, les flux rouge et incolore seront ou non complètement mélangés en fonction du débit total. Dans le cas de la figure 5.13 (b), les flux seront parfaitement mélangés dès le 7ème élément, contrairement à la figure 5.13 (a). En fait, le débit total a un effet très important sur la qualité du mélange.

De manière générale, les différentes courbes de mélange obtenues ont la même allure que celle des oscillateurs amortis : l'amplitude et la période de ces oscillations sont dépendantes du débit total. Pour un grand débit total, l'amplitude des oscillations est très faible (figure 5.13 (b)).

La figure 5.14 permet d'illustrer ces propos et montre des images de l'entrée et des éléments 1, 3, 4, 5, 7 du cas de la figure 5.13 (b), c'est-à-dire pour un débit total de  $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et un rapport des débits de 50%.



*Figure 5.14 - Photographies des éléments du Caterpillar pour un débit total de  $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et un rapport des débits de 50%*

La figure 5.14 montre que ces éléments provoquent le mélange des couches fluides des deux flux principaux pour conduire à un mélange total au niveau du 7<sup>ème</sup> élément.

Nous venons de voir que le taux de mélange en sortie du micromélangeur est directement dépendant du débit total comme en témoignent les figures 5.13 (a) et (b). Les flux seront par exemple totalement mélangés dans le cas de la figure 5.13 (b), ce qui n'est pas le cas de la figure 5.13 (a). En fait, au dessus d'un certain débit critique, les flux seront parfaitement mélangés à la sortie du micromélangeur. Ce débit critique correspond à un débit de  $1,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  soit à un nombre de Reynolds de 190. Il est toutefois à noter qu'il serait nécessaire de vérifier cette valeur de 190 en travaillant avec des fluides de différentes viscosités, ce qui n'a pas été réalisé dans le cadre de ce travail.

Le calcul de la vitesse de cisaillement effective dans le Caterpillar (Chapitre V, Partie II) a permis de montrer que la transition régime laminaire - régime intermédiaire se situe autour d'un nombre de Reynolds de 200. Ainsi à de faibles vitesses, le Caterpillar engendre une multi-lamination idéale en écoulement laminaire. A de plus forts débits, l'écoulement n'est plus laminaire mais intermédiaire. La multi-lamination idéale laisse la place à la multi-

lamination accompagnée par des écoulements secondaires provenant des instabilités provoquées par la géométrie des éléments et par leur mise en série. De ce fait, les fluides à la sortie du dispositif sont d'autant mieux mélangés que les débits sont importants.

### III.2.2. Influence du rapport des débits

Après avoir étudié l'effet du débit total sur la qualité du mélange, le rapport des débits doit maintenant être analysé. Deux essais ont été réalisés pour des rapports de débits (débit d'eau sans colorant / débit total) de 53 et 89 % en poids, pour un même débit total de  $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les figures 5.15 (a) et 5.15 (b) représentent les résultats obtenus.

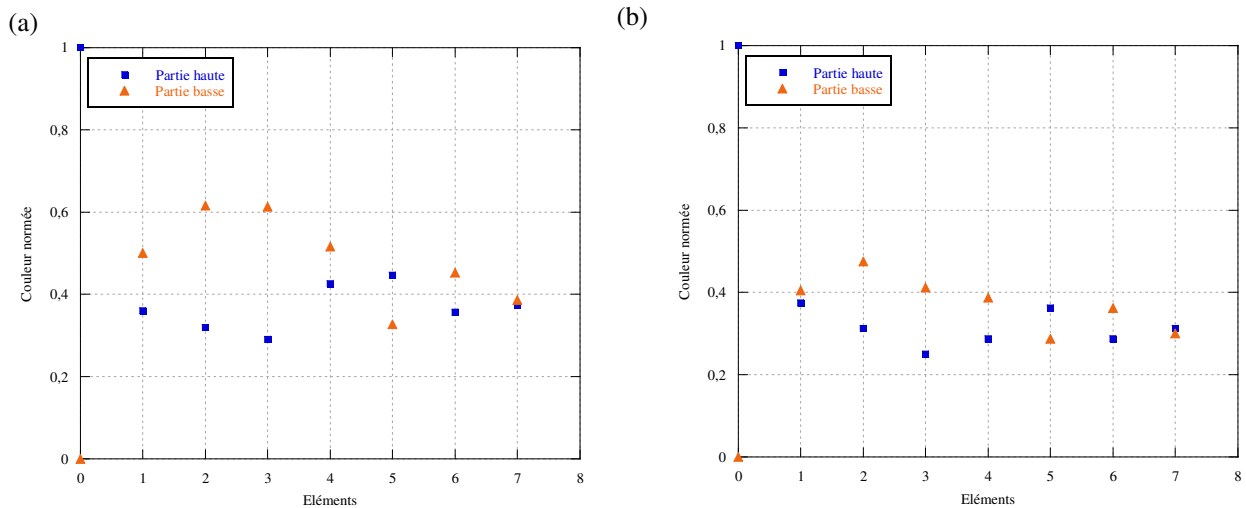


Figure 5.15 - Courbe de la couleur en fonction de la position de l'élément pour un débit total de  $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$   
Rapport de débit : (a) 53 % (b) 89 %

Les figures 5.15 (a) et 5.15 (b) sont relativement similaires. Seules les couleurs des éléments diffèrent légèrement et dépendent du rapport des débits. En fait, pour de tels rapports, la partie basse du premier élément est plus colorée, ce qui est également le cas pour les éléments 2, 3 et 4. La partie haute du cinquième élément est plus colorée. Pour un tel débit total, les deux fluides seront parfaitement mélangés en sortie du dispositif car l'écoulement n'est pas laminaire mais intermédiaire.

Réalisons cette même étude mais cette fois pour un débit total de  $4,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour des rapports de débits de 2% et 85%. Les figures 5.16 (a) et 5.16 (b) représentent les résultats obtenus.

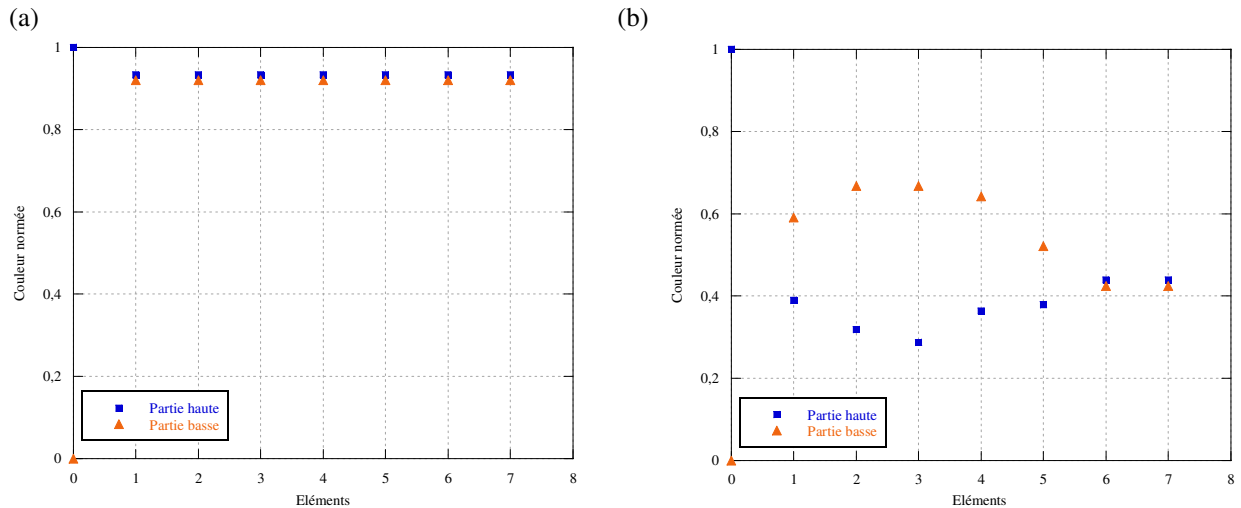


Figure 5.16 - Courbe de la couleur en fonction du numéro de l'élément pour un débit total de  $4,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$   
Rapport de débit : (a) 2% (b) 85%

L'allure de la courbe obtenue pour un très faible rapport de débits en régime intermédiaire (figure 5.16 (a)), est très différente de celles obtenues jusqu'à présent. Aucune oscillation n'est constatée : le mélange a lieu dès le premier élément alors que pour un grand rapport de débit (85%) (figure 5.16 (b)), le mélange a lieu au niveau du 6<sup>ème</sup> élément.

Nous pouvons ainsi constater que le rapport de débits a une grande influence sur le mélange provoqué par les éléments situés dans le canal de sortie du Caterpillar.

### III.2.3. Advection versus diffusion

Dans le but de continuer à caractériser le mélange, il est également intéressant de comparer le temps de mélange issu de la diffusion à celui issu de la multi-lamination en série, dans le cas d'un écoulement laminaire. Ce temps de mélange par diffusion peut être estimé par la relation:

$$t_{\text{dif}} = \frac{l_{\text{dif}}^2}{D_A} \quad (5.5)$$

Dans cette expression,  $t_{\text{dif}}$  est le temps de mélange (s),  $l_{\text{dif}}$  la largeur d'une des parties d'un élément (0,6 mm dans notre cas) (m) et  $D_A$  le coefficient de diffusion de l'eau colorée ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), égal à  $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valeur classiquement rencontrée dans la littérature.

Le temps de mélange par diffusion dans le Caterpillar est ainsi de 360 secondes soit de 6 minutes.

Or, les huit éléments de mélange en série représentent une distance de 19,2 mm. Dans le cadre de l'expérience ayant le plus faible débit, le temps de passage défini comme le rapport entre le

volume réel accessible par le fluide et le débit volumique est de 0,78 secondes. Le temps de mélange par diffusion est ainsi beaucoup trop lent pour que le phénomène de diffusion soit véritablement un facteur du mélange.

Remarques :

Afin de réaliser une étude plus précise, il aurait été intéressant de travailler avec un Caterpillar transparent possédant plus d'éléments de mélange. Ainsi, les paramètres d'oscillation auraient pu être déterminés avec plus de précision. De même, il serait intéressant de réaliser une étude avec un fluide plus visqueux dans le but de caractériser précisément ces oscillations.

### III.3. Ecoulement diphasique

Les deux premières études réalisées avec le Caterpillar transparent ont permis de nous familiariser avec la géométrie complexe de ce micromélangeur. La suite de cette étude sera consacrée à la caractérisation du mélange de fluides immiscibles dans ce dispositif microstructuré afin d'observer et d'analyser la formation de gouttelettes.

Pour ce faire, des phases aqueuse et organique seront utilisées et introduites dans chaque branche du Caterpillar. De l'eau distillée contenant 2% de tensioactif (SDS) sera utilisée dans l'une des branches tandis que de l'huile de silicone (11mPa.s) sera introduite dans l'autre branche. De cette manière, des gouttelettes d'huile seront produites.

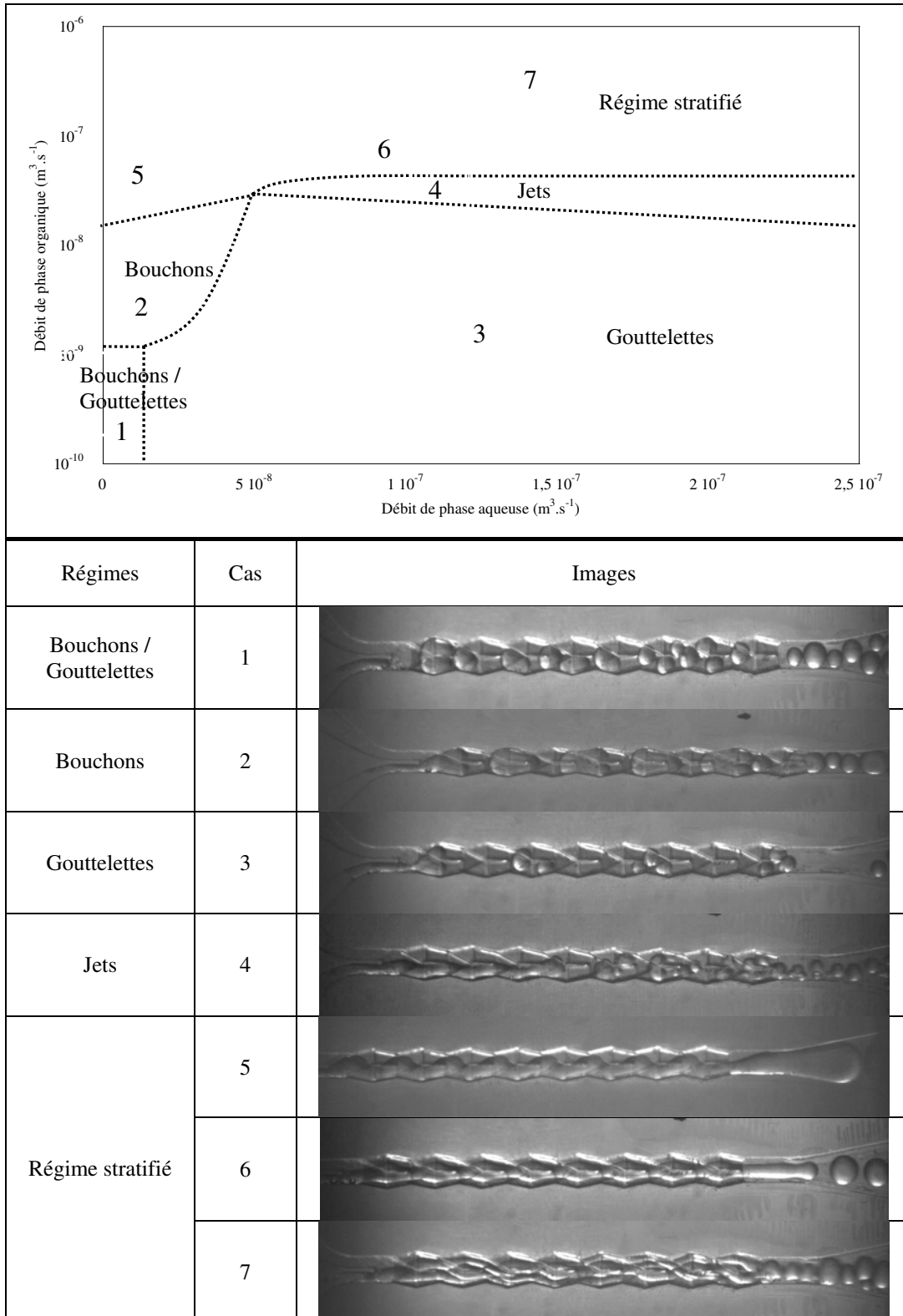
Les expériences ont été réalisées en faisant varier les débits de chacune des phases et en visualisant avec la caméra rapide la formation des gouttelettes. A partir des résultats obtenus, un diagramme d'écoulement a pu être établi montrant que les débits des deux phases ont une importance cruciale sur la formation des gouttelettes.

Ce diagramme d'écoulement, représenté dans le tableau 5.2, indique que cinq structures d'écoulement peuvent être obtenues avec ce micromélangeur selon les conditions opératoires:

- un régime intermédiaire aux très faibles débits de phases aqueuse et organique, correspondant à l'obtention de bouchons et/ou de gouttelettes
- des bouchons
- des gouttelettes isolées
- un régime de jets
- un régime stratifié

Les conditions opératoires pour l'obtention de ces structures sont représentées sur le diagramme d'écoulement. Les numéros figurant sur ce diagramme font référence aux images situées au-dessous.

Tableau 5.2 – Diagramme d'écoulement dans le Caterpillar transparent  
(Phase continue: Eau+2%SDS, Phase dispersée: 11 mPa.s)



En fonction des conditions opératoires et à partir des films obtenus et de leur observation, plusieurs constatations peuvent être rapportées:

- la structure générée au niveau de la jonction en Y est de taille variable.
- les éléments provoquent le mélange des fluides et réduisent la taille des structures
- les gouttelettes sortant du micromélangeur sont de taille variable et leur distribution granulométrique est plus ou moins polydisperse.

La suite de cette partie sera consacrée à l'étude de ces trois paramètres.

### III.3.1. Taille initiale

Nous venons de montrer que le type de régime dépend étroitement des débits des deux phases en présence.

Pour compléter cette étude, le volume des gouttelettes et des bouchons produits au niveau de la jonction en Y a été mesuré. Nous avons observé expérimentalement que le volume des gouttelettes est plus faible que celui des bouchons. Le diagramme d'écoulement a en effet permis de montrer que des gouttelettes sont générées pour un fort débit de phase aqueuse ce qui provient du fort cisaillement de cette phase vis-à-vis de la phase organique.

Les figures 5.17 et 5.18 illustrent ces propos en présentant un exemple de formation de gouttelette (figure 5.17) et de bouchon (5.18) au niveau de la jonction en Y.

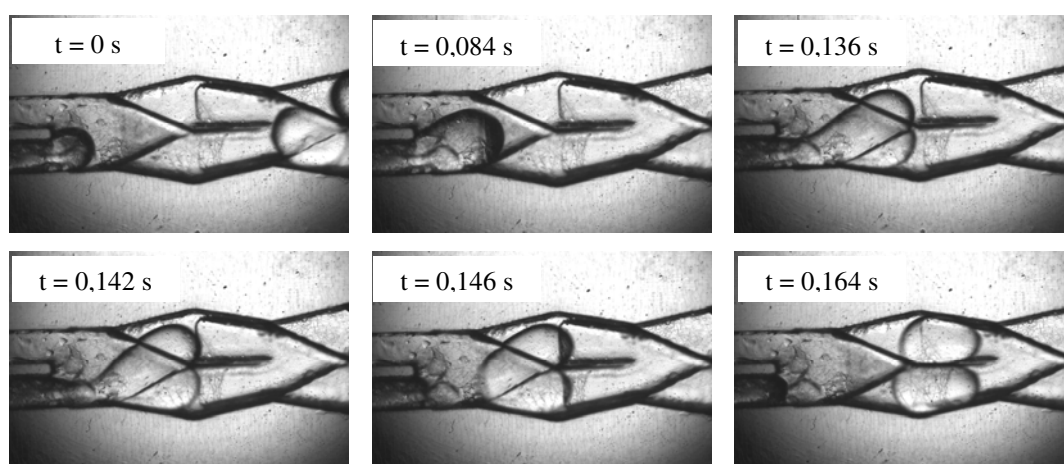


Figure 5.17 - Formation des gouttelettes d'huile isolées au niveau de la jonction du Caterpillar  
(Débit de phase aqueuse :  $4,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Débit de phase organique :  $7,1 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

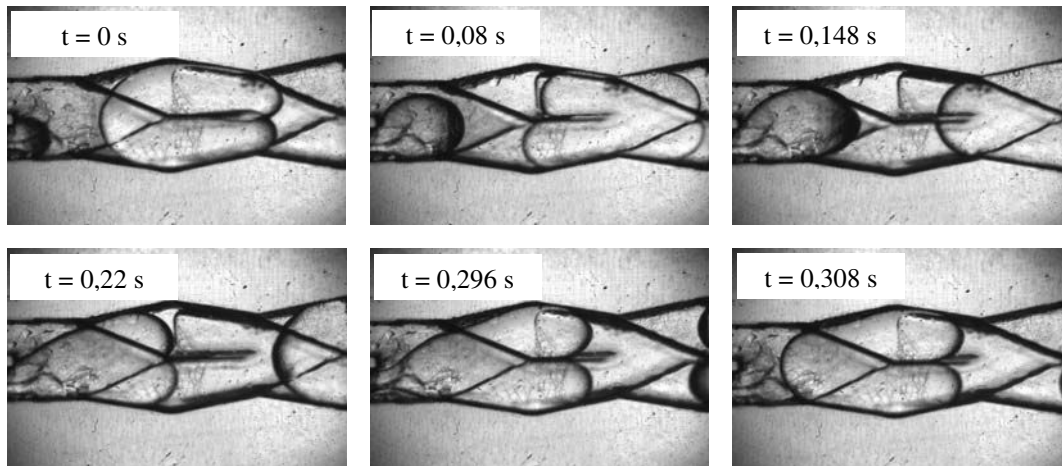


Figure 5.18 - Formation de bouchons au niveau de la jonction du Caterpillar  
(Débit de phase aqueuse :  $5,3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , Débit de phase organique :  $8,2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Le volume des gouttelettes produites dans le cas du régime de jets a également été mesuré. Il est nécessaire de préciser que contrairement au cas des régimes de gouttelettes et de bouchons, le régime de jets d'huile conduit à la formation de gouttelettes non pas au niveau du premier élément mais plus en aval. Dans ce cas, la fragmentation du jet de phase organique due à l'instabilité de Rayleigh n'intervient que très tardivement. Le volume des gouttelettes formées par ce jet d'huile est alors très faible.

Pour les régimes de gouttelettes, de bouchons et de jets, le tableau 5.3 résume la taille des structures formées, obtenues avec de l'eau distillée contenant 2% de SDS et de l'huile de silicone de viscosité 11 mPa.s.

Tableau 5.3 - Volume des structures générées par le Caterpillar

Structures	Volume des structures ( $\text{m}^3$ )
Jets d'huile	$5 \times 10^{-11} - 6 \times 10^{-10}$
Gouttelettes isolées	$8,6 \times 10^{-10} - 2,9 \times 10^{-9}$
Bouchons	$4,8 \times 10^{-9} - 5,3 \times 10^{-9}$

Nous pouvons constater que chaque structure possède une taille propre.

La figure 5.19 présente le volume des gouttelettes isolées et des bouchons en fonction du rapport des débits  $\dot{V}_D / \dot{V}_C$  (rapport du débit de phase organique sur le débit de phase



aqueuse). Le volume de ces structures semble dépendre étroitement du rapport des débits. Ainsi que ce soit dans le cas des gouttelettes ou des bouchons, le volume augmente avec le rapport de débits, cette augmentation étant plus importante dans le cas des gouttelettes.

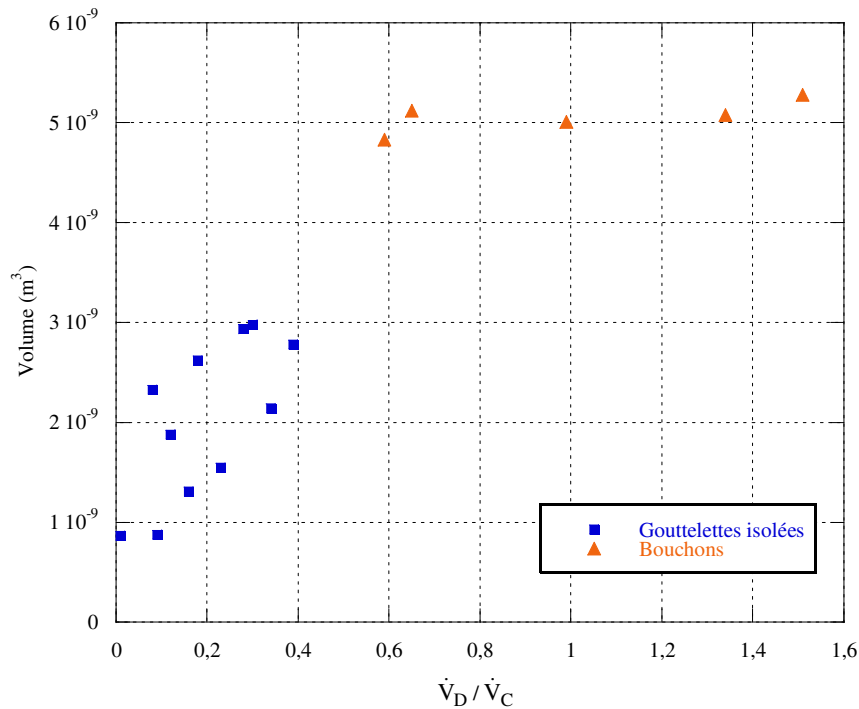


Figure 5.19 - Volume des structures générées par le Caterpillar en fonction du rapport des débits

Les volumes de ces structures :

- augmentent avec le débit de phase organique ce qui provient d'une hausse de l'élongation de cette phase
- diminuent avec l'augmentation du débit de phase aqueuse ce qui provient d'une hausse du cisaillement de la phase aqueuse vis-à-vis de la phase organique.

### III.3.2. Réduction de tailles dues aux éléments de mélange

Après avoir étudié le volume des structures produites, il serait maintenant intéressant d'analyser l'évolution de leur taille lors de leur passage au sein des éléments de mélange.

Nous commencerons cette étude par le cas des gouttelettes isolées.

Gouttelettes isolées

Après leur formation au niveau de la jonction, les gouttelettes d'huile isolées passent successivement au sein de chaque élément de mélange. Ces éléments provoquent le mélange des fluides et en même temps la division des gouttelettes, qui voient alors leur taille diminuer progressivement. Selon les conditions opératoires, les gouttelettes seront fragmentées une ou plusieurs fois au sein de ces éléments. Le nombre de fragmentations dépend en fait du rapport des débits  $\dot{V}_D/\dot{V}_C$  (rapport du débit de phase organique sur le débit de phase aqueuse) comme en atteste la figure 5.20.

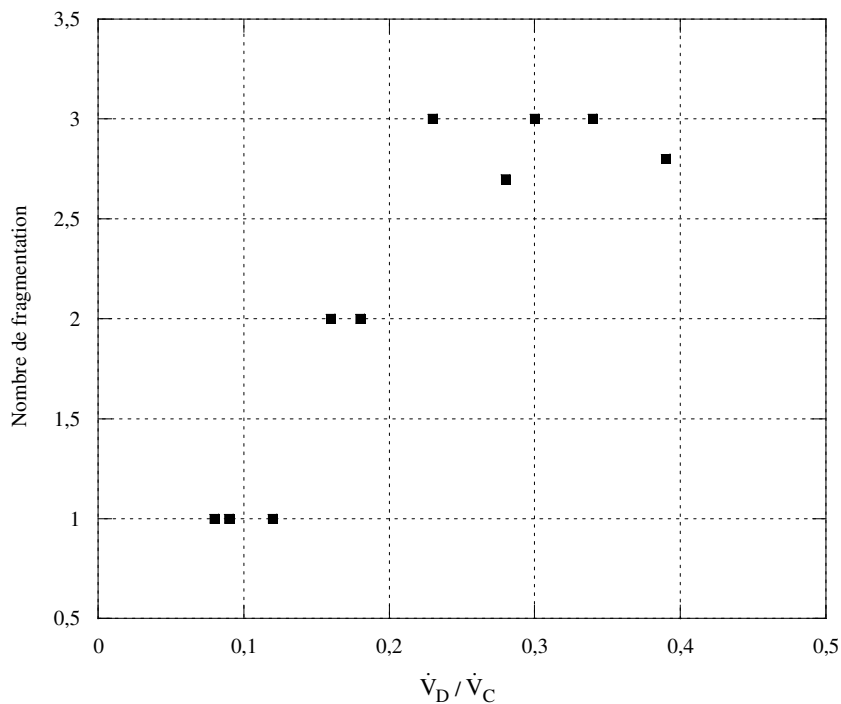


Figure 5.20 - Nombre de fragmentation en fonction du rapport des débits

Selon la figure 5.20, plusieurs cas se présenteront en fonction du rapport des débits :

- en dessous d'un rapport de 0,15, une seule fragmentation aura lieu, conduisant à l'obtention de 2 gouttelettes.
- pour un rapport compris entre 0,15 et 0,2, deux fragmentations auront lieu, conduisant à l'obtention de 3 gouttelettes.
- Au dessous de 0,2, 2 ou 3 fragmentations auront lieu, conduisant à l'obtention de 3 ou 4 gouttelettes.

Les figures 5.21 (a) et 5.21 (b) représentent les premiers cas.

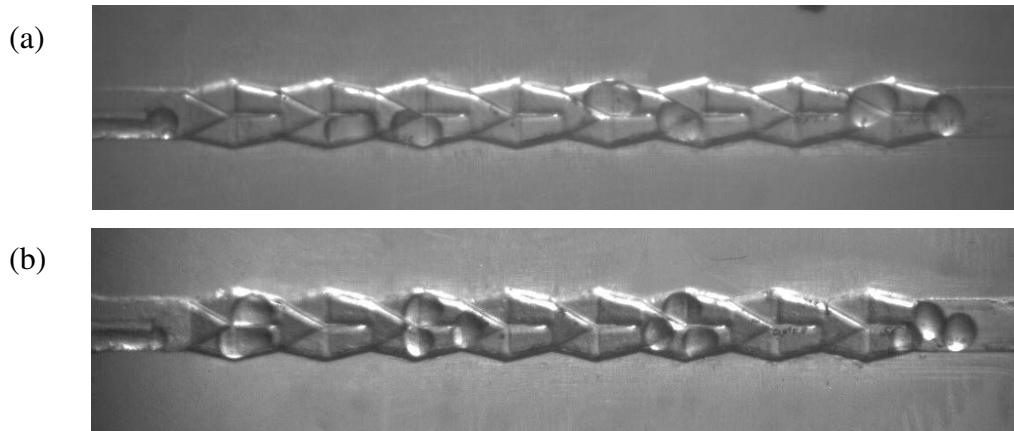


Figure 5.21 - Exemple de fragmentation des gouttelettes isolées dans les éléments de mélange  
 ((a) une seule fragmentation (rapport de débits : 0,08)  
 (b) deux fragmentations (rapport de débits : 0,16)

### Bouchons

Le cas des bouchons est légèrement différent de celui des gouttelettes isolées.

En fait, aucune fragmentation n'est observée au niveau du premier élément de mélange. Contrairement au cas des gouttelettes isolées, les deux parties de la goutte initiale coalescent à la sortie du premier élément, comme illustré figure 5.22.

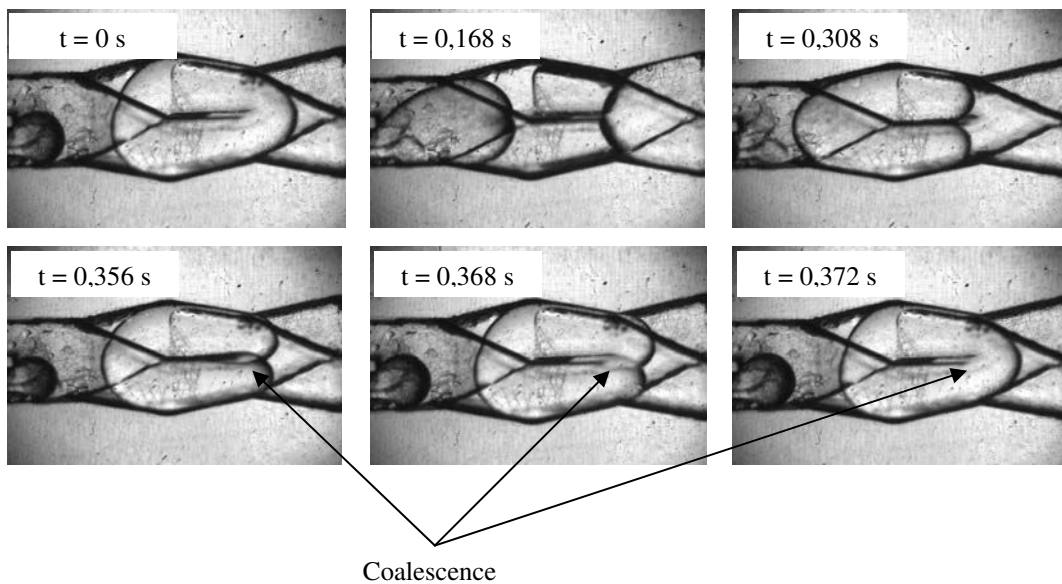


Figure 5.22 - Coalescence des bouchons au niveau du premier élément  
 (Débit de phase aqueuse:  $5,3 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , débit de phase organique :  $8,2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Ainsi, au niveau de chaque élément, le bouchon est divisé en deux avant de coalescer en sortie de cet élément.

Étudions maintenant la taille finale des structures ainsi que leur polydispersité.

### III.3.3. Tailles finales et polydispersité

La taille finale ainsi que la distribution granulométrique des gouttelettes et des bouchons dépendent étroitement des structures générées au niveau de la jonction en Y (gouttelettes, bouchons, jets d'huile ou régime stratifié) et par conséquent des débits des deux phases.

De manière générale, les volumes de gouttelettes en sortie du micromélangeur sont bien plus faibles dans le cas du régime de jet d'huile (entre  $4,8 \times 10^{-11}$  et  $1,2 \times 10^{-10}$  m<sup>3</sup>) que dans le cas des autres régimes du fait de la faible taille initiale de ces mêmes gouttelettes.

Le volume final des gouttelettes isolées varie entre  $2,1 \times 10^{-10}$  et  $6,3 \times 10^{-10}$  m<sup>3</sup> tandis que le volume final des gouttelettes générées dans le régime de bouchons est plus important, allant de  $4,4 \times 10^{-10}$  à  $1,5 \times 10^{-9}$  m<sup>3</sup>.

La figure 5.23 présente la taille de ces structures à la sortie du micromélangeur en fonction du rapport des débits.

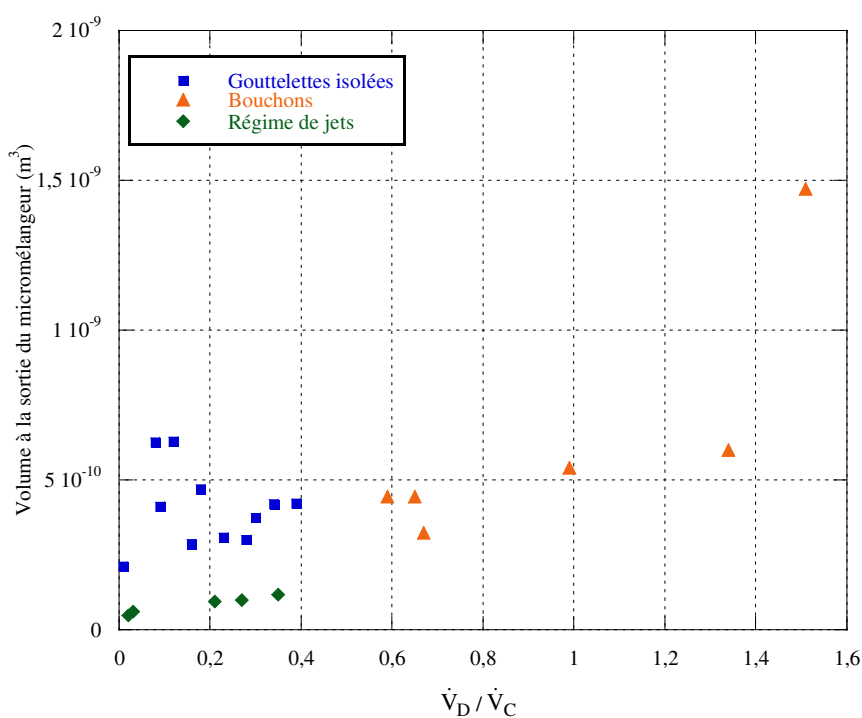


Figure 5.23 - Volume des structures à la sortie du micromélangeur en fonction du rapport des débits

En ce qui concerne les distributions granulométriques, la polydispersité augmente avec le rapport taille finale sur taille initiale dans le cas des gouttelettes isolées et du régime de jets comme le montre la figure 5.24.

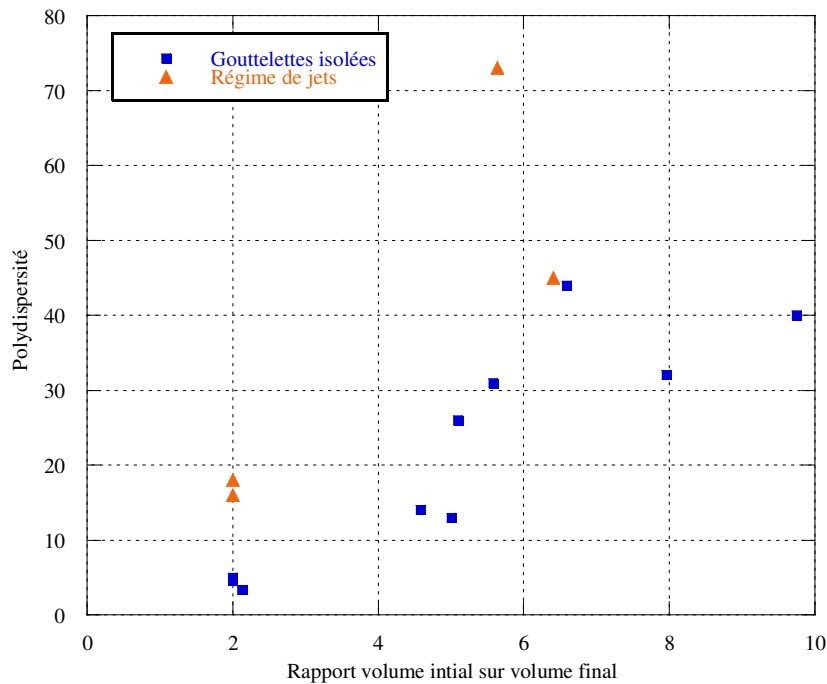


Figure 5.24 - Polydispersité en fonction du rapport volume initial sur volume final

### Régime stratifié

La taille finale des structures générées en régime stratifié dépend étroitement de la valeur des débits des deux phases. Ainsi, en fonction de ces conditions opératoires, les flux s'écouleront :

- à co-courant et de manière stratifié si le débit total est faible et le débit de phase organique est proportionnellement grand
- en écoulement annulaire comportant un flux d'huile et un anneau extérieur de phase continue si le débit total et le débit de phase aqueuse sont importants
- de manière chaotique avec un entrelacement des flux aqueux et organique si les débits des deux phases sont très grands.

Ces trois cas sont représentés sur le tableau 5.2 (cas 5, 6 et 7).

Chaque configuration donnera des tailles de gouttelettes différentes ainsi qu'une distribution granulométrique propre. Notons toutefois que la dernière configuration donne la plus grande

polydispersité tandis que les deux premières configurations conduisent à des distributions de taille particulièrement monodisperses.

Remarque :

Pour compléter cette étude, il serait intéressant d'utiliser d'autres fluides judicieusement choisis de sorte que la tension interfaciale ainsi que la viscosité soient modifiées. Ceci permettrait d'étudier notamment l'influence de ces paramètres sur la taille des gouttelettes, des bouchons et des régimes d'écoulement.

#### IV. COMPARAISON DE CATERPILLAR EN ACIER INOXYDABLE ET EN PMMA

Des formulations différentes ont été testées par l'intermédiaire des micromélangeurs Caterpillar en acier inoxydable et en PMMA au cours de ce chapitre. Il aurait bien sûr été intéressant de tester la formulation industrielle en utilisant le micromélangeur transparent et des formulations simplifiées, constituées d'eau et d'huile de silicone, en utilisant le micromélangeur opaque. Ceci aurait permis d'étudier l'effet de la mouillabilité des phases vis-à-vis des parois des dispositifs microstructurés, toutes choses étant égales par ailleurs. En fait, cette différence de mouillabilité provient elle-même de la différence des angles de contact de l'huile vis-à-vis de l'acier inoxydable et du PMMA.

En utilisant la corrélation de Owens-Wendt (1969) ainsi que les valeurs de tensions superficielles mesurées à l'aide du tensiomètre, les angles de contact d'une goutte d'huile HS10, en immersion dans de l'eau pure, déposée sur une plaque en PMMA ou en inox ont été mesurés.

Les résultats diffèrent selon le matériau de la plaque comme le montre le tableau 5.4.

*Tableau 5.4 - Angles de contact*

Matériau	PMMA	Inox
Angle de contact (°)	101	134

Le PMMA est le matériau le plus mouillable par la phase huile. La différence entre ces angles de contact induit indéniablement un écart de mouillabilité en fonction du micromélangeur utilisé.

Différentes raisons techniques ne nous ont toutefois pas permis de tester les mêmes formulations dans les deux micromélangeurs :

- le micromélangeur en PMMA ne peut résister à des pressions supérieures à 2 bars et à des températures de plus de 60°C alors que la formulation industrielle nécessitait de travailler à 70°C d'une part et à des pressions supérieures à 2 bars d'autre part.
- une démixtion des phases en présence a été constatée en faisant passer des formulations simplifiées au sein du Caterpillar en acier inoxydable.

Même si les mêmes formulations n'ont pas pu être testées dans les deux micromélangeurs, il est toutefois possible de comparer la taille des gouttelettes générées par ces deux dispositifs. Avec le micromélangeur en acier inoxydable, des gouttelettes de 4 à 70  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été générées que ce soit dans le cadre des formulations académique ou industrielle. Le volume des gouttelettes était compris entre  $3,3 \times 10^{-17}$  et  $1,8 \times 10^{-13}$   $\text{m}^3$ . Avec le micromélangeur transparent, la taille des structures était de manière générale plus importante variant de  $5 \times 10^{-11}$   $\text{m}^3$  (dans le cas du jet d'huile) à  $1,6 \times 10^{-8}$   $\text{m}^3$  (dans le cas du régime stratifié).

Dans le but de réaliser une étude globale, il est également nécessaire de comparer les débits volumiques totaux de travail. Il est possible de raisonner en terme de débit car la taille de ces deux micromélangeurs est strictement identique. Dans le cas du micromélangeur en inox, ces débits pouvaient aller jusqu'à  $8 \times 10^{-6}$   $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  alors qu'ils n'étaient que de  $2,5 \times 10^{-7}$   $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  dans le cas du micromélangeur en PMMA. Il n'était en effet pas souhaitable de travailler à de grands débits avec le second dispositif afin de ne pas l'endommager. De plus, la visualisation de la formation des gouttelettes, même avec une caméra rapide, aurait été impossible à de très forts débits.

En fait, la formation de gouttelettes au sein du micromélangeur transparent a toujours eu lieu en régime laminaire avec des effets très importants des débits mais également de la mouillabilité des parois par les fluides sur la taille des gouttelettes formées. En effet, comme nous venons de le voir, le PMMA est plus mouillable que l'acier inoxydable par la phase organique ce qui conduit à la formation de gouttelettes de grande taille au niveau de la jonction en Y. Ainsi, dans le cas du micromélangeur en PMMA, les forces visqueuses, capillaires et les effets de mouillabilité sont prépondérants car les débits des deux phases sont relativement faibles. Une première fragmentation de la phase organique a donc lieu au niveau de la jonction en Y et la taille des gouttelettes est ensuite réduite successivement au niveau

des éléments de mélange. Toutefois la taille des gouttelettes reste relativement importante par rapport au diamètre du canal du micromélangeur.

Au contraire, les émulsions générées avec le Caterpillar en acier inoxydable ont été obtenues en écoulements laminaire et intermédiaire avec la présence d'écoulements secondaires qui contribuaient à la diminution de la taille des structures générées au niveau de la jonction en Y. Ces grands débits conduisaient alors à des cisaillements par la phase aqueuse et ainsi à la production de très petites gouttelettes. Au cours de leur passage dans les éléments de mélange, la taille des structures diminuait encore, du fait des écoulements secondaires issus des éléments de mélange.

### Conclusion :

Ce présent chapitre nous a permis de souligner que les paramètres physiques et physico-chimiques avaient un grand rôle sur la qualité des émulsions formées à l'aide de la microtechnologie. Due à la difficulté de caractériser avec précision le Caterpillar en acier inoxydable, une étude a ensuite été réalisée par des méthodes optiques sur une géométrie transparente identique. Ainsi, la géométrie complexe de ce dispositif a pu être appréhendée et l'étude du mélange en présence de fluides miscibles et immiscibles a pu être réalisée.

Ces expériences ont permis de démontrer que l'écoulement au sein du Caterpillar dépendait étroitement des débits des deux phases. Par exemple à forts débits, la multi-lamination est accompagnée d'écoulements secondaires qui conduisent à un mélange efficace des fluides miscibles ou à une réduction de taille des structures générées dans le cas de dispersions liquide-liquide.



## CHAPIRE VI

Etude du type de  
procédé d'émulsification



## CHAPITRE 6

### Etude du type de procédé d'émulsification

L'étude de la formation de gouttelettes ainsi que la caractérisation de l'écoulement des fluides au sein des micromélangeurs V-type et Caterpillar ont fait l'objet des deux chapitres précédents. Les transitions hydrodynamiques couramment constatées en conduite macroscopique entre les régimes laminaire et intermédiaire sont décalées du fait de la faible taille des canaux d'une part et des géométries particulières de ces dispositifs d'autre part. Le régime intermédiaire est souvent obtenu pour de faibles nombres de Reynolds. Pour le Caterpillar, un mélange homogène des fluides est constaté pour une faible puissance volumique dissipée.

Ce chapitre sera dédié à la comparaison de l'énergie volumique dissipée par ces deux micromélangeurs dans le cas particulier de la production d'émulsions. Les résultats obtenus seront ensuite comparés à ceux provenant d'études présentes dans la littérature et réalisées en utilisant des procédés d'émulsification discontinus.

#### **I. COMPARAISON ENTRE LE V-TYPE ET LE CATERPILLAR**

Cette étude a pour but de comparer l'efficacité d'émulsification des micromélangeurs V-type et Caterpillar. Nous examinerons tout d'abord les pertes de charge obtenues pour chaque dispositif avec la formulation industrielle (figure 6.1). Pour rappel,  $\Delta P_C$  et  $\Delta P_D$  correspondent respectivement aux pertes de charge des phases continue et dispersée.

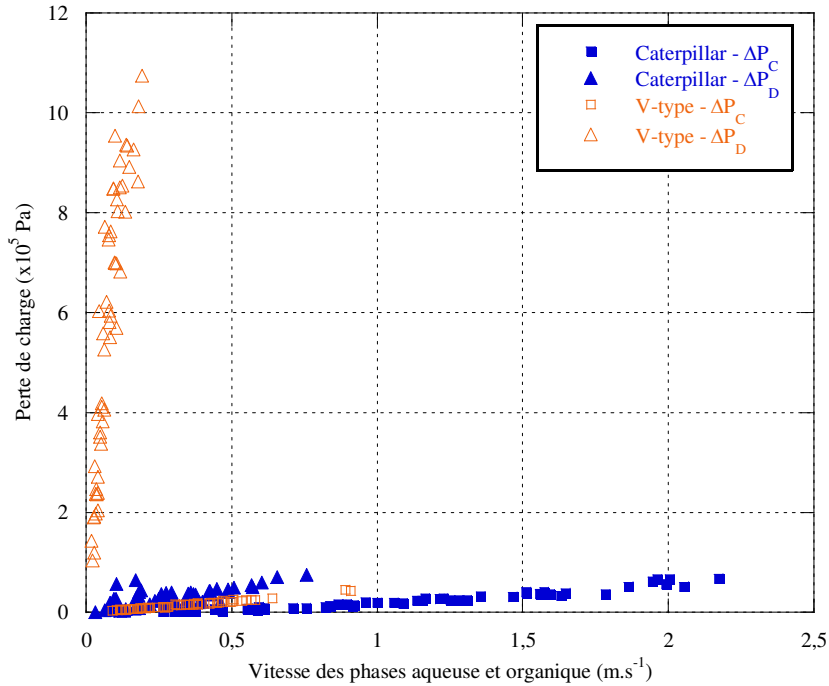


Figure 6.1 – Effet des vitesses des phases aqueuse et organique sur les pertes de charge pour la formulation industrielle

Dans le cas du V-type, les pertes de charge de la phase organique sont supérieures de plus d'un facteur dix à toutes les autres pertes de charge. En fait, les importants frottements de la phase dispersée très visqueuse, au niveau de la paroi des canaux de très petite taille du V-type, engendrent de très grandes pertes de charge.

Les pertes de charge de la phase aqueuse sont relativement semblables quel que soit le micromélangeur considéré et sont globalement inférieures à celles de la phase organique, ce comportement est principalement lié à la grande différence de viscosité entre ces deux phases.

La taille des gouttelettes est également un paramètre à prendre en considération si l'on veut étudier l'effet du type de micromélangeur sur la qualité des émulsions produites.

Nous avons montré dans les chapitres précédents que le rapport de débit de phase organique sur le débit total n'avait que très peu d'influence sur la taille des gouttelettes. De plus, la taille des gouttelettes diminue avec l'augmentation du débit du fait de l'amplification des phénomènes d'élongation et de cisaillement à ces grands nombres de Reynolds. Cette décroissance est légèrement plus marquée dans le cas du Caterpillar.

Si l'on compare les résultats obtenus, la différence entre les tailles de gouttelettes obtenues pour ces deux micromélangeurs n'est pas très marquée pour la formulation industrielle ; elle l'est beaucoup plus dans le cas de la formulation académique.

Le tableau 6.1 donne les diamètres de Sauter ( $d_{32}$ ) minimaux et maximaux des gouttelettes générées dans le cadre de ce travail avec le V-type et le Caterpillar pour les deux formulations. Le diamètre de Sauter des gouttelettes produites par le Caterpillar est toujours plus petit, malgré des tailles de canaux de plus grande dimension. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la présence des éléments de mélange au sein du Caterpillar qui engendrent une réduction significative de la taille de gouttelettes produites au niveau de la jonction en Y.

Tableau 6.1 - Taille des gouttelettes générées par le V-type et le Caterpillar ( $\mu\text{m}$ )

	Formulation industrielle		Formulation académique	
	min	max	min	max
Caterpillar	4,1	10,4	15,8	68,3
V-type	8	12,3	140,2	161,6

Après avoir étudié les pertes de charge en fonction des vitesses des phases aqueuse et organique et les tailles des gouttelettes, la présente partie sera focalisée sur l'étude de l'énergie volumique dissipée par ces deux micromélangeurs.

Très peu d'études ont été réalisées et publiées à ce sujet (tableau 6.2). Seuls quelques graphes de la littérature représentent le diamètre de Sauter en fonction de l'énergie volumique dissipée pour des dispositifs microstructurés. Cette énergie volumique dissipée en  $\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$  est définie selon la relation :

$$E_v = \frac{\dot{V}_D \Delta P_D + \dot{V}_c \Delta P_c}{\dot{V}_{\text{tot}}} \quad (6.1)$$

Tableau 6.2 – Etude du diamètre de Sauter en fonction de l'énergie volumique dissipée dans des micromélangeurs

Auteurs	Etude	Formulation
Löb <i>et al.</i> (2006)	Différentes géométries de micromélangeurs interdigitaux provenant d'IMM	Heptane / eau / SDS
Löb <i>et al.</i> (2007)	Comparaison de différents types de micromélangeurs d'IMM (Caterpillar/Micromélangeur interdigital/StarLaminator)	Heptane / eau / SDS

Les études référencées dans le tableau 6.2 montrent que le diamètre de Sauter  $d_{32}$  varie avec l'énergie volumique dissipée  $E_V$ , comme le montre la figure 6.2, selon une loi de puissance :

$$d_{32} \propto E_V^{-b} \quad (6.2)$$

où  $b$  est un coefficient sans unité.

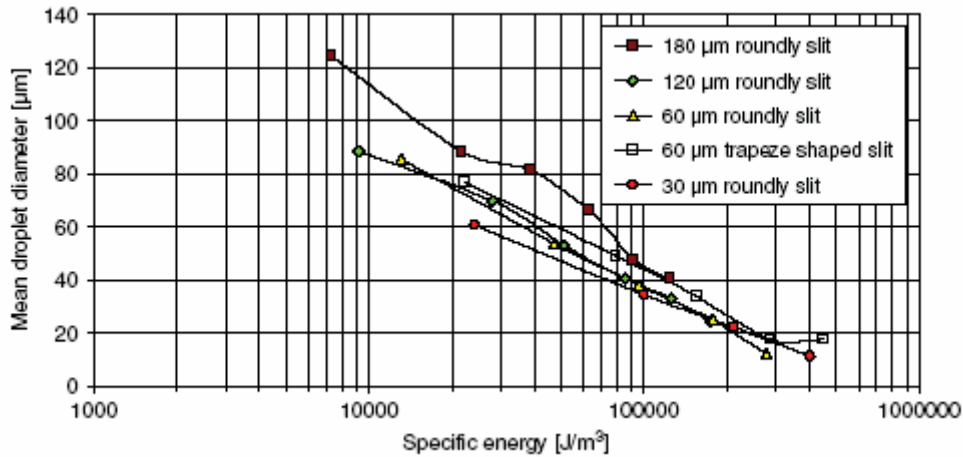


Figure 6.2 - Taille des gouttelettes en fonction de l'énergie volumique dissipée (Löb et al., 2006)

Même si les micromélangeurs étudiés dans ces deux publications ne sont pas de la même famille (multilamination / micromélangeur interdigital / starlaminator), la formation des gouttelettes a lieu au sein de leur structure interne. Ainsi, la taille de ces gouttelettes dépend intimement de la géométrie du micromélangeur ce qui explique la dépendance du diamètre de Sauter en fonction de l'énergie volumique dissipée.

En vue de comparer les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse à ceux des deux publications cités ci-dessus, les tailles des gouttelettes formées par les micromélangeurs V-type et Caterpillar sont représentées sur la figure 6.3 en fonction de l'énergie volumique dissipée et non en fonction de la puissance volumique dissipée, pour les deux formulations testées.

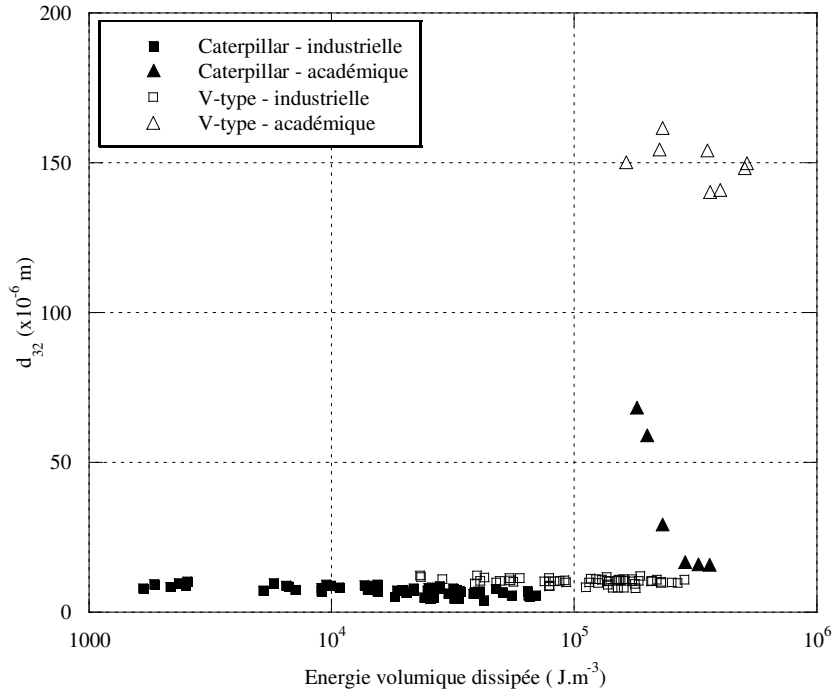


Figure 6.3 – Effet de l'énergie volumique dissipée sur la taille des gouttelettes

Contrairement au cas du Caterpillar et quelle que soit la formulation considérée, le diamètre des gouttelettes semble être quasiment indépendant de l'énergie volumique dissipée dans le cas du V-type. La loi de puissance semble par contre être valable pour le micromélangeur Caterpillar même si l'exposant  $b$  est très faible dans le cas de la formulation industrielle ( $b = 0,14$ ). Il est par contre plus élevé dans le cas de la formulation académique ( $b = 2,3$ ).

En fait, les deux micromélangeurs étudiés (V-type et Caterpillar) dans le cadre de notre travail sont très différents d'un point de vue géométrique. Ainsi, la formation des gouttelettes a lieu dans le premier cas à la sortie du dispositif du fait de la présence de jets et d'un processus principalement élongationnel. Dans le second cas, elle se situe au niveau de la jonction en Y selon un processus de cisaillement avec ensuite une diminution significative de la taille des gouttelettes au sein des éléments de mélange. De ce fait, le diamètre de Sauter ne dépend pas de l'énergie volumique dissipée pour le V-type, ce qui n'est pas le cas du Caterpillar.

## II. COMPARAISON DES MICROMELANGEURS ET DES PROCÉDES DISCONTINUS

Au cours de la première partie de ce chapitre, l'énergie volumique dissipée par les micromélangeurs V-type et Caterpillar a pu être étudiée lors de la formation d'émulsions.

Afin de savoir s'il peut être avantageux de remplacer les procédés discontinus d'émulsification existants par ces micromélangeurs, une comparaison de ces deux types de procédés doit maintenant être effectuée en terme de coûts et de qualité des émulsions produites.

## II.1. Considérations de mise en place d'un nouveau procédé

Le remplacement des procédés traditionnels d'émulsification par des dispositifs microstructurés engendrerait certains coûts. Il faut donc calculer l'investissement que cette modification induirait. Même si une utilisation massive de ces micromélangeurs dans le monde réduirait nettement les dépenses, leur fabrication est encore actuellement relativement limitée et donc onéreuse. Le prix de ces micromélangeurs est très différent et dépend de nombreux critères tels que la taille du dispositif, le matériau de construction ou l'application. L'ordre de grandeur pour un micromélangeur est environ de 4000 euros (source : IMM et FZK), mais peut-être bien plus faible ou bien plus important. Ainsi, l'extrapolation de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, appelée communément « scale-up », représente un investissement important. Actuellement, les équipementiers tels que IMM envisagent une certaine parallélisation du nombre de micromélangeurs sous forme de numbering-up pour réduire le coût d'investissement.

Néanmoins, contrairement à la majorité des dispositifs traditionnels, ces dispositifs microstructurés ont l'avantage de ne pas présenter de problèmes lors de l'extrapolation de l'échelle du pilote à celle de l'industrie, les micromélangeurs utilisés étant ceux étudiés en laboratoire. De plus, la production devient ainsi plus flexible: le nombre de dispositifs microstructurés utilisés pouvant augmenter ou diminuer selon la capacité de production souhaitée.

Cette mise en parallèle a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. Kawai *et al.* (2002) ont étudié la mise en parallèle de micromélangeurs possédant des jonctions en Y, multipliant ainsi la production par 300 en comparaison de l'utilisation d'un seul micromélangeur. Ce numbering-up peut toutefois engendrer des problèmes de maldistribution, c'est-à-dire des soucis d'équi-répartition des débits dans les dispositifs microstructurés. Des études sont actuellement en cours à ce sujet (Saber, 2009).



Outre les considérations proprement liées aux procédés, le passage à une production entièrement réalisée par des micromélangeurs engendrerait certains problèmes liés à l'encrassement. La présence de résidus lors de réactions de précipitation pourrait, par exemple, poser des problèmes de nettoyage et engendrer de ce fait des surcoûts.

## II.2. Efficacité énergétique

Outre les considérations de mise en place d'un nouveau procédé, une comparaison de l'énergie volumique dissipée pour produire des dispersions liquide-liquide par des micromélangeurs et par des procédés classiques d'émulsification doit également être réalisée. Le tableau 6.2 représente les résultats issus de la littérature, ceux-ci ne font état que de l'énergie volumique dissipée par des micromélangeurs lors de la production d'émulsions mais aucune comparaison avec des procédés traditionnels n'a été menée.

Très peu d'études dans la littérature comparent directement l'efficacité énergétique de ces deux types de procédés, d'une part du fait de la mise sur le marché récente des micromélangeurs et d'autre part de la difficulté et du coût d'une telle étude. De plus, il n'est pas forcément aisé de trouver une formulation qui permette de produire des émulsions dans ces deux types de configurations du fait notamment des problèmes d'encrassement qui peuvent facilement survenir au sein des micromélangeurs. Enfin, une telle étude est souvent réalisée à des fins industrielles et bien souvent non publiée par souci de confidentialité.

A notre connaissance, seules deux publications présentent ce type de comparaison (tableau 6.3):

Tableau 6.3 – Comparaison du type de procédé lors de l'étude du diamètre de Sauter en fonction de l'énergie volumique dissipée

Auteurs	Etude	
	<i>Procédé d'émulsification traditionnel</i>	<i>Microtechnologie</i>
Bayer <i>et al.</i> (2000)	Cuve agitée par turbine	Micromélangeur interdigital IMM
Schubert <i>et al.</i> (2003)	Moulin colloïdal Ultrasons Homogénéiseurs haute pression	Emulsification par membrane

Un nouveau paramètre nommé « efficacité énergétique », défini comme étant le rapport de l'énergie minimale  $\Delta E_{\min}$  sur l'énergie finalement apportée au système pour produire une émulsion, a été utilisé pour comparer les micromélangeurs et les procédés traditionnels. L'énergie minimale  $\Delta E_{\min}$  est définie comme suit:

$$\Delta E_{\min} = \frac{\Delta A}{\sigma_{CD}} \quad (6.3)$$

Dans cette expression,  $\Delta A$  est la modification de l'aire interfaciale ( $m^2$ ) et  $\sigma_{CD}$  la tension interfaciale ( $N.m^{-1}$ ).

Une troisième étude réalisée par Sugiura *et al.* (2001) a permis de montrer qu'un micromélangeur par membrane pouvait justement fournir une efficacité énergétique de 65% en comparaison d'un homogénéiseur classique pour lequel ce même paramètre n'est plus que de 0,1%.

En général, ces divers travaux montrent que l'énergie volumique dissipée est beaucoup plus importante dans le cas des procédés classiques que dans celui des micromélangeurs, de plus d'un facteur 10.

Dans le cas particulier de la production de l'adouçissant de Procter & Gamble, l'énergie volumique dissipée par l'installation actuelle (en réacteur semi-batch) est importante mais ne sera communiquée dans ce travail. Nous pouvons toutefois réaliser une comparaison rapide de nos résultats avec ceux issus de la littérature afin d'avoir une idée globale, même si des formulations différentes ont été utilisées pour ces diverses études.

Les travaux reportés par Schubert *et al.* (2003) montrent que l'énergie volumique dissipée par un moulin colloïdal, un système à ultrasons ainsi que des homogénéiseurs haute pression se situe entre  $10^6$  et  $10^8 J.m^{-3}$  pour générer des gouttelettes ayant un diamètre moyen de 30 à 0,3  $\mu m$ . Bayer *et al.* (2000) ont réalisé une étude semblable et ont obtenu des énergies volumiques dissipées allant de  $1.10^6$  à  $1.10^7 J.m^{-3}$  pour des tailles de gouttelettes similaires.

Dans notre cas, l'énergie volumique dissipée était inférieure à  $1.10^6 J.m^{-3}$  quels que soient le micromélangeur et la formulation utilisés pour des tailles de gouttelettes allant de 160 à 6  $\mu m$ . Cette comparaison rapide semble confirmer les résultats issus des travaux de Schubert *et al.* (2003) et Bayer *et al.* (2000), qui peuvent s'expliquer comme suit : pour les procédés traditionnels d'émulsification, l'énergie volumique dissipée est bien supérieure à l'énergie utile nécessaire à la production des gouttelettes et à la diminution de taille. Dans le cas des

micromélangeurs, l'énergie volumique dissipée est plus proche de cette énergie utile mais dépend étroitement de la géométrie des dispositifs microstructurés. Ainsi, l'énergie volumique dissipée au sein du Caterpillar servira presque totalement à générer des gouttelettes et à réduire leur taille; quant au V-type, une grande partie de l'énergie sera dissipée du fait des frottements des fluides vis-à-vis de la paroi des microcanaux.

Toutefois, ces résultats sont à prendre avec beaucoup de précaution. En effet, une étude précise peut difficilement être menée à bien. Une comparaison en terme de qualité de l'émulsion (distribution et taille des gouttelettes, viscosité et stabilité) doit également être réalisée. Prenons l'exemple du V-type, l'énergie volumique dissipée est relativement importante, du fait de la petite taille de ses canaux, mais les gouttelettes sont proportionnellement de grande taille. De plus, ces diverses études ne donnent aucune information par rapport à la qualité des émulsions et notamment de la distribution granulométrique des gouttelettes.

### II.3. Qualité de l'émulsion

Cette nouvelle partie sera ainsi consacrée à la comparaison de la qualité des émulsions produites par ces deux types de procédé. Comme précédemment, très peu d'études ont pour l'instant été réalisées à ce sujet. Kawai *et al.* (2002) ont notamment montré que la largeur de la distribution granulométrique des gouttelettes générées était réduite de 36% à 10% en utilisant des micromélangeurs avec une jonction en Y, en comparaison de procédés plus classiques.

En fait, dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons observé que la distribution granulométrique variait selon différents paramètres (micromélangeur, formulation et conditions opératoires utilisés). Afin de caractériser plus précisément ces distributions, nous utiliserons un paramètre nommé « coefficient de variation » (dont la définition est donnée en annexe I). Si ce paramètre se situe entre 0 et 0,2, la distribution est considérée comme étant étroite, entre 0,2 et 0,5 comme modérée, entre 0,5 et 1 comme large ; au dessus de cette valeur, la distribution est qualifiée d'extra-large.

Le tableau 6.4 montre les coefficients de variation minimaux, maximaux et moyens calculés à partir des données issues du granulomètre pour les deux micromélangeurs et les deux formulations testés dans le cadre de ce travail.

Tableau 6.4 - Coefficients de variation pour les deux micromélangeurs et les deux formulations

Micromélangeur	Formulation	CV min	CV max	CV moyen
V-type	Formulation industrielle	1	2,28	<b>1,73</b>
	Formulation académique	0,29	0,42	<b>0,36</b>
Caterpillar	Formulation industrielle	0,59	2,08	<b>1,10</b>
	Formulation académique	0,51	2,43	<b>1,00</b>

Ainsi, nous voyons clairement que le type de micromélangeur ainsi que la formulation utilisés ont une forte influence sur la qualité finale de l'émulsion. Dans le cas du V-type notamment, la distribution peut être modérée ou extra-large selon la formulation utilisée. Au contraire, la formulation ne semble pas avoir d'impact sur l'allure de la distribution dans le cas du Caterpillar. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les gouttelettes soient issues de mécanismes de formation différents au sein de ces deux dispositifs microstructurés.

Par souci de confidentialité, les distributions granulométriques obtenues industriellement ne seront pas données ici. Toutefois, les distributions obtenues à l'aide de la microtechnologie semblent être plus monodisperses ; les émulsions ainsi produites étant alors plus stables et donc de meilleure qualité.

#### Conclusion :

Ce chapitre présente une comparaison de l'énergie volumique dissipée par les deux micromélangeurs en acier inoxydable étudiés dans cette thèse. Une comparaison de l'énergie volumique dissipée par d'autres micromélangeurs, dont les résultats sont issus de la littérature, a été réalisée. Nous avons notamment montré que le diamètre des gouttelettes produites semble entièrement dépendre de la géométrie interne des structures et donc du type de dispositif microstructuré.

La seconde partie de cette étude a porté sur la comparaison des procédés d'émulsification discontinus et continus, en se basant notamment sur les données de la littérature. Par souci de confidentialité, certains chiffres n'ont pas pu être communiqués et une comparaison entre ces deux procédés n'a de ce fait pu être entièrement réalisée. Ce chapitre présente toutefois un thème très peu abordé dans la littérature, de grand intérêt pour les industriels, tandis que les études publiées sont généralement limitées à l'un ou l'autre des deux procédés.

## CONCLUSION



---

## CONCLUSION

Ce travail de thèse a permis de comparer l'efficacité de deux types de micromélangeurs, fournis par FZK et IMM, destinés à la production d'émulsions huile-dans-eau. Du fait de l'opacité de ces micromélangeurs industriels, des dispositifs transparents géométriquement proches de ceux-ci ont dans un second temps été utilisés afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de la formation des gouttelettes générées dans les micromélangeurs V-type et Caterpillar.

Une première étude à l'échelle macroscopique a permis d'identifier les paramètres clés conditionnant la formation de gouttes d'huile. La tension interfaciale, la mouillabilité et l'angle de contact influencent grandement la taille de ces gouttes. Deux lois d'échelle ont pu être établies avec ou sans écoulement orthogonal de la phase continue vis-à-vis de la phase dispersée. En fait, cet écoulement orthogonal engendre le cisaillement de la goutte d'huile et son détachement prématuré.

A l'échelle microscopique, les forces visqueuses et capillaires sont prédominantes devant les forces de gravité ou d'inertie ; la tension interfaciale, la mouillabilité ainsi que l'angle de contact conditionnent également la formation des gouttelettes. L'étude concernant le V-type en acier inoxydable a permis de caractériser avec précision ce micromélangeur. En utilisant le pilote d'émulsification continue et les deux formulations testées, nous avons montré que la taille des gouttelettes ne dépendait pas de la structure interne de ce dispositif mais plutôt du rapport des nombres de Reynolds et donc des propriétés et des vitesses des fluides utilisés. La formation des gouttelettes dans ce dispositif est alors issue de la mise en contact des jets des phases aqueuse et organique, formés à la sortie du micromélangeur, et donc d'un phénomène essentiellement élongationnel avec des instabilités interfaciales. Des dispositifs transparents et géométriquement plus simples ont ensuite été utilisés pour approfondir cette étude. En utilisant la caméra rapide puis le dispositif de micro-PIV, les résultats ont permis de montrer que la taille des gouttelettes dépendait essentiellement du rapport des débits des deux phases. Il est toutefois à noter que la formation des gouttelettes dans ces dispositifs transparents a lieu au niveau de la jonction des canaux et non à la sortie des micromélangeurs, ce qui explique le résultat obtenu.

En utilisant une nouvelle fois le pilote d'émulsification continue et les deux formulations précédemment testées, le micromélangeur Caterpillar a ensuite été étudié. Contrairement au V-type, la taille des gouttelettes semble entièrement dépendre de la puissance volumique dissipée et de la géométrie interne de ce dispositif. Le diamètre des canaux ainsi que le nombre d'éléments de mélange conditionnent grandement la taille finale des gouttelettes. La formation de ces gouttelettes est principalement issue d'un phénomène de cisaillement au niveau de la jonction en Y. La réduction de la taille de ces gouttelettes est ensuite due à la succession des éléments de mélange en série situés dans le canal de sortie. Ce cisaillement a pu être quantifié par la méthode de Metzner-Otto (1957) appliquée au cas des micromélangeurs. Grâce à l'utilisation d'un Caterpillar transparent en PMMA, identique en tous points à celui en acier inoxydable, une étude a été réalisée à l'aide de la caméra rapide et du dispositif micro-PIV. La géométrie complexe de ce dispositif microstructuré a ainsi été caractérisée. Une étude en écoulement monophasique a permis de montrer qu'un mélange parfait des fluides en sortie de micromélangeur était obtenu en régime intermédiaire et que le rapport des débits des deux phases influençait grandement la qualité du mélange en écoulement laminaire. Une étude en écoulement diphasique a ensuite montré qu'un diagramme d'écoulement pouvait être obtenu et que la formation des structures (gouttelettes d'huile, bouchons, régime stratifié) dépendait des débits des phases en présence. Toutefois, aucune étude n'a pu être réalisée en comparant les résultats issus des micromélangeurs Caterpillar en acier inoxydable et en PMMA. En effet, les vitesses des fluides ainsi que les formulations utilisés n'étaient pas les mêmes, rendant toute comparaison délicate.

Enfin, les micromélangeurs V-type et Caterpillar ont été comparés en terme de taille de gouttelettes et d'énergie volumique dissipée. Ces résultats ont eux-mêmes été comparés à ceux provenant d'autres types de micromélangeurs étudiés dans la littérature. Classiquement, une dépendance en loi de puissance du diamètre des gouttelettes par rapport à l'énergie volumique dissipée est constatée pour plusieurs types de micromélangeurs, ce qui est également le cas pour le Caterpillar mais pas pour le V-type. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de géométrie de ces dispositifs microstructurés. Une seconde étude a ensuite été réalisée en comparant les résultats issus de la microtechnologie à ceux provenant de procédés traditionnels d'émulsification. Quelques points de réflexion ont alors été abordés. En vue d'une industrialisation, la mise en parallèle de micromélangeurs engendrerait un investissement important. Toutefois, l'énergie volumique dissipée par ces micromélangeurs semble être moindre et les émulsions formées de meilleure qualité.



# PERSPECTIVES



## PERSPECTIVES

Ce travail de thèse inscrit dans le cadre du projet européen Impulse a permis de réaliser des travaux sur la production des émulsions dans les micromélangeurs.

Plusieurs séries d'expériences pourraient être menées afin de compléter les résultats présentés dans ce manuscrit.

Nous avons montré qu'une comparaison directe des résultats obtenus avec le V-type en acier inoxydable et les micromélangeurs transparents géométriquement proches de ce dispositif reste très délicate. En effet, dans le cas du V-type, la formation des gouttelettes a lieu à la sortie des microcanaux tandis que dans le cas des dispositifs transparents similaires, elle a lieu au sein de la jonction en Y, dans un endroit confiné.

Il faudrait alors travailler avec un V-type transparent, identique en tous points à celui en acier. L'utilisation conjointe de ce dispositif transparent et de la caméra rapide permettrait de déterminer l'effet des paramètres opératoires sur la taille des gouttelettes générées. Le dispositif micro-PIV servirait, quant à lui, à établir les champs de vitesse de la phase continue à la sortie des microcanaux de ce V-type transparent en vue d'affiner les résultats déjà obtenus. La fabrication d'un V-type en PMMA reste toutefois complexe du fait du grand nombre de microcanaux pour chaque phase, leur superposition ne facilitant pas la visualisation. Au cours de ce travail de thèse, aucune expérience n'a été réalisée avec ce dispositif car la société FZK n'a pas eu la possibilité de nous fournir un tel micromélangeur.

Différentes expériences pourraient également être réalisées afin de compléter les résultats obtenus à partir du pilote d'émulsification continue. Il serait notamment judicieux de trouver une formulation plus simple que les formulations industrielle et académique qui permette de former des émulsions d'une grande stabilité, pouvant ainsi être analysées par l'intermédiaire d'un granulomètre et d'un rhéomètre. L'utilisation de cette formulation simplifiée permettrait de comprendre plus précisément l'effet de chaque paramètre sur les émulsions formées en terme de taille de gouttelettes ou de distribution granulométrique.

Il serait aussi intéressant de réaliser des émulsions dans des cuves agitées, des moulins colloïdaux ou des homogénéiseurs haute pression qui serviraient de référence. Les résultats ainsi obtenus pourraient alors être comparés à ceux de cette thèse. Une analyse de l'énergie

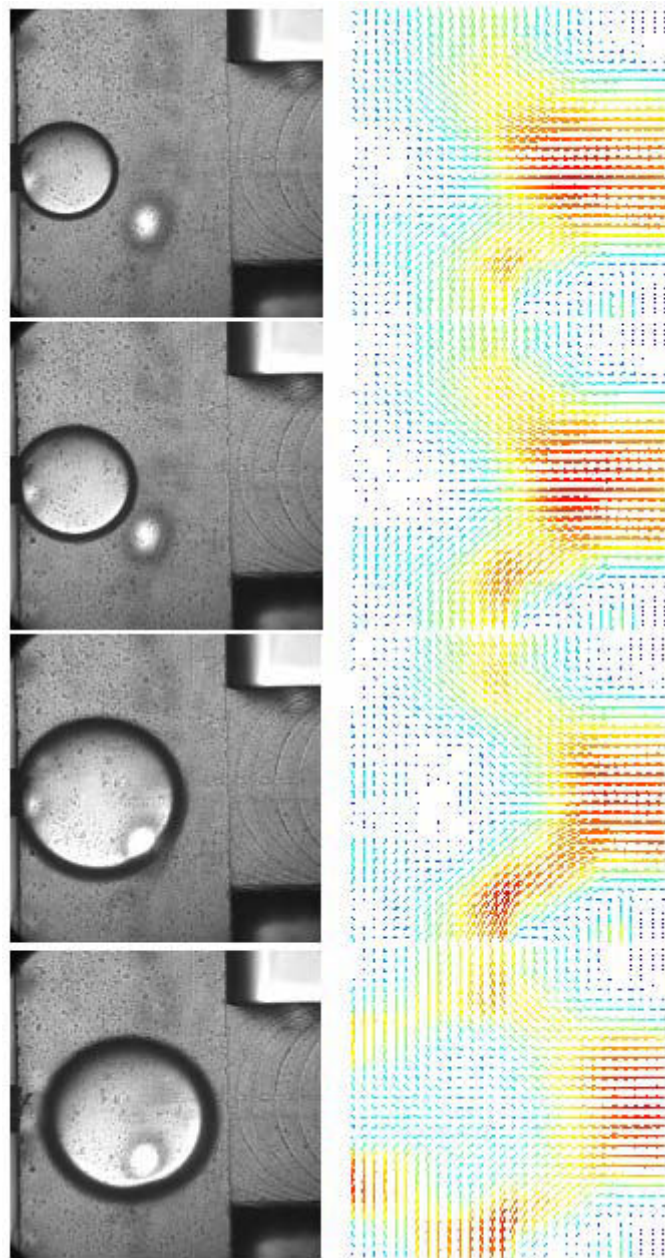
consommée ainsi que de la qualité des émulsions formées dans ces cas permettrait de comparer, de manière très rigoureuse, ces technologies.

D'un point de vue plus académique, la simulation de la formation de gouttelettes à de si petites échelles nécessite une connaissance parfaite des interfaces. Au sein de notre équipe, deux méthodes de simulation sont actuellement utilisées (Volume of Fluid de Fluent et Lattice Boltzmann) pour représenter précisément les diverses étapes de la formation des gouttelettes. Toutefois, l'utilisation des valeurs de tension interfaciale telle qu'elle est mentionnée dans le chapitre II ne permet pas de fournir une représentation exacte de la formation de gouttelettes, car il s'agit de valeurs statiques, mesurées expérimentalement par la méthode de la goutte pendante. Pour affiner ces simulations, il faudrait en effet connaître la tension interfaciale dynamique qui représente la migration d'un tensioactif.

De plus, il est à noter que la simulation de la formation de gouttelettes dans des micromélangeurs avec des jonctions en T ou en Y nécessite de longs calculs. Afin de déterminer l'impact de la géométrie des micromélangeurs sur la taille des gouttelettes, l'utilisation de micromélangeurs en « flow-focusing », c'est-à-dire avec deux entrées de phase continue et une seule de phase dispersée représente une alternative très intéressante. La simulation de la formation de gouttelettes dans un flow-focusing nécessite un temps de calcul moins long du fait de la symétrie parfaite de ce micromélangeur. Quelques expériences ont été réalisées avec un dispositif flow-focusing en PMMA à partir d'une formulation constituée d'huile de silicone, d'eau et de SDS. L'effet de la taille des canaux dans un micromélangeur en flow-focusing en PMMA pour différentes concentrations en SDS a alors pu être étudié. La figure P.1 montre un exemple typique de la formation de gouttelettes avec un micromélangeur en flow-focusing, obtenu dans le cadre du stage de Marie-Camille Briqueler.

La formulation industrielle représente un cas typique d'émulsions doubles et plus précisément de gouttelettes en forme de vésicules. Nous avons essayé de former des émulsions doubles dans des micromélangeurs transparents dans le but de visualiser leurs formations et de comprendre les mécanismes responsables de leur génération. Les premiers essais se sont révélés infructueux à cause notamment de problème de mouillabilité. En utilisant d'autres micromélangeurs, de nouvelles expériences permettraient sans aucun doute de former ce type d'émulsion. L'idéal serait de travailler avec des micromélangeurs en verre ou bien avec des dispositifs flow-focusing en PMMA constitués pour la phase dispersée de canaux de plus petite taille que ceux pour la phase continue. De cette façon, les gouttelettes générées lors de

la première étape ne mouilleraient pas les parois du micromélangeur ce qui faciliterait la formation d'émulsions multiples.



*Figure P.1 - Formation de gouttelettes dans un micromélangeur flow-focusing (débit de phase aqueuse =  $4,8 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , débit de phase organique =  $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , intervalle entre deux images =  $500 \mu\text{s}$ )*



## REFERENC ES BIBLIO G RAPHIQ UES





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Anna, S.L., Bontoux, N. et Stone, H.A. (2003). Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82, 3, 364-366.
- Anne-Archard, D., Marouche, M. et Boisson, H.C. (2006). Hydrodynamics and Metzner-Otto correlation in stirred vessels for yield stress fluids. *Chemical Engineering Journal*, 125, 15-24.
- Arzate-Lopez, A. (1999). Détermination de la viscosité en ligne des sauces de couchage. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal.
- Aubin, J., Fletcher, D.F., Bertrand, J. et Xuereb, C. (2003). Characterization of the mixing quality in micromixers. *Chem. Eng. Technol.*, 26, 12, 1262-1270.
- Baroud, C.N. et Willaime, H. (2004). Multiphase flows in microfluidics. *C. R. Physique*, 5, 547-555.
- Bayer, T., Pysall, D. et Wachsen, O. (2000). Microreaction Technology - *IMRET 3: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology* (Ed:W.Ehrfeld), Springer, Berlin, P165.
- Bayer, T., Jenck, J. et Matlosz, M. (2005). IMPULSE - A new approach to process design. *Chem. Eng. Technol.*, 28, 4, 431-438.
- Behrend, O. et Schubert, H. (2001). Investigation of droplet disruption in emulsions due to ultrasound. Dans *Proc. Int. Congr. Particle Techn. PARTEC*, Nürnberg.
- Behrend, O. (2002). Mechanisches emulgieren mit ultraschall. Thesis, Universität Karlsruhe.
- Béranger, G. et Mazille, H. (2005). Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés. *Techniques de l'ingénieur*. M 1425.
- Brito de la Fuente, E. (1993). Mixing of rheological complex fluids with helical ribbon and helical screw ribbon impellers, Thèse de doctorat, U. Laval, Québec.
- Brochette, P. (1999). Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur*, J2150.
- Carreau, P.J., Chhabra, R.P. et Cheng, J. (1993). Effect of rheological properties on power consumption with helical ribbon agitators. *AIChE Journal*, 39, 9, 1421-1430.
- Chauvel, A., Fournier, G. et Raimbault, C. (2001). Manuel d'évaluation économique des procédés. 2<sup>nd</sup> ed. Paris, France : Editions Technip, 512 p.
- Chen, C.T., Maa, J.R., Yang, Y.M., Chang, C.H. (2001). Drop formation from flat tip nozzles in liquid-liquid system. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 28, 5, 681-692.
- Christopher, G.F. et Anna, S.L. (2007). Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 40, R319-R336.

- Coulson, J.M. et Richardson J.F. (1993). *Chemical Engineering Vol. 1*, Pergamon Press
- Cristini, V. et Tan, Y.C. (2004). Theory and numerical simulation of droplet dynamics in complex flows - a review. *Lab on a Chip*, 4, 257-264.
- Cristobal, G., Arbouet, L., Sarrazin, F., Talaga, D., Bruneel, J.L., Joanicot, M. et Servant, L. (2006). On-line laser Raman spectroscopic probing of droplets engineered in microfluidic devices. *Lab on a chip*, 6, 1140-1146.
- De Chazal, L.E.M. et Ryan, J.T. (1971). Formation of organic drops in water. *AIChE Journal*, 17, 5, 1226-1229.
- De Luca, A., Rocha-Filho, P., Grossiord, J.L., Rabaron, A., Vaution, C. et Seiller, M. (1991). Les émulsions multiples. *International Journal of Cosmetic Science*, 13, 1-21.
- De Menech, M., Garstecki, P., Jousse, F. et Stone, H.A. (2008). Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction. *Journal of Fluid Mechanics*, 595, 141-161.
- Devasenathipathy, S., Santiago, J.G., Wereley, S.T., Meinhart, C.D. et Takehara, K. (2003). Particle imaging techniques for microfabricated fluidic systems. *Experiments in Fluids*, 34, 504-514.
- Doraiswamy, D., Grenville, R.K. et Etchells III, A.W. (1994). Two-score years of the Metzner-Otto correlation. *Ind. Eng. Chem. Res*, 33, 2253-2258.
- Dreyfus, R., Tabeling, P. et Willaime, H. (2003). Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels. *Physical review letters*, 90, 14, 144505.
- Ebadian, M.A. et Dong Z.F. (1998). Forced convection, internal flow in ducts. *Handbook of Heat Transfer*, 3ème édition, Rohsenow, W.M., Harnett, J.P., Cho, Y.I., McGraw Hill.
- Eckstein, A. et Vogelpohl, A. (1998). Drop formation at a two-phase nozzle: part A. *Chem. Eng. Technol.*, 21, 12, 952-954.
- Ehrfeld, W., Hessel, V., Kiesewalter, S., Löwe, H., Richter, T. et Schiewe, J. (2000). Microreaction Technology - IMRET 3: Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology (Ed:W. Ehrfeld), Springer, Berlin, P14.
- Ehrfeld, W., Hessel, V. et Löwe, H. (2000). Microreactors - new technology for modern chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne.
- Ehrfeld, W. et Ehrfeld, U. (2001). Micro fabrication for process intensification. Dans *Microreaction Technology*, M. Matlosz, W. Ehrfeld, J.P. Baselt (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 3-12.
- Einstein, A. (1905). On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular-kinetic theory of heat. Dans: *Investigations of the Theory of the Brownian movement*, Ed. Dover Publications, Inc, New York, 1-18.

- Ficheux, M.F., Bonakdar, L., Leal-Calderon, F. et Bibette, J. (1998). Some stability criteria for double emulsions. *Langmuir*, 14, 2702-2706.
- Frank, X., Funfschilling, D., Midoux, N. et Li, H.Z. (2006). Bubbles in a viscous liquid: Lattice Boltzmann simulation and experimental validation. *J. Fluid Mech.*, 546, 113-122.
- Gao, P., Le Person, S. et Favre-Marinet, M. (2002). Scale effects on hydrodynamics and heat transfer in two-dimensional mini and microchannels. *International Journal of Thermal Sciences*, 41, 1017-1027.
- Garstecki, P., Fuerstman, M.J., Stone, H.A. et Whitesides, G.M. (2006). Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6, 437-446.
- Gavriilidis, A., Angeli, P., Cao, E., Yeong, K.K. et Wan, Y.S.S. (2002). Technology and applications of microengineered reactors. *Trans IChemE*, 80, A, 3-30.
- Gingras, J.P., Fradette, L., Tanguy, P. et Bousquet J. (2007). Inline bitumen emulsification using static mixers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2618-2627.
- Giolando, S.T., Rapaport, R.A., Larson, R.J., Federle, T.W., Masscheleyn, P., Stalmans, M. et Masscheleyn, P. (1995). Environmental fate and effects of deedmac: a new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners. *Chemosphere*, 30, 6, 1067-1083.
- Gobby, D., Angeli, P. et Graviilidis A. (2001). Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers. *J. Micromech. Microeng.*, 11, 126-132.
- Grace, H.P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chem. Eng. Commun.*, 14, 225-277.
- Gray, B.L., Jaeggi, D., Mourlas, N.J., van Drieënhuizen, B.P., Williams, K.R., Maluf N.I. et Kovacs, G.T.A. (1999). Novel interconnection technologies for integrated microfluidic systems. *Sensors and Actuators A*, 77, 57-65.
- Griffin, W.C. (1949). Classification of surface active agents by HLB. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1, 311-326.
- Guillot, P. et Colin, A. (2005). Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction. *Physical Review E*, 72, 066301.
- Guzman, A.M. et Amon, C.H. (1996). Dynamical flow characterization of transitional and chaotic regimes in converging-diverging channels. *J. Fluid. Mech.*, 321, 25-57.
- Hagsäter, S.M., Westergaard, C.H., Bruus, H. et Kutter, J.P. (2008). Investigations on LED illumination for micro-PIV including a novel front-lit configuration. *Experiments in fluids*, 44, 211-219.
- Hamad, F.A., Khan, M.K., Pierscionek, B.K., Bruun, H.H. (2001). Comparison of experimental results and numerical predictions of drop diameter from a single submerged

- nozzle in a liquid-liquid system. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79, 322-328.
- Hardt, S., Schönfeld, F., Weise, F., Hofmann, C. et Ehrfeld, W. (2001). Simulation of droplet formation in micromixers. *Modeling and Simulation of Microsystems*, 223-226.
- Hardt, S., Drese, K.S., Hessel, V. et Schönfeld, F. (2005) Passive micromixers for applications in the microreactor and  $\mu$ TAS fields. *Microfluid Nanofluid*, 1, 108-118.
- Harkins, W.D. et Brown, F.E. (1919). The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops : the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *J. Am. Chem. Soc.*, 41, 499-524.
- Haverkamp, V., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Hessel, V., Löwe, H., Richter, T. et Wille, C. (1999). The potential of micromixers for contacting of disperse liquid phases. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364, 617-624.
- Haynes, L.G., Himmelblau, D.M., Schechter, R.S. (1968). Effect of plate wettability on droplet formation. *I&EC Process Design and Development*, 7, 4, 508-511.
- Hayworth, C.B. et Treybal, R.E. (1950). Drop formation in two-liquid-phase systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 42, 6, 1174-1181.
- Hessel, V. et Löwe, H. (2003) Microchemical engineering: components, plant concepts, user acceptance - Part I. *Chem. Eng. Technol.*, 26, 1, 13-24.
- Hessel, V. et Löwe, H. (2003). Microchemical engineering: components, plant concepts, user acceptance - Part II. *Chem. Eng. Technol.*, 26, 4, 391-408.
- Hessel, V. et Löwe, H. (2003). Microchemical engineering: components, plant concepts, user acceptance - Part III. *Chem. Eng. Technol.*, 26, 5, 531-544.
- Hessel, V., Hardt S., Löwe H. et Schönfeld F. (2003). Laminar mixing in different interdigital micromixers : I. Experimental characterization. *AIChE Journal*, 49, 3, 566-577.
- Hessel, V., Löwe H. et Schönfeld F. (2005). Micromixers - a review on passive and active mixing principles. *Chemical Engineering Science*, 60, 2479-2501.
- Hessel, V., Knobloch, C. et Löwe, H. (2008). Review on patents in microreactor and micro process engineering. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 1-16.
- Hinsmann, P., Frank, J., Svasek, P., Harasek, M. et Lendl, B. (2001). Design, simulation and application of a new micromixing device for time resolved infrared spectroscopy of chemical reactions in solution. *Lab on a Chip*, 1, 16-21.
- Hong, Y. et Wang, F. (2007). Flow rate effect on droplet control in a co-flowing microfluidic device. *Microfluid Nanofluid*, 3, 341-346.

- Hozawa, M., Tsukada, T., Imaishi, N., Fujinawa, K. (1981). Effect of wettability on static drop formation from a hole in horizontal flat plate. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 14, 5, 358-364.
- Hsieh, S.S., Lin, C.Y., Huang, C.F. et Tsai, H.H. (2004). Liquid flow in a micro-channel. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14, 436-445.
- Hu, S. et Kinter, R.C. (1955). The fall of single liquid drops through water. *AIChE Journal*, 1, 42-48.
- Hua, J., Zhang, B. et Lou J. (2007). Numerical simulation of microdroplet formation in coflowing immiscible liquids. *AIChE Journal*, 53, 10, 2534-2548.
- Husny, J. et Cooper-White, J.J. (2006). The effect of elasticity on drop creation in T-shaped microchannels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137, 121-136.
- Jähnisch, K., Hessel, V., Löwe, H. et Baerns, M. (2004). Chemistry in microstructured reactors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 406-446.
- Jensen, K.F. (2001). Microreaction engineering - is small better? *Chemical Engineering Science*, 56, 293-303.
- Jiang, P.X., Fan, M.H., Si, G.S. et Ren, Z.P. (2001). Thermal-hydraulic performance of small scale micro-channel and porous-media heat-exchangers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44, 1039-1051.
- Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. et Kronberg, B. (1998). Dans : *Surfactants and Polymers in aqueous solution*, Ed. John Wiley&Sons, Chapter 1.
- Judy, J., Maynes, D., Webb, B.W. (2002). Characterization of frictional pressure drop for liquid flows through microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, 3477-3489.
- Kagan, S.Z., Kovalev, Y.N. et Zakharychev, A.P. (1973). *Theor. Osn. Chem. Eng. (Moscow)*, 7, 514.
- Karbstein, H. (1994). Untersuchungen zum Herstellen und stabilisieren von öl-in-wasser-emulsionen. Thesis. Universität Karlsruhe.
- Kawai, A., Futami, T., Kiriya, H., Katayama, K. et Nishiawa K. (2002). Dans *Micro Total Analysis Systems 2002*, 1, 368-370, Kluwer Academic Publishers, the Netherlands.
- Kemiha, M., Olmos, E., Fei, W., Poncin, S. et Li, H.Z. (2007). Passage of a gas bubble through a liquid-liquid interface. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 6099-6104.
- Kim, B.J., Liu, Y.Z. et Sung, H.J. (2004). Micro PIV measurement of two-fluid flow with different refraction indices. *Measurement Science and Technology*, 15, 1097-1103.

- Kinoshita, H., Kaneda, S., Fujii, T. et Oshima, M. (2007). Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving droplet using confocal micro-PIV. *Lab on a Chip*, 7, 338-346.
- Krafft, F. et Wiglow, H. (1895). *Ber. Otsch. Chem. Ces.*, 28, 2566.
- Krummradt, H., Kopp, U. et Stoldt, J. (2000). Microreaction Technology - IMRET 3: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology (Ed:W.Ehrfeld), Springer, Berlin, P 181.
- Lee, S.Y., Wereley, S.T., Gui, L., Qu, W. et Mudawar, I. (2002). Microchannel flow measurement using micro particle image velocimetry. *Proceedings of the International Mechanical Engineering Congress and Exposition2002-33682*.
- Lelea, D., Nishio, S. et Takano, K. (2004). The experimental research on microtube heat transfer and fluid flow of distilled water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47, 2817-2830.
- Li, D., Gaydos J. et Neumann, A.W. (1989) The phase rule for systems containing surfaces and lines. 1. Moderate curvature. *Langmuir*, 5, 5, 1133-1140.
- Lima, R., Wada, S., Tsubota K. et Yamaguchi, T. (2006). Confocal micro-PIV measurements of three-dimensional profiles of cell suspension flow in a square microchannel. *Measurement Science and Technology*, 17, 797-808.
- Link, D.R., Anna, S.L., Weitz, D.A. et Stone, H.A. (2004). Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Physical Review Letters*, 92, 5, 054503.
- Löb, P., Pennemann, H., Hessel, V. et Men, Y. (2006). Impact of fluid path geometry and operating parameters on I/I dispersion in interdigital micromixers. *Chemical Engineering Science*, 61, 2959-2967.
- Löb, P., Hessel, V., Hensel, A. et Simoncelli, A. (2007). Micromixer based liquid/liquid-dispersion in the context of consumer good production with focus on surfactant vesicle formation. *Chemistry Today*, 25, 3, 26-29.
- Mae, K., Maki, T., Hasegawa, I., Eto, U., Mizutani, Y. et Honda, N. (2004). Development of a new micromixer based on split/recombination for mass production and its application to soap free emulsifier. *Chemical Engineering Journal*, 101, 31-38.
- Mala, G.M. et Li, D. (1999). Flow characteristics of water in microtubes. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 20, 142-148.
- Meinhart, C.D., Wereley, S.T. et Gray, M.H.B (2000). Volume illumination for two-dimensional particle image velocimetry. *Meas. Sci Technol.*, 11, 809-814.
- Mengeaud, V., Josserand, J. et Girault, H.H. (2002). Mixing processes in a zigzag microchannel : finite element simulations and optical study. *Analytical Chemistry*, 74, 16, 4279-4286.

- Metzner, A.B. et Otto, R.E. (1957). Agitation of non-newtonian fluids. *AIChE Journal*, 3, 1, 3-10.
- Metzner, A.B., Feehs, R.H., Ramos, H.L., Otto, R.E. et Tuthill, J.D. (1961). Agitation of viscous newtonian and non-newtonian fluids. *AIChE Journal*, 7, 1, 3-9.
- Midoux, N. (1993). *Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique*. Lavoisier TEC&DOC, Paris.
- Midoux, N. (2008). Formation de gouttes et de bulles. Communication personnelle.
- Mielnik, M. et Saetran, L.R. (2004). Micro particle image velocimetry – an overview. *Turbulence*, 10, 83-90.
- Mielnik, M., Ekatpure, R., Saetran, L. et Shönfeld, F. (2005). Sinusoidal crossflow microfiltration device - experimental and computational flowfield analysis. *Lab on a chip*, 5, 897-903.
- Nakajima, M. (2001). Novel microchannel system for monodispersed microspheres. *Riken Review*, 36, 21-23.
- Nguyen, N.T. et Wu, Z. (2005). Micromixers - a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15, R1-R16.
- Nguyen, N.T., Wang, C., Wong, T.N., Low, L.N. et Ho, S.S. (2006). A silicon/glass-based microfluidic device for investigation of lagrangian velocity field in microdroplets. *Journal of Physics: Conference Series*, 34, 130-135.
- Nisisako, T., Torii, T. et Higuchi, T. (2002). Droplet formation in a microchannel network. *Lab on a Chip*, 2, 24-26.
- Null, H.R. et Johnson, H.F. (1958). Drop formation in liquid-liquid systems from single nozzles. *AIChE Journal*, 4, 3, 273-281.
- Okushima, S., Nisisako, T., Torii, T. et Higuchi, T. (2004). Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices. *Langmuir*, 20, 9905-9908.
- Owens, D.K. et Wendt R.C. (1969). *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741.
- Panic, S., Loebbecke, S., Tuercke, T., Antes, J. et Boskovic, D. (2004). Experimental approaches to a better understanding of mixing performance of microfluidic devices. *Chemical Engineering Journal*, 101, 409-419.
- Park, H., Pak, J.J., Son S.Y., Lim, G., Song I. (2003). Fabrication of a microchannel integrated with inner sensors and the analysis of its laminar flow characteristics. *Sensors and Actuators A*, 103, 317-329.
- Peng, X.F. et Peterson, G.P. (1996). Convective heat transfer and flow friction for water flow in microchannel structures. *Int. J. Heat. Mass. Transfer.*, 39, 12, 2599-2608.

- Pennemann, H., Hessel, V. et Löwe, H. (2004). Chemical microprocess technology – from laboratory-scale to production. *Chemical Engineering Science*, 59, 4789-4794.
- Pfund, D., Rector, D., Shekarriz, A., Popescu, A. et Welty, J. (2000). Pressure drop measurements in a microchannel. *AIChE Journal*, 46, 8, 1496-1507.
- Poux, M. et Canselier, J.P. (2004). Procédés d'émulsification - Techniques et appareillage. *Techniques de l'ingénieur*. J 2153.
- Rao, E.V.L.N., Kumar, R. et Kuloor, N.R. (1966). Drop formation studies in liquid-liquid systems. *Chemical Engineering Science*, 21, 867-880.
- Renouf, S. (2000). Etude d'un procédé d'émulsification. Suivi rhéologique in situ dans un rhéo-émulseur et formation de gouttes primaires dans un champ d'écoulement. Thèse INPL. France.
- Saber, M. (2009). Conception et caractérisation d'échangeurs-réacteurs à structuration multi-échelle. Thèse INPL, France.
- Salager, J.L., Anton, R., Anderez, J.M. et Aubry, J.M. (2001). Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'ingénieur*. J2157.
- Santiago, J.G., Wereley, S.T., Meinhart, C.D., Beebe, D.J. et Adrian R.J. (1998). A particle image velocimetry system for microfluidics. *Experiments in fluids*, 25, 316-319.
- Sarrazin, F., Loubière, K., Prat, L., Gourdon, C., Bonometti, T. et Magnaudet, J. (2006). Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels. *AIChE Journal*, 52, 12, 4061-4070.
- Scheele, G.F. et Meister, B.J. (1968). Drop formation at low velocities in liquid-liquid systems. *AIChE Journal*, 14, 1, 9-19.
- Schönfeld, F., Hessel, V. et Hofmann C. (2004). An optimised split-and-recombine micro-mixer with uniform 'chaotic' mixing. *Lab on a Chip*, 4, 65-69.
- Schubert, H., Ax, K. et Behrend, O. (2003). Product engineering of dispersed systems. *Trends in Food Science and Technology*, 14, 9-16.
- Schwesinger, N., Frank, T. et Wurmus H. (1996). A modular microfluid system with an integrated micromixer. *J. Micromech. Microeng.*, 6, 99-102.
- Seo, M., Nie, Z., Xu, S., Mok, M., Lewis, P.C., Graham, R. et Kumacheva, E. (2005). Continuous microfluidic reactors for polymer particles. *Langmuir*, 21, 11614-11622.
- Shekhar, S.M. et Jayanti, S. (2003). Mixing of power-law fluids using anchors : Metzner-Otto concept revisited. *AIChE Journal*, 49, 1, 30-40.



- Shinoda, K. et Saito, H. (1969). The stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: the emulsification by PIT-method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30, 258-263.
- Shinohara, K., Sugii, Y., Aota, A., Hibara, A., Tokeshi, M., Kitamori, T. et Okamoto, K. (2004). High-speed micro-PIV measurements of transient flow in microfluidic devices. *Measurement Science and Technology*, 15, 1965-1970.
- Song, H., Tice, J.D. et Ismagilov, R.F. (2003). A microfluidic system for controlling reaction networks in time. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 7, 768-772.
- Stang, M. (1998). Zerkleinern und stabilisieren von tropfen beim mechanischen emulgieren. Thesis. Universität Karlsruhe.
- Sugiura, S., Nakajima, M., Iwamoto, S. et Seki, M. (2001). *Langmuir*, 17, 5562-5566.
- Sugiura, S., Nakajima, M., Yamamoto, K., Iwamoto, S., Oda, T., Satake, M. et Seki, M. (2004). Preparation characteristics of water-in-oil-in-water multiple emulsions using microchannel emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 221-228.
- Sutherland, W. (1905). A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *Philosophical Magazine*, S. 6, 9, 781-785.
- Tabeling, P. (2003). *Introduction à la microfluidique*. Ed:Belin. P 254.
- Tan, Y.C, Fisher, J.S., Lee, A.I., Cristini, V. et Lee, A.P. (2004). Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting. *Lab on a chip*, 4, 292-298.
- Tan, Y.C., Cristini, V. et Lee, A.P. (2006). Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device. *Sensors and Actuators B*, 114, 1, 350-356.
- Thorsen, T., Roberts, R.W., Arnold, F.H. et Quake, S.R. (2001). Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical review letters*, 86, 18, 4163-4166.
- Tice, J.D., Lyon, A.D. et Ismagilov R.F. (2004). Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Analytica Chimica Acta*, 507, 73-77.
- Trambouze, P., Van Landeghem, H. et Wauquier, J.P. (1984). *Les réacteurs chimiques*. Paris, France. Ed : Technip, P. 651.
- Umbanhowar, P.B., Prasad, V. et Weitz, D.A. (2000). Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream. *Langmuir*, 16, 347-351.
- Utada, A.S., Lorenceau, E., Link, D.R., Kaplan, P.D., Stone, H.A. et Weitz, D.A. (2005). Monodispersed double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 308, 537-541.
- Van der Graaf, S., Schroën, C.G.P.H. et Boom, R.M. (2005). Preparation of double emulsions by membrane emulsification - a review. *Journal of Membrane Science*, 251, 7-15.

- Veenstra, T.T., Lammerink, T.S.J., Elwenspoek, M.C. et Van der Berg A. (1999). Characterization method for a new diffusion mixer applicable in micro flow injection analysis systems. *J. Micromech. Microeng.*, 9, 199-202.
- Veser, G. (2001). Experimental and theoretical investigation of H<sub>2</sub> oxidation in a high-temperature catalytic microreactor. *Chemical Engineering Science*, 56, 1265-1273.
- Voldman, J., Gray, M.L. et Schmidt, M.A. (2000). An integrated liquid mixer/valve. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9, 295-302.
- Walker, G. M., Ozers, M. S. et Beebe, D. J. (2004). Cell infection within a microfluidic device using virus gradients. *Sensors and Actuators B*, 98, 347-355.
- Walstra, P. (1993). Principles of emulsion formation. *Chemical Engineering Science*, 48, 333-349.
- Wereley, S.T., Gui, L. et Meinhart, C.D. (2002). Advanced algorithms for microscale particle image velocimetry. *AIAA journal*, 40, 6, 1047-1055.
- Winsor, P. (1954). *Solvent properties of amphiphilic compounds*. Ed. Butterworths. Londres. P. 158.
- Wong, S.H., Ward, M.C.L. et Wharton, C.W. (2004). Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer. *Sensors and Actuators B*, 100, 359-379.
- Wu, Z., Nguyen, N.T. et Huang, X.Y. (2004). Non-linear diffusive mixing in microchannels : theory and experiments. *J. Micromech. Microeng.*, 14, 604-611.
- Xu, J.H., Li, S.W., Tan, J., Wang, Y.J. et Luo, G.S. (2006). Controllable preparation of monodisperse O/W and W/O emulsions in the same microfluidic device. *Langmuir*, 22, 19, 7943-7946.
- Xu, J.H., Li, S.W., Tan, J., Wang, Y.J. et Luo, G.S. (2006). Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device. *AIChE Journal*, 52, 9, 3005-3010.
- Xu, J.H., Luo, G.S., Li, S.W. et Chen, G.G. (2006). Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties. *Lab on a Chip*, 6, 131-136.
- Xu, Q. et Nakajima, M. (2004). The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device. *Applied Physics Letters*, 85, 17, 3726-3728.
- Yi, G.R., Thorsen, T., Manoharan, V.N., Hwang, M.J., Jeon, S-J., Pine, D.J., Quake, S.R. et Yang, S.M. (2003). Generation of uniform colloidal assemblies in soft microfluidic devices. *Adv. Mater.*, 15, 15, 1300-1304.
- Yi, M. et Bau, H.H. (2003). The kinematics of bend-induced mixing in micro-conduits. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 24, 645-656.

Zhang, X. (1999). Dynamics of drop formation in viscous flows. *Chemical Engineering Science*, 54, 1759-1774.

Zhao, Y., Chen, G. et Yuan, Q. (2006). Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel. *AIChE Journal*, 52, 12, 4052-4060.



# ANNEXES



## ANNEXE I

### CALCUL DU COEFFICIENT DE VARIANCE (C.V.)

Le Malvern Mastersizer n'indique pas directement la distribution de taille de particules, mais leur fraction volumique dans différentes classes de taille  $[D_{i-1}, D_i]$  :

$$\Delta M(\bar{D}_i) = \frac{\Delta M_i}{M_0}$$

Avec  $\bar{D}_i = \frac{D_{i-1} + D_i}{2}$ ,  $\Delta M_i$  la masse des particules de taille comprise dans la classe  $[D_{i-1}, D_i]$

et  $M_0$  la masse totale.

Un léger traitement mathématique, décrit ci-dessous, est nécessaire pour atteindre la distribution de taille des particules en masse  $g(D)$  qui est donnée par la relation :

$$g(D) = \frac{1}{M_0} \times \frac{dM}{dD}$$

A partir des fractions massiques des particules dans les différentes classes  $[D_{i-1}, D_i]$  fournies par le granulomètre laser, il est alors possible d'obtenir la distribution de taille en masse de façon discrète en faisant l'approximation :

$$g(\bar{D}_i) \approx \frac{\Delta M_i}{M_0} \frac{1}{\Delta D_i} \text{ avec } \Delta D_i = D_i - D_{i-1}$$

A partir de la distribution en masse  $g(D)$ , on peut également obtenir la taille moyenne en masse  $D_{43}$ , définie comme suit :

$$D_{43} = \int_0^{\infty} D g(D) dD$$

Et que l'on peut estimer par la somme :

$$D_{43} \approx \sum_i \bar{D}_i \times g(\bar{D}_i) \times \Delta D_i$$

De même, la variance en masse  $\sigma_m^2$ , qui traduit la dispersion de la population de particules autour de la taille moyenne  $D_{43}$ , peut être déduite de la distribution en masse  $g(D)$  par :

$$\sigma_m^2 = \int_0^{\infty} (D - D_{43})^2 g(D) dD \approx \sum_i (\bar{D}_i - D_{43})^2 g(\bar{D}_i) \Delta D_i$$

Dès lors, le coefficient de variance C.V., couramment utilisé pour caractériser la largeur de la distribution et défini comme le rapport de  $\sigma_m$  sur  $D_{43}$ , pourra être calculé :

$$\text{C.V.} = \frac{\sigma_m}{D_{43}}$$

## ANNEXE II

### COMPARAISON DES MODELES EXISTANTS

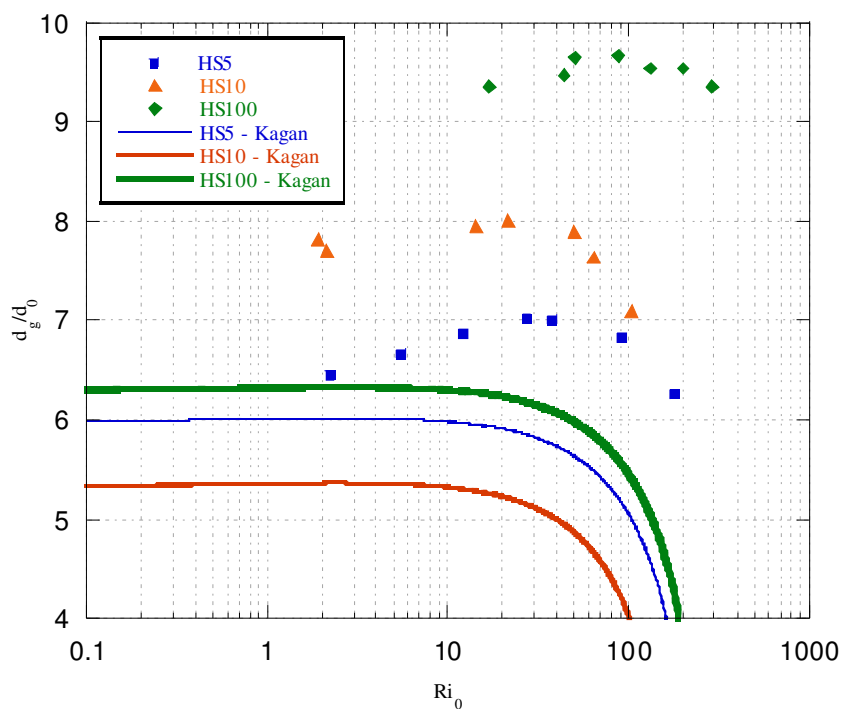


Figure A.1 – Comparaison des tailles adimensionnelles obtenues expérimentalement et par le modèle de Kagan et al. (1973) - (Phase continue : eau sans SDS, buse : laiton - 1 mm)

Les écarts obtenus entre les valeurs expérimentales et prédites par la corrélation de Kagan *et al.* (1973) sont de manière générale de l'ordre de 15% avec un écart maximum de 60% (obtenu dans le cas de l'huile de silicone HS100, avec une buse de 1 mm et en absence de tensioactif).



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Patrick TABELING, Directeur de Recherche, ESPCI, Paris**

**Monsieur Pascal GUIRAUD, Professeur, INSA, Toulouse**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame Hélène DEBAS**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Emulsification en systèmes microstructurés"**

en vue de l'obtention du titre de :

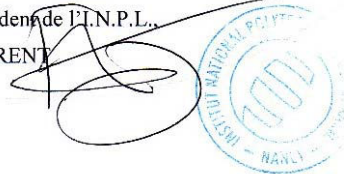
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 30 octobre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

## **Emulsification en systèmes microstructurés**

Cette thèse, intitulée « Emulsification en systèmes microstructurés », s'inscrit au sein de la tâche « Emulsification contrôlée » du projet européen IMPULSE.

Deux micromélangeurs en acier inoxydable, un V-type et un Caterpillar, ont été testés en utilisant un pilote d'émulsification continue. Ces dispositifs conçus en acier inoxydable et fonctionnant comme des boîtes noires, des micromélangeurs transparents ont ensuite été utilisés afin de comprendre leurs mécanismes d'émulsification.

Les paramètres-clés intervenant dans la formation de gouttes à un orifice à l'échelle macroscopique ont dans un premier temps été identifiés. A l'échelle microscopique, la formation des gouttelettes dans le micromélangeur V-type est issue de la mise en contact des jets des phases aqueuse et organique formés à la sortie de ce dispositif et d'un phénomène élongationnel avec des instabilités interfaciales. Dans le cas du Caterpillar, la taille des gouttelettes dépend de la géométrie interne des éléments en série de ce micromélangeur. La formation des gouttelettes est issue d'un phénomène de cisaillement au niveau de la jonction en Y. La réduction de la taille de ces gouttelettes est ensuite due à leur passage dans les éléments de mélange. L'utilisation de micromélangeurs transparents a, quant à elle, permis de caractériser davantage ces deux micromélangeurs par micro-PIV et caméra rapide.

Enfin, une dépendance du diamètre des gouttelettes par rapport à l'énergie dissipée est constatée pour le Caterpillar mais pas pour le V-type. L'énergie dissipée dans ces deux micromélangeurs semble être moindre et les émulsions formées de meilleure qualité par rapport aux procédés classiques d'émulsification.

Mots-clés : Gouttelette, émulsion, micromélangeur, formation, microPIV, efficacité énergétique

---

## **Emulsification in micromixers**

This thesis, entitled “Emulsification in micromixers” was carried out within the framework of the Task “Controlled Emulsification” of the European IMPULSE project. Two micromixers in stainless steel, the V-type and the Caterpillar, were tested in an experimental setup. These microdevices working as black boxes, transparent micromixers were used after to gain insight into the fundamental mechanisms for emulsification.

Firstly, the key parameters enabling the drop formation at macroscopic scale were identified. At microscopic scale, the droplet formation in the V-type micromixer results from the contact of aqueous and organic phases jets at the outlet of the microdevice and from elongational phenomena with interfacial instabilities. In the case of the Caterpillar, the droplets size depends on the internal geometry of the microdevice. The droplet formation can be mainly attributed to the shearing phenomena at the Y-junction. The decrease of the droplets' size is then due to their passage through the mixing elements in series in the outlet channel. Moreover, the use of transparent micromixers allows to characterize these two micromixers by the micro-PIV and high speed camera.

A straightforward relationship between the energy dissipation and the size of droplets was established for the Caterpillar, but not for the V-type. Moreover, the energy dissipation within these two micromixers is lower and the emulsions obtained having a more satisfactory quality than in the case of the classical emulsification processes.

Key words: Droplet, emulsion, micromixer, formation, microPIV, energetic efficiency