

THÈSE

présentée à

l'université Bordeaux I

École doctorale des sciences chimiques

par Laure DAUBERSIES

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : physico-chimie de la matière condensée

Séchage de fluides complexes en géométrie confinée

Soutenue le 28 septembre 2012

Après avis de :

M. Christophe CHASSENIEUX

M. Laurent LIMAT

Devant la commission d'examen formée de :

M. Laurent LIMAT

M. Christophe CHASSENIEUX

M. Denis BENDEJACQ

M. Jean-Baptiste SALMON

M. Jacques LENG

M. Fernando LÉAL-CALDÉRON

Membre invité :

M. Frédéric DOUMENC

Remerciements

En premier lieu je tiens à remercier Patrick Maestro, directeur du laboratoire du futur, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire qui m'a permis tout au long de ces trois ans d'effectuer ce travail dans des conditions optimales.

Je remercie également Christophe Chassenieux et Laurent Limat pour avoir accepté de rapporter ce travail avec rigueur et bienveillance. Par ce même biais je remercie également Fernando Léal-Caldéron, Denis Bendejacq et Frédéric Doumenc pour avoir constitué mon jury de thèse ainsi que pour les intéressantes discussions que nous avons eues en ce jour.

Je tiens maintenant à remercier mes deux encadrants sans qui cette aventure n'aurait pas vu le jour, Jean-Baptiste Salmon et Jacques Leng. Merci à vous deux de m'avoir fait confiance. J'ai appris énormément à vos côtés, scientifiquement, professionnellement et humainement. Jean-Baptiste, tu as été celui que j'ai vu quasiment quotidiennement pendant ces trois années. Merci à toi d'avoir fait preuve d'autant de patience et de pédagogie pour m'avoir aidé à enrayer ma peur de Matlab et des équations. Merci pour m'avoir aidé à pousser ce travail jusqu'aux moindres détails afin de construire une jolie histoire autour d'une goutte qui s'évapore. Jacques, merci pour toutes les discussions que nous avons eues. Merci pour le recul dont tu as fait preuve tout au long de ce travail. Merci surtout pour m'avoir autant aidé à combattre ma peur de présenter en public. Pour conclure car il y aurait tant à dire, merci à vous deux pour m'avoir tant aidé, chacun à sa façon, et pour vos grandes qualités humaines. Cela a été un plaisir de travailler avec vous et je n'oublierai jamais ces trois années si enrichissantes. Je garderai notamment en mémoire pendant longtemps mes séjours au synchrotron, et mes nombreux voyages pour présenter mes travaux. Merci à vous pour la scientifique et la personne que je suis devenue.

Mes remerciements vont maintenant vers les personnes avec lesquelles j'ai collaboré pendant ces trois années. Merci à Béatrice Guerrier, Frédéric Doumenc, chercheurs au FAST à Orsay, ainsi qu'à Bertrand Selva, post-doc au LOF pour tous les échanges que nous avons eus au sujet du parcours étonnant des colloïdes dans ma goutte confinée. Merci à vous pour m'avoir aidé à élucider ce « mystère ». Je remercie aussi chaleureusement Aurore Merlin qui m'a aidée à mes débuts à percer les mystères de la microfabrication. Merci pour toutes nos discussions, quelles qu'en soient leurs natures. Merci d'avoir gardé contact et de m'avoir accompagnée pendant ces trois années. Je n'oublie pas mes collègues du synchrotron, Julie et Antonio. Julie, on travaille côte à côte depuis mon stage, bonne chance pour ta rédaction et pour la suite, et je vous souhaite à toi et ta nouvelle famille beaucoup de bonheur. Antonio, merci pour ta folie et ces discussions déconcertantes qu'on

a pu avoir ! Arrivederci et bonne chance pour ta dernière année de thèse.

Je remercie maintenant les étudiants que j'ai encadrés pendant ces trois années : Émilie, Charlène, Karine, Nathalie, Julie, Lolita, Martin et Lucile. Merci à vous pour le travail que vous avez réalisé, que ce soit au travers des petites gouttes qui sèchent ou sur les microévaporateurs. Une partie des résultats de ces projets tutorés est dans ce manuscrit et je vous en remercie.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des personnes qui travaille ou a travaillé au LOF pendant mon séjour ici. Tout d'abord la famille du laboratoire procédé, mon ancien maître de stage Pierre qui m'a initié au monde de la physico-chimie, Flavie pour sa gentillesse, ses conseils et son soutien, Cindy pour toutes nos discussions, Samuel pour les moments de rigolades et sa force pour déserrer les boulons et enfin Julien pour m'avoir aidée à monter et démonter une pompe pendant 6 mois !

Je remercie également Philippe et Cyril pour m'avoir ouvert les portes de leurs cavernes d'Ali baba quand il s'agissait de trouver tout et n'importe quoi !

Merci également aux anciens membres de mon open space : Jordy (jojo l'asticot, jojo jocolat . . .) pour toutes tes blagues mêmes si elles sont très mauvaises!!!! Roman, Herr Koetitz pour tes discussions enflammées, Bernard pour tes remarques drôles et acides qui m'ont bien fait rire et Matthieu pour avoir été aussi pointilleux, exigeant et autant à l'écoute. Tu as été un super colloc' d'open space et même si tu m'en as fait baver, je t'apprécie pour ça d'autant plus !

Je remercie également tous les thésards et post-doc qui ont croisé ma route : de la première « promo » constituée d'Inès, Christophe, Aurore et Cindy en passant par Nicolas et Oriane, à ceux qui sont toujours « la tête dans le guidon » : Julien, Antonio, Julie, Marta, Virginie, Hongyu, David, Kévin, . . . Bon courage à vous!!!! Je tiens à remercier plus précisément ceux qui ont partagé les bureaux de rédaction pendant la même période que la mienne : Linguo, merci pour ta gentillesse, je te souhaite à toi et Lina beaucoup de bonheur sous le soleil toulousain. Vincent, monsieur confocal, merci pour nos discussions aux sujets des petits colloïdes mais également celles plus personnelles!!! Merci aussi pour cette soirée épique à manger des saints-jacques fries sous une tempête de neige à Boston et qui s'est terminée par des roulades dans la neige pour un court métrage avec quelques dommages collatéraux ! J'attends toujours mon oscar et j'attends également le remake à Santa-Barbara Baby ! Bonne chance à toi et j'espère à bientôt ! Amandine, ma colloc' pendant cette dernière année. Quelle jolie rencontre. Merci à toi pour nos pauses twix, sushi, thé, wasa, . . . Et félicitation pour la bataille finale avec le dragon, je te souhaite beaucoup de bonheur dans ta vie, bonne continuation sur EOR et une magnifique soutenance (mais c'est une évidence). Merci pour avoir été une véritable amie, ce travail n'aurait pas été le même sans toi. Merci ! Et n'oublie jamais, que ferait un papillon dans cette situation ?

Merci également à Patrick, Mikel et Annie pour m'avoir ouvert leurs carnets d'adresses lorsque j'étais en recherche d'emplois.

Enfin je souhaite remercier Thomas et Simon pour toutes vos blagues, mêmes celles de mauvais goût ! Vous êtes l'instant bonne humeur du matin et pour ça je remercie du fond du cœur. Fanny et Chloé, les girls du LOF pour nos sorties thé et shopping ainsi que vos conseils bienveillants. Adeline, pour toutes les fois où nous avons « pris l'air ». Céline, le

dragono, pour les cours de cuisine, ta bonne humeur et ton écoute qui n'a pas de prix. Merci pour m'avoir tant aidée à bosser mes entretiens. Oriane, petit pinsou, merci pour m'avoir libéré des NaN sur Matlab et pour ton amitié. Je ne doute pas que l'année 2013 rimera avec le poste de maître de conf de tes rêves! Guillaume, pour tes fausses remarques acerbes et les multiples points Barcelone! Merci mille fois pour ta précieuse aide sur mes présentations orales et pour tout le reste que je n'écrirai pas. Kevin et David, ou plutôt Képine et Lalanou, les voisins, ce duo infernal qui m'a nourrie de pizza et de confits de canard! Merci pour votre gentillesse, votre présence sans faille et pour avoir été de si bons amis depuis moult années. J'en oublie, comme Mariam la rapide, Sabine, Minipousse et son énergie, Tiphaine, la bande EOR pour les bières au central et leur moqueries, Hugues, les filles sexy de l'accueil, et la dame aux orchidées, Martine, dont je n'oublierai jamais ce sourire radieux et si communicatif. Bref toutes ces personnes font qu'il est agréable de venir travailler au LOF et qu'il est surtout difficile d'en partir. Merci à vous tous!

Enfin, même si cette année j'ai dû quelque peu les délaissier, je remercie mes amis : la fine équipe de l'A7, la Coc dite présidente, la Mom normal tsé, la Jij ça va c'est moi, Tristanus, Angie, Mag, Gino, Chacal, Tomas, Sandrine, Romain, Flezinours, Charbel, Xavier, Mathieu. Merci à vous pour ces week-end peu reposants qu'on peut passer ensemble. Une pensée spéciale aux copines thésardes la belle lol, bon courage dans la méthanisation, la belle lul, madame batterie, et la belle clim qui finira par réussir à monter son parc d'attraction pour les cellules! Bon courage les filles! Une belle bande de collègues qui a tellement évolué depuis les midis à jouer à la coinche et les soirées ENSIACET!!! Je suis très fière de vous avoir pour amis.

Merci également à Hugo, Charles, Anne-Laure, Stéphanie, Cracks. Merci à la grande famille d'Arrosa qui réussi mieux que quiconque à nous faire oublier tous nos tracas.

Je tiens pour finir à remercier ma famille, merci pour votre soutien. Merci à la belle famille, Agnès, Benat, Xan, Antton et la belle Yvonne. Milesker! Merci à mes oncles, tantes, cousins et cousines pour votre soutien. Merci à mes grands-parents et plus spécialement à Pierre et Yvette. Merci à vous pour tous nos goûters, les quiches et nos repas à Flunch. Merci à Papi de s'être toujours intéressé aux aventures de la petite goutte! Merci à mes parents d'avoir respecté mes choix et pour les week-end reposants passés dans le cocon familial. Merci pour toutes ces années et pour avoir fait de moi ce que je suis. Enfin merci à Marion, le coch', pour ta présence quotidienne sur mon canapé ces six derniers mois. Merci d'avoir bravé tes habitudes pour me faire à manger!!!! Je te remercie infiniment pour tout et n'importe quoi. Surtout n'importe quoi.

Xabi, milesker azken sei urte hauetan nere zutabea izaiteagatik. Milesker emaiten didazun sustengu paregabearendako, irri eta txiste guzi horiendako eta egunero emaiten didazun maitasun guziarendako. Garai gogorretan ere nere ondoan izan ziren pertsona zira. Zorion ainitz desiratzen digut eta, nahiz eta ez dakidan geroa irakurtzen edo ikusten, segur niz gauza eder bat gordetzen digula. Milesker zuri orain erran dudan guziarentzat bai eta erran nahi duenarentzat. Maite zaitut.

Merci à vous tous pour cette intense aventure qui a compté des périodes difficiles mais surtout des bons moments. Ce travail au-delà de la dimension scientifique compte à chaque ligne la participation de l'un d'entre vous. Merci pour ce joli travail d'équipe. Maintenant

me voilà partie vers une nouvelle aventure qui le vaut bien. Et comme dirait l'autre, pour des nouveaux faisceaux, pour des nouveaux soleils, pour des nouveaux rayons, pour des nouveaux soleils,

aqui para nosotros,

TOSTAKI

Table des matières

Introduction	1
1 Évaporation de fluides complexes dans des géométries confinées	3
1.1 L'évaporation et ses multiples applications	5
1.2 L'évaporation d'une goutte sur un substrat	6
1.2.1 L'effet tâche de café	7
1.2.2 L'effet Marangoni	9
1.2.3 Un outil pour la mise en forme contrôlée de matériaux ou l'acquisition de données ?	10
1.3 « Confiner pour mieux sécher »	12
1.3.1 Évaporation dans un capillaire	12
1.3.2 Évaporation entre deux plaques	13
1.3.3 Évaporation d'une goutte confinée entre deux plaques	14
1.3.4 Évaporation dans des dispositifs microfluidiques	15
1.4 Problématiques de la thèse	16
2 Modélisation de l'évaporation de gouttes confinées : du liquide pur à la solution	19
2.1 Le séchage d'une goutte confinée : description et modèle général	20
2.1.1 Dispositif et motivations	20
2.1.2 Évaporation d'une goutte de solvant pur	22
2.1.3 Séchage d'une goutte de mélange	29
2.1.4 Modèle général adimensionné	32
2.2 Résolutions numériques	33
2.2.1 Méthode de résolution numérique	33
2.2.2 Solutions ou dispersions diluées	34
2.2.3 Solution moléculaire : le mélange eau/glycérol	37
2.3 Conclusion	41
3 Séchage de solutions dans des gouttes confinées : observations globales sur une solution moléculaire et un copolymère tribloc	43
3.1 Dispositif expérimental et technique d'analyse	44
3.1.1 Dispositif expérimental	44

3.1.2	Analyse d'images	46
3.2	Étude d'une solution moléculaire	48
3.2.1	Cinétique de séchage	49
3.2.2	Homogénéité dans la goutte et mesure de la concentration	53
3.2.3	Activité de la solution	54
3.2.4	Validation de la méthode avec les résolutions numériques	55
3.3	Étude d'un copolymère tribloc, le Pluronic P104	57
3.3.1	Système chimique	57
3.3.2	Enjeu de la méthode, viscosité du P104	58
3.3.3	Observation de la séquence de phase	60
3.3.4	Cinétique de séchage	61
3.3.5	Profil de concentration et diagramme de phase	63
3.4	Détermination du coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz	65
3.5	Conclusion	66
4	Séchage de solutions dans des gouttes confinées : observations locales sur un copolymère	69
4.1	Une goutte au repos ?	70
4.1.1	Dispositif expérimental et premières observations	71
4.1.2	Recirculations des colloïdes	72
4.1.3	Relations décrivant les écoulements en jeu	75
4.1.4	La goutte est-elle au repos ? Influence de la gravité sur le système	76
4.2	Mesures locales de concentration par spectroscopie Raman	78
4.2.1	Principe, dispositif expérimental et méthode engagée	78
4.2.2	Analyse du signal	85
4.3	Vers l'acquisition de données physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques	87
4.3.1	Détermination des champs de concentration, diagramme de phase	88
4.3.2	Activité de la solution	90
4.3.3	Coefficient de diffusion mutuel de la solution	92
4.3.4	Modélisation inverse des expériences	94
4.4	Conclusion	95
5	La microévaporation, un autre outil d'acquisition de données physico-chimiques	97
5.1	Généralités sur le microévaporateur	98
5.1.1	Comment fabriquer un microévaporateur ?	99
5.1.2	Fonctionnement d'un microévaporateur	101
5.1.3	Calibration du microévaporateur	110
5.2	Application au binaire eau/P104	112
5.2.1	Description de la séquence de phases	112
5.2.2	Croissance de la phase dense	115
5.2.3	Étude d'un gradient de concentration stationnaire	124

5.2.4	Mesure de la concentration	127
5.2.5	Détermination du coefficient de diffusion mutuel	131
5.3	Conclusion et perspectives : vers l'identification des phases	132
Conclusions et perspectives : vers l'acquisition haut débit de données physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques		135

Introduction

Les fluides complexes nous entourent dans la vie de tous les jours. Un savant mélange de différents composés est nécessaire pour que les shampoings, dentifrices ou encore mayonnaises aient les propriétés désirées. De même, un ajustement de la concentration en gélatine permet de créer un gel avec la texture désirée. Un mélange contrôlé d'une phase huileuse et d'une phase aqueuse permettra de créer des produits cosmétiques avec les propriétés rhéologiques désirées : il s'étalera parfaitement sur la peau sans pour autant couler comme un liquide. Ces exemples issus de la vie quotidienne mettent en évidence que la compréhension des propriétés de ces fluides est un réel défi dans le milieu industriel comme dans le milieu académique.

Dans ce travail de thèse, nous avons développé deux méthodologies permettant d'acquérir rapidement et facilement des propriétés physico-chimiques, cinétiques et thermodynamiques de fluides complexes. Nous nous sommes focalisés sur le rôle de la concentration sur ces propriétés. Ces deux méthodes sont basées sur la concentration en continu d'une solution aqueuse par évaporation contrôlée du solvant.

Cette technique pour concentrer des milieux est utilisée depuis plusieurs siècles par les paludiers pour récolter le sel. En effet, l'évaporation du solvant d'une solution permet de concentrer « naturellement » des solutés, c'est-à-dire sans intervention extérieure, en traversant tout le diagramme de phase de la solution.

Depuis une vingtaine d'années de nombreux travaux sur l'évaporation de gouttes de solution ont été menés en vue de comprendre et de contrôler le séchage des encres dans le monde de l'imprimerie, le séchage d'aérosols ou encore la cristallisation de protéines dans des gouttes. Dans le cas d'une goutte posée sur une surface, de nombreux écoulements sont en compétition et compliquent la compréhension et la modélisation. Ces points sont abordés dans le chapitre 1. Pour gagner en simplicité face à ce problème en trois dimensions, il est possible de confiner le fluide étudié typiquement à des échelles de 10 à 200 μm . Nous avons utilisé deux techniques de confinement : une goutte confinée entre deux plaques ($h \approx 150 \mu\text{m}$) et un microévaporateur ($h \approx 50 \mu\text{m}$). La goutte confinée entre deux plaques est un dispositif simple à mettre en œuvre permettant de mesurer des diagrammes de phase, l'activité d'une solution ou encore son coefficient de diffusion mutuel. Le microévaporateur est un outil microfluidique, plus difficile à mettre en œuvre puisqu'il nécessite des étapes de microfabrication, mais qui permet de travailler avec un gradient de concentration stationnaire établi à partir de quelques microgrammes de solutés. Ces deux outils sont décrits plus en détails dans les chapitres 2 et 5.

La première géométrie utilisée, décrite dans le chapitre 2, confine *une goutte de solution entre deux plaques*. Ceci permet de restreindre l'évaporation d'une goutte à un problème à deux dimensions et nous verrons alors que les phénomènes de transport sont plus facilement quantifiables. L'évaporation du solvant se fait par transport diffusif du solvant du bord de la goutte vers le bord de la cellule. Nous commençons par présenter dans le chapitre 2 le modèle que nous avons écrit pour décrire l'évaporation d'une goutte de solution. Ce modèle permet d'établir deux équations : la première décrit l'évolution du volume de la goutte au cours du temps et la seconde les gradients de concentration qui se développent lors de l'évaporation.

Dans le chapitre 3 nous détaillons les observations faites sur le séchage d'une goutte entre deux plaques au microscope. Cette simple observation associée au modèle écrit permet de déterminer pour des fluides dont les champs de concentration dans la goutte sont considérés homogènes lors de l'évaporation, l'activité de la solution en fonction de la concentration. Nous présenterons aussi comment il est possible de décrire des diagrammes de phases à partir de cette méthode.

Dans le cas général, une mesure locale des champs de concentration est nécessaire. Pour cela, après une étude des écoulements présents dans la goutte, nous décrivons une méthode qui couple notre outil à la spectroscopie Raman dans le chapitre 4. Pour tout fluide possédant un signal Raman, cette méthode permet de construire un diagramme de phase quantitatif, de mesurer l'activité et le coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration. Il s'agit de valeurs difficiles à obtenir habituellement et très demandées dans le monde du génie des procédés.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la seconde géométrie utilisée, un outil microfluidique appelé *le microévaporateur*. La microfluidique, en plein essor depuis une dizaine d'années permet d'étudier des fluides à partir de quelques microlitres de solution. L'outil que nous utilisons est constitué d'un canal rempli de solution surmonté d'une membrane pour permettre la perméation du solvant. Cet outil fonctionne sur le même principe que la respiration des plantes par exemple. L'avantage majeur du microévaporateur est qu'il permet d'établir un gradient de concentration stationnaire à partir de quelques microgrammes de soluté. Cela permet alors d'utiliser, sur un même échantillon, une multitude d'outils comme la microscopie confocale, la spectroscopie confocale Raman ou encore la diffusion des rayons X aux petits angles. Dans ce dernier chapitre, nous étudions donc notre système chimique dans ce microsystème à l'aide des outils d'analyse précédemment cités.

Chapitre 1

Évaporation de fluides complexes dans des géométries confinées

Résumé

L'évaporation du solvant de fluides complexes est utilisée dans des domaines variés tels que la peinture, les encres, la biologie, ... Dans cette thèse, nous utilisons l'évaporation pour concentrer des fluides complexes afin de développer des méthodes pour déterminer facilement de multiples propriétés du fluide : physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques. Tout au long de ce manuscrit, nous travaillons autour de deux outils : une goutte confinée entre deux plaques et un outil microfluidique, *le microévaporateur*. Ces deux outils permettent de travailler avec des liquides confinés qui se concentrent grâce à l'évaporation contrôlée du solvant. Pour justifier ce choix, nous expliquons dans un premier temps la raison pour laquelle l'étude du séchage d'une goutte sur un substrat permet difficilement d'obtenir des données quantitatives (problème complexe, paramètres difficiles à contrôler). Pour remédier à ce problème à trois dimensions, les fluides sont confinés, typiquement à des échelles de 10 à 100 μm . Les avantages du confinement sont multiples : nous pouvons citer en particulier une meilleure visualisation des événements et simplification des phénomènes. Enfin, nous concluons sur le choix des deux outils choisis.

L'objectif de ce travail est de déterminer des propriétés de fluides complexes grâce à deux outils basés sur le même principe, l'évaporation du solvant de la solution. L'évaporation du solvant est un moyen de concentrer des solutions « naturellement » sans action extérieure. Depuis des siècles les paludiers utilisent cette technique pour récolter le sel des marais salants. La photographie 1.1 montre la multitude de bassins très peu profonds contenant de l'eau de mer. Sous l'action du vent et du soleil, le sel présent dans les bassins se concentre et cristallise.



FIGURE 1.1 – Photographies de marais salants à l'île de Ré.

Cet exemple met en évidence que l'évaporation permet de traverser tout le diagramme de phase, de la solution diluée aux cristaux formés. De la même façon, le séchage d'une solution de copolymère tribloc permet de traverser le diagramme de phase à une température donnée. Les copolymères à bloc sont présents dans de nombreux domaines : la biologie, le textile, . . . Le taux d'évaporation est étroitement lié à l'activité de la solution. En effet, la force motrice de l'évaporation est la différence de potentiel chimique entre la solution et l'extérieur. En se concentrant, le potentiel chimique et donc l'activité de la solution changent. Quantifier l'évaporation de façon contrôlée peut alors permettre de mesurer l'activité de la solution en fonction de la concentration, donnée très importante en génie des procédés. Par ailleurs, lorsque les solutés se concentrent, des gradients de concentration se développent, liés aux propriétés cinétiques du fluide comme le coefficient de diffusion mutuel de la solution.

L'évaporation du solvant d'une solution peut donc permettre de déterminer le diagramme de phase d'un système et de mesurer l'activité et le coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration. Dans ce chapitre, nous décrivons dans une première section les diverses possibilités qu'offre l'évaporation du solvant d'une solution ou d'une dispersion, comme par exemple la mise en forme de matériaux. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux auteurs se sont intéressés au séchage d'une goutte sur un substrat. Dans la deuxième section, nous détaillerons comment sèche une goutte sur un substrat et les difficultés que les auteurs retrouvent pour contrôler ces expériences. Ces difficultés de contrôle de l'évaporation nous amènent alors à confiner le fluide étudié. La troisième section

énumère certains moyens pour contrôler l'évaporation de solution grâce au confinement. Les confinements que nous avons étudiés varient de 10 à 100 μm . Les géométries utilisées tout au long de ce manuscrit sont détaillées à la fin de ce chapitre.

1.1 L'évaporation et ses multiples applications

Extraire le solvant d'une solution ou d'une dispersion permet de concentrer les solutés présents. Diverses méthodes ont été mises au point, basées sur l'évaporation du solvant, pour concentrer et organiser des solutés, et pour de multiples applications comme le séchage des encres, de la peinture, ou encore des aérosols. Cette méthode est une alternative aux procédés habituels de compression mécanique, filtration et centrifugation [1]. Dans cette partie, nous illustrons nos propos par plusieurs exemples où l'évaporation de solvant est une alternative intéressante pour mettre en forme des solutés.

Les colloïdes ou encore les nanoparticules, lorsqu'ils sont organisés, peuvent former des matériaux aux propriétés optiques intéressantes [2]. Par ailleurs, lorsque certains tensioactifs se concentrent, ils s'auto-organisent en mésophases (phases de tensioactifs organisées). Ces différentes structures : cubique, hexagonale, cylindrique . . . , servent par exemple de « squelettes » pour élaborer des matériaux mésoporeux [3]. Pour cela, les auteurs utilisent l'auto-organisation induite par évaporation. Cette méthode permet de concentrer des solutions par évaporation pour former des mésophases qui sont ensuite solidifiées par un précurseur sol-gel [4].

L'évaporation permet également de former des vésicules dont la taille, un paramètre clef pour la libération contrôlée de médicaments, est parfaitement contrôlée [5]. La préparation de ces microsphères est réalisée par évaporation du solvant organique d'une émulsion dont la phase continue est aqueuse. L'extraction du solvant organique permet, là encore, de concentrer les solutés qui forment des microsphères rigides [6].

Dans ce travail de thèse, nous étudions une solution de polymère modèle, un copolymère tribloc. Ce système chimique a été très étudié, notamment dans le domaine de la libération contrôlée de médicaments [7]. L'organisation de ces polymères a de nombreux enjeux, comme la formation de membrane par évaporation du solvant. Young *et al.* ont montré que le temps d'évaporation du solvant influe directement sur la structure de la membrane formée. En effet, le temps d'évaporation est lié à la quantité d'eau présente dans la solution de polymère et influe donc sur l'organisation du système [8]. C'est ainsi que des films de ces polymères sont créés en évaporant le solvant. La compréhension de la formation du film permet de contrôler la structure des solutés, mais également de déterminer des données thermodynamiques et cinétiques comme l'activité ou le coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration [9, 10].

Une méthode courante pour organiser ces molécules tensioactives est de laisser une goutte de cette solution s'évaporer. Lorsqu'une goutte est posée sur un substrat, suivant les conditions environnementales, le séchage permet d'ordonner les molécules en minimisant les défauts. En effet, quand une goutte sèche, un écoulement est induit du centre de la goutte vers les bords, créant ainsi un alignement des molécules. L'étude de l'évaporation

dans cette géométrie permet de contrôler la cinétique de formation du dépôt [11, 12, 13]. Dans la section suivante, nous détaillons comment une goutte d'un fluide s'évapore et quels sont les paramètres de contrôle.

1.2 L'évaporation d'une goutte sur un substrat

La géométrie la plus simple à mettre en œuvre pour étudier l'évaporation consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat. De nombreux auteurs se sont intéressés à ces problèmes depuis l'article fondateur de Deegan *et al.* il y a une vingtaine d'années [14]. La compréhension des mécanismes de séchage présente des enjeux importants tels que l'alignement de molécules tensioactives, comme nous venons de le voir. Les problématiques liées à l'évaporation sont mises en avant au travers des deux exemples suivants.

La création de réseaux organisés de nanoparticules pour former des métamatériaux est un domaine de recherche important du fait des nombreuses applications que ces nouveaux matériaux promettent (optique, catalyse, ...) comme le répertorie la revue de Podsiadlo *et al.* [2]. L'évaporation d'une goutte de solution de nanoparticules permet d'accéder à de nombreuses structures périodiques (hexagonale, orthorhombique, cristal, ...). Le contrôle de l'évaporation permet d'influer sur le type de structures atteintes. Le choix du substrat et de la mouillabilité de la surface modifient ces dépôts. De plus, des écoulements de type Marangoni se créent lors de l'évaporation entraînant des mouvements convectifs influençant également les dépôts formés [2]. Ces écoulements décrits dans la section 1.2.2 sont en compétition avec les écoulements induits par l'évaporation seule et compliquent donc la compréhension de l'évaporation d'une goutte de solution.

Dans une direction totalement différente, l'évaporation est utilisée pour déposer par exemple, des quantités finies de matière pour réaliser des tests répétitifs [15]. En effet, pour cribler l'ADN, des petites gouttes de quelques nanolitres sont déposées dans des puits contenant chacun un réactif sur une lame de verre. Pour que chaque test puisse être comparé, la goutte doit avoir le même comportement de séchage dans chacun des puits. Une différence d'angle de contact et d'accroche de la ligne de contact empêche d'obtenir le même dépôt dans tous les puits.

En fonction des propriétés de surface du substrat, la goutte s'évapore selon plusieurs schémas [16] :

- Lorsque les substrats sont partiellement mouillants ou si la surface présente des défauts, la ligne de contact s'accroche, le rayon de la goutte est constant et le volume et l'angle de contact décroissent avec le temps.
- Lorsque la ligne de contact ne s'accroche pas, pour des gouttes qui s'évaporent lentement sur des substrats non mouillants, l'interface évolue librement sur la surface avec un angle de contact constant.

Entre ces deux cas modèles, une multitude de comportements est observée comme par exemple des phénomènes d'accrochage et de décrochage de la ligne de contact [17].

Le but de cette section est de démontrer que la compréhension de l'évaporation d'une goutte sur un substrat est compliquée et que le fin contrôle de l'évaporation pour acquérir

des données ne s'obtient pas facilement. Cette section est découpée en trois parties : dans la première partie nous décrivons l'écoulement induit au sein de la goutte par évaporation du solvant en négligeant les effets thermiques. Lors de l'évaporation, un gradient de soluté ou de température sur la surface de la goutte induit un écoulement dû à l'effet Marangoni. La seconde partie détaille alors cet effet et son influence sur la formation des dépôts. Enfin, nous discutons sur cette méthode afin de savoir si elle permet de contrôler l'évaporation.

1.2.1 L'effet tâche de café

Dans la vie quotidienne, chacun a remarqué la tâche annulaire formée par une goutte de café ou de vin sur la table. C'est la formation de ce dépôt annulaire qui est appelé « l'effet tâche de café ». Ce phénomène a été expliqué par Deegan *et al.* en 1997 dans un papier fondateur pour ce domaine [14]. Ce phénomène est dû à l'accroche de la ligne de contact sur le substrat. En effet, lors de l'accroche de la ligne de contact, un écoulement compense le phénomène d'évaporation au niveau de la ligne d'accroche, dit ligne triple. Cet écoulement induit, convecte le soluté du centre de la goutte vers la ligne triple, créant ainsi une accumulation du soluté. La figure 1.2 représente à gauche les dépôts formés pendant

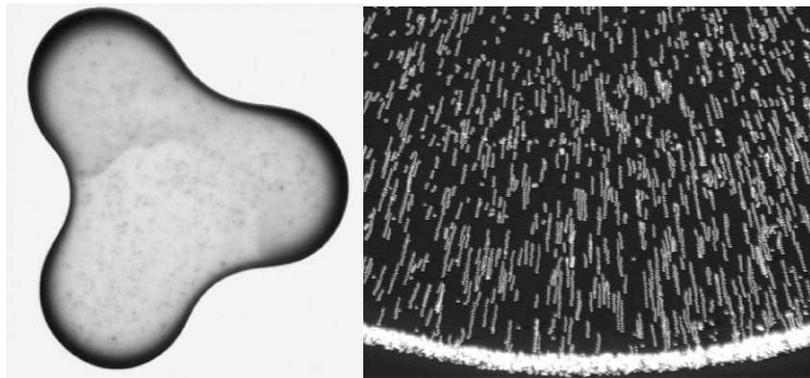


FIGURE 1.2 – Tâche de café issue des travaux de Deegan *et al.* [14]. À gauche, une goutte d'un rayon de 2 cm avec 1%wt. de soluté colloïdal qui s'évapore. À droite, superposition de plusieurs images pour avoir le mouvement des particules lors du séchage.

l'évaporation. La photographie de droite représente le mouvement des colloïdes provenant du centre de la goutte et s'accumulant à l'interface.

De nombreux modèles ont été écrits pour décrire les écoulements au sein de la goutte [18, 19], l'évolution de la forme de la goutte [20], de la ligne de contact et des phénomènes d'accrochage et de décrochage de la ligne de contact [21]. Ils mettent en évidence l'écoulement induit du centre de la goutte vers la ligne de contact pour compenser le flux évaporé, comme le montrent les résultats des résolutions numériques présentés sur la figure 1.3. Ce flux est plus important au niveau de la ligne de contact que sur la surface de la goutte, c'est la divergence du flux d'évaporation [22]. Ces modèles permettent de prédire la vitesse d'écoulement, la croissance de l'anneau de colloïdes sur la ligne triple et la distribution

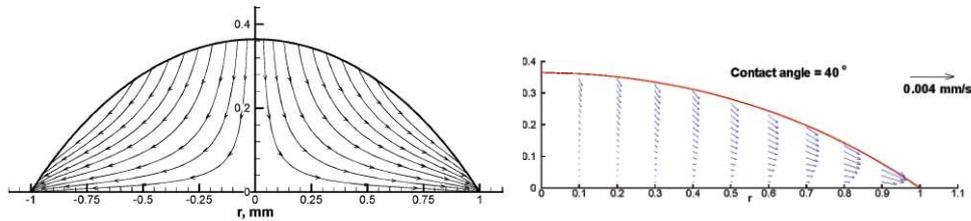


FIGURE 1.3 – Vitesse de l'écoulement au sein de la goutte calculée par un modèle à éléments finis [18] d'une goutte avec un angle de contact de 40° en négligeant les effets thermiques.

du soluté dans la goutte [22]. De récents travaux menés par Berteloot *et al.* ont montré, entre autre, que la croissance de l'anneau formé est directement liée à cette divergence du flux d'évaporation [23]. En d'autres termes, les dépôts créés sur la ligne de contact sont directement liés à la cinétique d'évaporation.

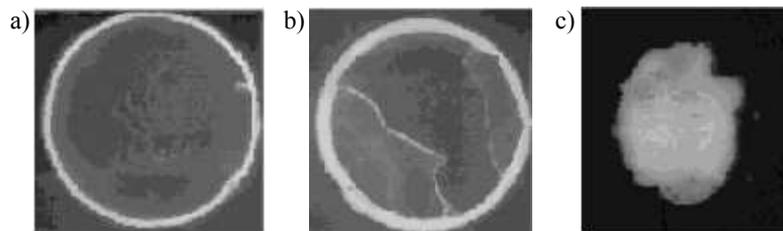


FIGURE 1.4 – Modification du dépôt formé par évaporation d'une goutte de solution aqueuse [22]. a) goutte qui s'évapore « normalement ». b) goutte qui s'évapore au dessus d'un bain d'eau, l'atmosphère autour du substrat et de la ligne de contact est saturée en eau. c) goutte qui s'évapore dans une chambre humide avec une ouverture au centre de la goutte.

La figure 1.4 illustre l'influence des conditions d'évaporation sur le dépôt formé. Dans les trois cas, la ligne de contact est accrochée. La première photographie représente une goutte qui s'évapore dans les conditions habituelles : le dépôt est exclusivement placé sur les bords de la goutte. Pour la seconde photographie, l'évaporation au niveau de la ligne de contact a été stoppée en humidifiant l'air : le dépôt formé est plus épais et n'est plus entièrement situé aux alentours de cette ligne. Enfin, la troisième photographie est le résultat d'une goutte qui s'évapore dans une chambre humide, empêchant toute évaporation sauf au sommet de la goutte : le dépôt est alors formé au centre de la goutte et s'étend sur une grande surface. Ces observations sont générales : par exemple des dépôt similaires ont été obtenus récemment, en remplaçant les colloïdes, souvent de forme sphérique, par des colloïdes ellipsoïdaux [24].

Une autre composante de ce problème non évoquée jusqu'ici concerne les échanges thermiques qui ont lieu et qui donnent naissance à un écoulement de type Marangoni.

1.2.2 L'effet Marangoni

De façon générale, l'effet Marangoni décrit un écoulement provoqué par un gradient de tension de surface dû à une variation de composition ou de température dans le liquide. Nous verrons dans cette section que ces écoulements convectifs jouent un rôle clef dans le dépôt formé à la fin de l'évaporation.

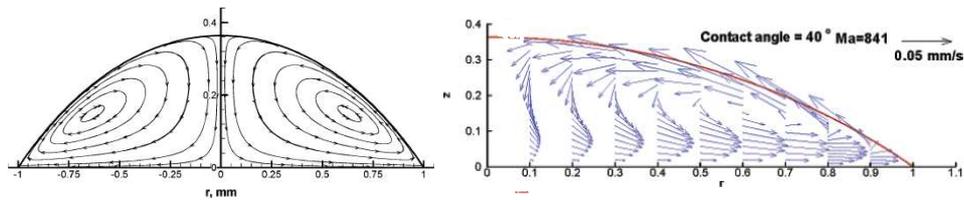


FIGURE 1.5 – Champs de vitesse induits par l'effet Marangoni calculé par un modèle à éléments finis pour une goutte avec un angle de contact de 40° avec un nombre de Marangoni élevé [25].

Dans le cas du séchage d'une goutte d'un liquide pur, l'évaporation a lieu sur toute la surface mais de façon plus importante à la ligne de contact. Lorsque le solvant s'évapore, la température à la surface diminue, due à la chaleur latente de vaporisation [26]. Un gradient de température est alors créé induisant un gradient de tension de surface entre la ligne de contact et le reste de la surface de la goutte. Ces gradients sont le moteur de recirculations. La figure 1.5 présente les résultats d'une résolution numérique : elle met en évidence les écoulements induits par cet effet et les recirculations qui en découlent [25]. Les recirculations induites par cet effet jouent un rôle important dans le dépôt de soluté observé.

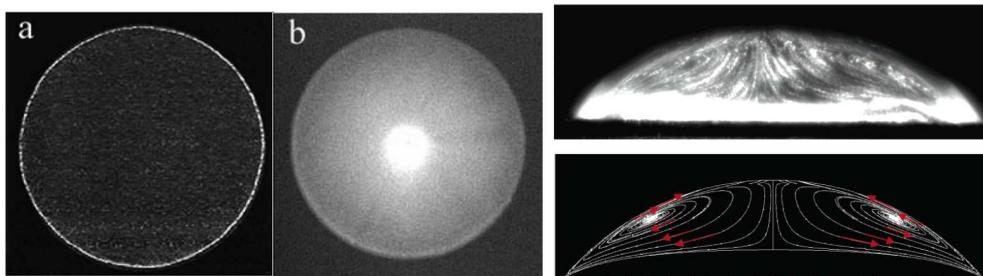


FIGURE 1.6 – a) évaporation d'une goutte d'eau de $0.5 \mu\text{L}$ contenant des traceurs fluorescents. b) évaporation d'une goutte d'octane de $10 \mu\text{L}$ contenant des particules de PMMA. À droite, champs de vitesse dans une goutte d'octane obtenue expérimentalement par succession d'images avec un nombre de Marangoni égal à 45800 [27].

En effet, Hu et Larson ont montré qu'il ne suffit pas que la ligne de contact soit accrochée pour obtenir un dépôt annulaire, l'écoulement provoqué par effet Marangoni doit être également empêché. La figure 1.6 illustre deux comportements différents pour deux

systèmes différents : dans le cas de l'eau (a), nous retrouvons un dépôt sur les bords alors que pour la goutte d'octane (b), le dépôt a lieu au centre de la goutte. Le nombre de Marangoni compare les forces de surface aux forces visqueuses. Dans le cas d'une goutte d'eau, ce nombre est faible et le dépôt est gouverné par la convection liée à l'évaporation seule. En revanche, dans le cas de l'octane ce nombre étant très grand c'est l'effet Marangoni qui gouverne le dépôt. Pour des interfaces sans tensioactifs, l'effet Marangoni « inverse » le dépôt formé au sein de la goutte [27].

Enfin, suivant les conductivités thermiques du substrat et du liquide, mais également du ratio entre le rayon de la goutte et l'épaisseur du substrat, le sens des recirculations dues à l'effet Marangoni peut être prédit [28].

L'effet Marangoni complique grandement les écoulements au sein d'une goutte car il peut être créé par un gradient thermique ou solutal et dépend de nombreux facteurs. L'organisation des solutés est donc le résultat d'une compétition entre le flux induit par l'évaporation qui tend à ce que les solutés se concentrent au bord de la goutte et l'effet Marangoni qui tend à les redisperser.

Dans la section suivante nous décrivons quelques travaux où les auteurs utilisent cette méthode simple : il s'agit de déposer une simple goutte sur un substrat, dans le but d'organiser des matériaux et de réaliser des diagrammes de phases, . . .

1.2.3 Un outil pour la mise en forme contrôlée de matériaux ou l'acquisition de données ?

L'évaporation d'une goutte de solution ou de dispersion peut permettre de réaliser des cristaux colloïdaux et d'étudier les différents dépôts à la fin du séchage en fonction des paramètres initiaux [29]. L'étude de la cinétique d'évaporation joue un rôle important dans

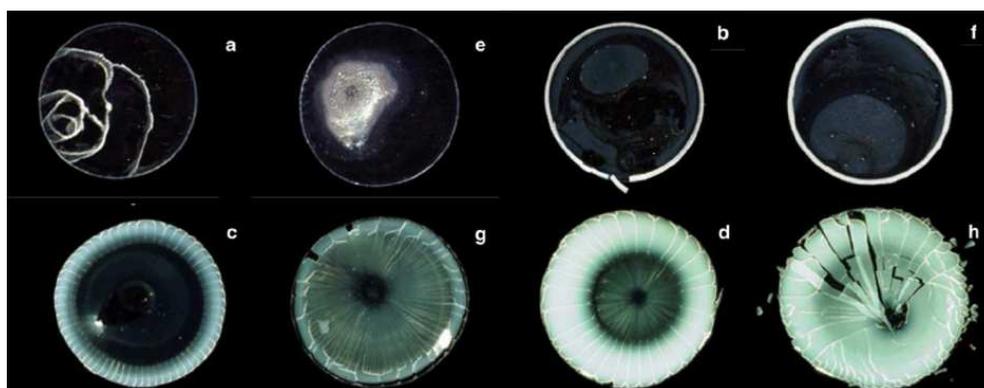


FIGURE 1.7 – Évaporation de gouttes de solutions colloïdales à différentes concentrations [29].

l'assemblage des particules entre elles. En effet, pour des dispersions contenant des particules nanométriques et micrométriques, l'évaporation permet d'organiser ces particules et de les trier. Convectés vers la ligne triple, les plus petits colloïdes sont ordonnés entre

la ligne de contact et les colloïdes de plus grande taille, qui sont bloqués à une certaine distance de la ligne triple définie par la taille des colloïdes [30]. Pour l'organisation de colloïdes de même taille, la vitesse d'évaporation influe sur leur empilement : lorsque la vitesse est lente, les particules peuvent s'ordonner par mouvement brownien, alors que lorsque la vitesse est rapide, ils s'empilent de façon désordonnée [31]. Enfin, modifier l'environnement chimique de la goutte permet de changer l'organisation des colloïdes et donc la structure du cristal colloïdal en agissant sur les forces de Coulomb [32].

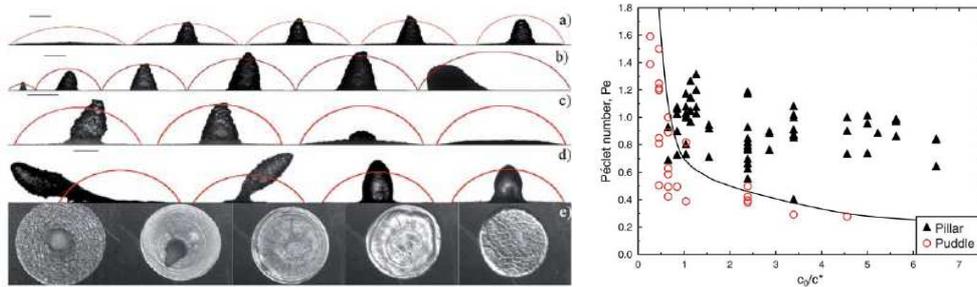


FIGURE 1.8 – Dépôts finaux de diverses gouttes avec des paramètres initiaux différents : a) variation de l'angle de contact, b) variation du volume initial de la goutte, c) humidité relative dans l'enceinte, d) pression dans l'enceinte et e) température dans l'enceinte. À droite, représentation de chacune des formes observées à la fin du séchage (flaque ou colonne) pour différents nombres de Péclet et concentrations initiales [33].

Les dépôts de molécules tensioactives ont également été étudiés pour résoudre des problématiques dans des domaines variés tels que le dépôt d'encre ou encore le séchage de peintures. Baldwin *et al.* ont remarqué que le dépôt formé à la fin du séchage pour une solution eau/polyéthylène glycol (PEG) forme une « colonne » ou une « flaque » selon les conditions initiales [33]. La figure 1.8 montre l'influence de divers paramètres initiaux sur le motif formé à la fin du séchage. Ces auteurs ont mis en évidence, comme le montre le graphique de la figure 1.8, que la forme du dépôt est liée à la concentration initiale de la goutte et à un nombre de Péclet comparant la diffusion des molécules à la convection du ménisque [33]. Ainsi, grâce à ce critère, ces auteurs peuvent prédire la forme du dépôt obtenu suivant les conditions de séchage imposées.

Enfin, le séchage de solutions micellaires a été étudié. La figure 1.9 montre les différents motifs obtenus par séchage d'une solution micellaire d'un copolymère dibloc. Ces molécules s'organisent en mésophases au cours du séchage et à partir d'un certain temps le motif se fissure [34].

Tous ces phénomènes mènent à des modèles complexes comptant de nombreux paramètres et permettant le plus souvent des études qualitatives. Pour simplifier le problème, beaucoup d'auteurs ont alors choisi d'étudier l'évaporation de solution en géométrie confinée. Le confinement permet de simplifier les écoulements mis en jeu et de mieux les visualiser. Dans la section suivante, nous répertorions les principaux types de confinement utilisés et les informations qu'ils permettent d'obtenir.

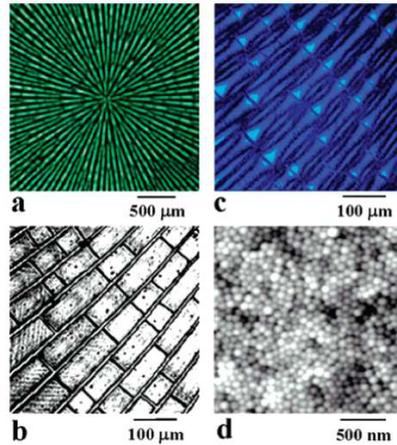


FIGURE 1.9 – Motifs réalisés après l'évaporation d'une goutte de solution d'un copolymère dibloc à différentes conditions initiales [34].

1.3 « Confiner pour mieux sécher »

Dans le but d'élaborer des structures organisées rapidement et à bas coût sur de larges surfaces, l'auto-organisation par évaporation de solvant dans des géométries confinées a été très étudiée. Dans cette section, nous détaillons les principales géométries utilisées ainsi que leurs avantages. Les paramètres déterminants dans l'organisation de solutés sont nombreux : la vitesse d'évaporation, la nature du soluté, les propriétés des substrats, l'effet de la géométrie utilisée et les conditions extérieures au séchage (température, humidité, pression) [35].

Confiner la solution à étudier permet d'observer « en direct » l'évaporation, le transport des particules, . . . , mais également de simplifier les équations décrivant les phénomènes mis en jeu. Dans cette section, nous abordons brièvement les types de confinements majoritairement utilisés. Le degré de confinement varie de 10 à 100 μm .

1.3.1 Évaporation dans un capillaire

Le premier confinement étudié est le capillaire. Depuis plus d'un siècle, le séchage dans un capillaire partiellement rempli de liquide et ouvert à une extrémité est connu et compris. C'est le problème dit de *Stephan* datant de 1871. Le profil de vitesse du ménisque dans le tube est connu depuis de nombreuses années [36, 37].

Remplir un capillaire de section circulaire de solution et laisser la solution s'évaporer permet d'imposer un séchage unidirectionnel maîtrisé. C'est ce qui a été réalisé par Abkarian *et al.* . Les auteurs ont plongé un capillaire de section circulaire dans un réservoir contenant une dispersion colloïdale. La solution migre dans le canal par force capillaire. Une fois le séchage terminé, le capillaire compte des anneaux de matière dont l'espacement spatial est défini par la concentration initiale de la solution. Ces anneaux sont composés

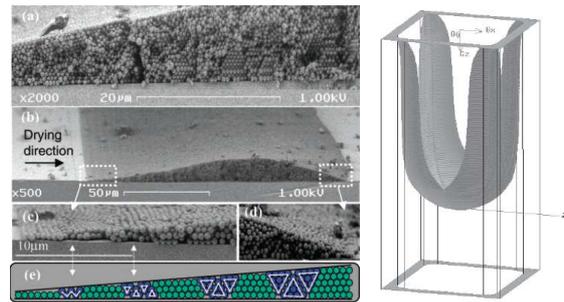


FIGURE 1.10 – À gauche : images au microscope électronique à balayage des dépôts formés lors de l'évaporation de dispersion dans des capillaires à section circulaire [38]. À droite : schéma du ménisque lors de l'évaporation d'une solution dans un capillaire à section carrée [39].

de colloïdes organisés comme le montrent les photographies de la figure 1.10.

Toutefois, le séchage d'un fluide dans un capillaire devient plus complexe dès lors qu'il s'éloigne du cas d'un fluide peu volatil dans un capillaire circulaire. Par exemple, pour des capillaires à sections carrées, le ménisque recule au fur et à mesure de l'évaporation tandis qu'un film de liquide progresse par force capillaire dans les coins comme le montre le schéma sur la figure 1.10 [39, 40]. Une géométrie plus étudiée pour caractériser des propriétés de fluide ou pour mettre en forme des matériaux est l'évaporation entre deux plaques.

1.3.2 Évaporation entre deux plaques

L'organisation de particules par évaporation d'une dispersion entre deux plaques est la méthode d'auto-organisation la plus utilisée. Cette méthode permet de créer par exemple des cristaux colloïdaux sur de grandes surfaces ($\approx 10 \text{ cm}^2$) avec une épaisseur contrôlée sans force extérieure et à température ambiante. La vitesse d'évaporation influe sur les changements de structure au sein du cristal, et donc sur les propriétés optiques [41].

Ce type de cellule est constitué de deux lames de verre dont un seul côté est ouvert pour permettre l'évaporation. Ces cellules sont remplies soit par force capillaire en les plongeant dans un réservoir contenant la dispersion [41, 42], soit en injectant la dispersion à l'aide d'une seringue entre les deux plaques [43].

La figure 1.11 indique les différentes organisations des colloïdes dans cette cellule au départ : les colloïdes encore présents dans le liquide ne sont pas organisés, puis au fur et à mesure de la propagation du front, ils s'organisent et forment un état dense qui prend une certaine couleur caractéristique. Ce changement de couleur indique une nouvelle organisation des particules, les auteurs l'ont interprété comme l'agrégation de colloïdes entre eux [44]. Enfin, comme le montre la photographie issue des travaux de Jiang *et al.* (Fig. 1.11.b), des états denses organisés sont créés sur une large surface dont l'épaisseur est contrôlée par la taille des sphères utilisées et la concentration de la solution [42].

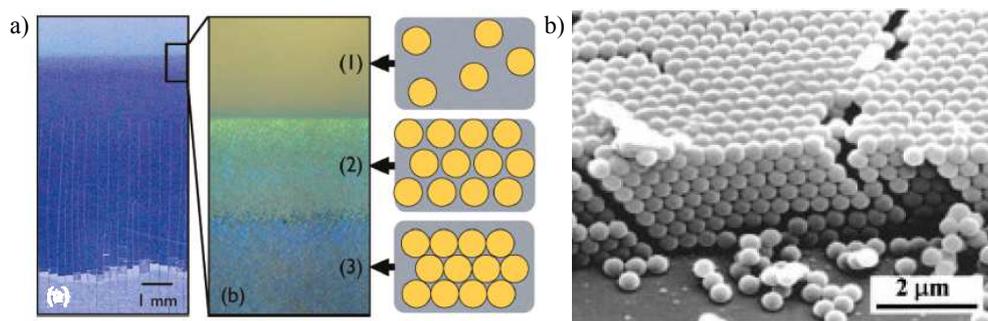


FIGURE 1.11 – a) évaporation d'une dispersion colloïdale dans une cellule en deux dimensions. Détermination de plusieurs phases dans la cellule : les particules ne sont pas ordonnées (1) puis l'émergence d'une phase colorée indique une organisation des colloïdes (2) et enfin un changement de couleur intervient, synonyme d'un changement de structure et interprété comme une agrégation des colloïdes (3) [44]. b) image au microscope électronique à balayage d'un échantillon de 7 couches avec des particules monodisperses de 397 nm [42].

1.3.3 Évaporation d'une goutte confinée entre deux plaques

Une géométrie déclinée de la précédente est le confinement d'une goutte entre deux plaques circulaires. Dans cette géométrie, l'évaporation a lieu par diffusion du solvant de façon contrôlée entre le bord de la goutte et le bord de la cellule. Cette géométrie permet de suivre l'évolution du volume de solution en fonction du temps. Dans le cas du séchage de liquide pur, l'évolution du volume de la goutte permet de déterminer le coefficient de diffusion de ce liquide dans la phase gaz [45]. Dans le cas de solution binaire avec un soluté non volatil, le taux d'évaporation au cours du temps diminue du fait de la présence du soluté. Dans ce cas, le suivi du volume de la goutte permet de mesurer l'activité de la solution [45]. Nous reviendrons en détail sur cette géométrie dans le chapitre 2.

Suivant la nature des lames confinant la goutte, plusieurs cas sont observés : dans le cas où les substrats sont hydrophobes (pour des gouttes aqueuses), aucune accroche de la ligne de contact ne se produit, la goutte s'évapore en gardant sa forme cylindrique et les solutés se concentrent. C'est ce cas de figure que nous utiliserons dans les chapitres suivants (Chap. 2 - 4) : une goutte confinée entre deux plaques dont la surface a été traitée afin d'éviter toute accroche de la ligne de contact.

Dans le cas où les substrats n'ont pas été traités, la concentration du soluté au cours du temps peut provoquer une accumulation à l'interface qui conduit à l'accroche de la ligne de contact comme le montre la figure 1.12. Une fois la ligne de contact accrochée, une inversion de courbure de la goutte est observée et s'ensuit un procédé d'invagination de la goutte au cours du temps [46]. La séquence de séchage sur la figure 1.12 montre également cette invagination de la goutte au cours du temps. Ici, en se concentrant, les colloïdes forment une croûte à l'interface qui, suivant les conditions d'évaporation, peut être composée de particules organisées ou non [47]. L'invagination est une réponse à la compétition entre la résistance mécanique de la croûte formée et la diminution du volume de solvant par

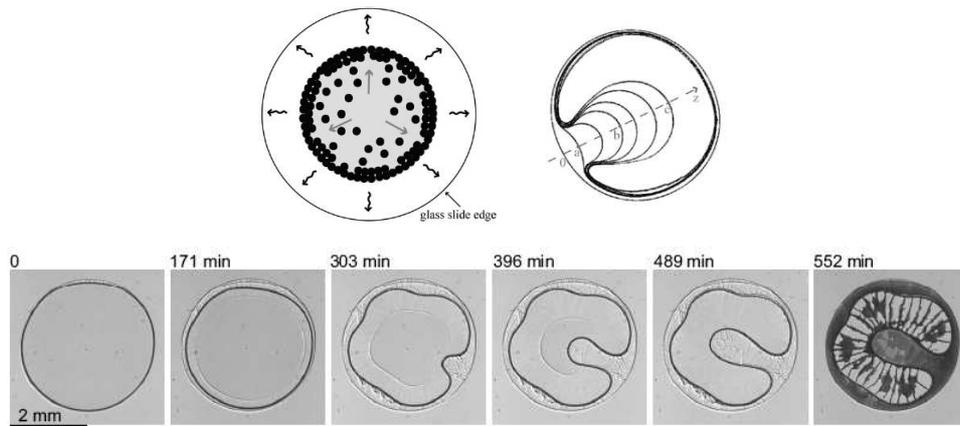


FIGURE 1.12 – Haut : représentation des deux étapes principales du séchage de dispersions. Les solutés se concentrent sur les bords de la goutte provoquant l'accroche de la ligne de contact, puis une inversion de courbure est observée et la goutte s'invagine [46]. Bas : séquence d'images d'une goutte de solution de particules de PMMA dans la décaline avec un rayon de 230 nm [47].

évaporation.

1.3.4 Évaporation dans des dispositifs microfluidiques

Pour terminer cette section, nous abordons brièvement les dispositifs microfluidiques utilisant l'évaporation du solvant pour concentrer les solutions et organiser la matière. La microfluidique permet de manipuler des liquides de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. Cette technologie est notamment très utilisée en biologie, dans les recherches sur le génome par exemple. Le principal avantage est d'accéder à des données à haut débit en utilisant une très petite quantité de matière. Suivant les dispositifs, les puces microfluidiques intègrent des systèmes de valves, pompes, mélangeurs, en parallélisant les expériences [48]. Un des desseins de ces technologies est de remplacer les coûteuses plateformes robotiques [49].

Pour ce travail de thèse, nous avons donc cherché des outils pour obtenir diverses informations comme le diagramme de phase de solutés, l'activité de la solution... De nombreux groupes ont développé des puces en polydiméthylsiloxane (PDMS) contenant une fine membrane pour permettre l'évaporation. Deux stratégies ont été adoptées, basées sur la perméation du solvant à travers une fine membrane de PDMS :

- stocker des gouttes de concentrations différentes dans des alvéoles [51], dans des chambres individuelles [52], ... Une fois toutes les gouttes stockées, elles s'évaporent, permettant ainsi de réaliser des diagrammes de phase en température, des études de nucléation de phase [53], ...
- L'autre stratégie, celle que nous avons adoptée, permet de concentrer la solution dans un canal. Cela permet de travailler avec une géométrie à une dimension.

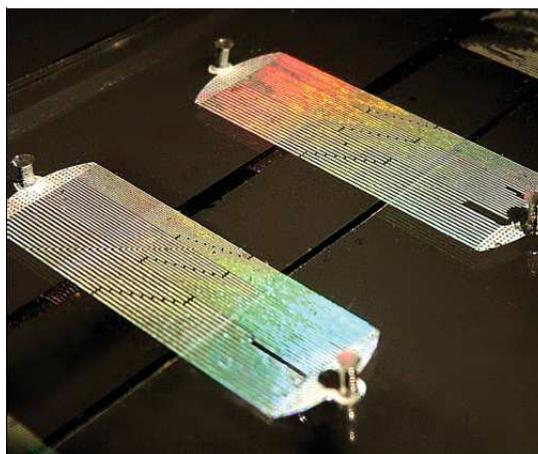


FIGURE 1.13 – Cristaux colloïdaux formés dans des microévaporateurs [50].

Ces puces, appelées *microévaporateurs*, sont constituées d'un canal dont une extrémité est reliée à un réservoir, tandis que l'autre est fermée. Un des côtés de ce canal est fermé par une fine membrane permettant la perméation du solvant et laissant le soluté dans le canal. Ces puces concentrent des solutions et permettent d'établir des gradients de concentration stationnaire [54]. Ce type d'outil permet de concentrer tout type de soluté comme des tensioactifs [55], des électrolytes [54], des polymères [56], des colloïdes [50] ou encore des nanoparticules [57]. Nous reviendrons en détail sur cet outil dans le chapitre 5

1.4 Problématiques de la thèse

D'après les études bibliographiques présentées dans ce chapitre nous voyons que le contrôle de l'évaporation du solvant d'une solution nécessite de travailler en géométrie confinée. L'évaporation est utilisée au cours de ce travail de thèse pour concentrer des solutions. L'étude de l'évaporation d'une goutte sur un substrat est compliquée du fait de tous les paramètres de contrôle des écoulements. Le confinement des solutions étudiées permet alors une meilleure visualisation des événements ainsi qu'une possible simplification des écoulements par rapport au séchage d'une goutte sur un substrat. Ainsi nous passons d'une géométrie en trois dimensions à des géométries en deux et une dimension.

Le but de ce travail est de développer des méthodes pour acquérir facilement et rapidement des données de diverses natures : physico-chimiques, cinétiques, thermodynamiques. Pour cela nous utilisons deux outils complémentaires :

- *une goutte confinée entre deux plaques.*
- *un microévaporateur.*

Les méthodes développées sont illustrées par un fluide complexe modèle, une solution aqueuse d'un copolymère tribloc.

La méthode dite de la goutte confinée entre deux plaques, est étudiée dans les chapitres 2

à 4. Cette méthode, facile à mettre en place, a été utilisée précédemment pour étudier des solutions salines et des liquides purs [45]. Dans le chapitre 2 nous proposons un modèle général décrivant le séchage du solvant d'une goutte d'un mélange binaire. Ce modèle s'articule en deux temps : dans un premier temps l'évolution du volume et dans un deuxième temps l'évolution des champs de concentration qui se développent au sein de la goutte lors de l'évaporation. D'après notre modèle, si l'évolution de la goutte au cours du temps est connue ainsi que les champs de concentration, alors l'évolution de l'activité et du coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration peuvent être extraits. Ce modèle propose donc un moyen simple et rapide pour déterminer ces caractéristiques du mélange, difficiles à mesurer expérimentalement.

Ce modèle nous permet de délimiter deux cas : le cas où la concentration en soluté est homogène dans la goutte lors de l'évaporation et le cas où des gradients de concentration s'établissent. Le chapitre 3 est consacré à l'étude d'une solution dont les champs de concentration sont homogènes. La méthode proposée consiste à « simplement » observer l'évaporation d'une goutte au microscope. Nous montrons dans ce chapitre que dans ce cas, le suivi de l'évolution de l'aire en fonction du temps suffit à étudier la cinétique d'évaporation et à déterminer un diagramme de phase quantitatif ainsi que l'évolution de l'activité de la solution.

Dans le chapitre 4 nous proposons une méthode dans le cas où le séchage au sein de la goutte est hétérogène. Nous avons alors choisi d'utiliser la spectroscopie Raman confocale pour mesurer localement les champs de concentration dans la goutte. Cette mesure de la concentration, couplée à l'évolution de l'aire, nous permet dans ce chapitre de déterminer le diagramme de phase quantitatif d'un fluide, son activité en fonction de la concentration ainsi que l'évolution de son coefficient de diffusion mutuel.

Enfin dans le chapitre 5 nous utilisons un autre outil, une puce microfluidique appelée le microévaporateur. Cet outil permet à partir de quelques microlitres de solution de concentrer des solutés. L'étude du fluide peut être réalisée de deux façons : l'étude de la concentration du soluté et de la croissance des phases. Cela permet entre autre d'accéder à des informations sur la phase dense. L'autre façon d'utiliser cet outil est d'établir un gradient de concentration stationnaire le long du canal. Cela permet sur un même échantillon d'utiliser différents outils d'analyse comme la microscopie confocale, la spectroscopie confocale Raman ou la diffusion des rayons X aux petits angles. L'étude d'un fluide complexe dans ce dispositif permet une mesure très précise des champs de concentration. Des sauts de concentration sont observés à certaines transitions de phase. Cela permet également de déterminer quantitativement le coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration et de mettre en évidence des discontinuités dans l'évolution de ce coefficient. Enfin nous abordons quelques résultats préliminaires sur l'étude du gradient en diffusion des rayons X aux petits angles. Les premiers résultats semblent indiquer que le microévaporateur couplé à cette technique permet d'établir un diagramme de phase, d'identifier les phases présentes et d'étudier leur compressibilité.

Chapitre 2

Modélisation de l'évaporation de gouttes confinées : du liquide pur à la solution

Résumé

Dans ce chapitre nous décrivons le premier outil que nous utilisons, une goutte confinée entre deux plaques de verre. Après une description du dispositif expérimental, nous décrivons le séchage d'une goutte de solution dans ce système à l'aide d'un modèle. Ce modèle comprend deux équations : la première décrit l'aire de la goutte au cours du temps et la seconde les champs de concentration au sein de la goutte qui se développent tout au long du séchage. La résolution de ce modèle permet d'accéder à l'activité et au coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration. Deux cas particuliers sont étudiés : le cas de solutions diluées et celui d'une solution de petites molécules, le mélange eau/glycérol. L'étude des solutions diluées permet de déterminer un critère d'homogénéité des champs de concentration au sein de la goutte, quant au binaire eau/glycérol, très documenté, il permet d'illustrer l'intégralité du modèle écrit.

Le séchage est une opération unitaire très utilisée dans de nombreux domaines, comme l'état de l'art le prouve (Chap. 1). Dans le cadre de ce travail de thèse, nous utilisons le séchage pour concentrer des solutions « naturellement », par simple évaporation du solvant. Par ailleurs, nous verrons que l'étude du séchage de mélanges peut donner d'importantes informations sur le diagramme de phase de solutions ainsi que sur les propriétés cinétiques et thermodynamiques du mélange. Cependant, comprendre et quantifier le séchage d'une goutte posée sur un substrat est un problème complexe, comme cela a été détaillé précédemment, notamment à cause de l'accroche de la ligne de contact au substrat, de la divergence du flux d'évaporation [22]. . . Le confinement permet de s'affranchir de ces problèmes. Par exemple, il implique une diminution significative de la surface libre d'échange, l'effet Marangoni est ainsi réduit. Le confinement peut aussi simplifier la modélisation du séchage.

Ce chapitre est découpé en deux grandes parties. Dans la première partie, le dispositif étudié est décrit et un modèle est écrit dans deux cas : le cas de l'évaporation d'un solvant pur et le cas d'un mélange binaire. Cette partie sera conclue par un modèle général adimensionné. Dans la seconde partie, nous discuterons des cas limites de ce modèle. Tout au long de ce manuscrit les mélanges considérés sont des mélanges simples appelés aussi réguliers, c'est-à-dire que le volume du mélange est égal à la somme des volumes des constituants purs [58].

2.1 Le séchage d'une goutte confinée : description et modèle général

Le confinement permet de diminuer les phénomènes complexes dus à l'évaporation d'une goutte en trois dimensions et permet une meilleure visualisation des écoulements. La géométrie étudiée permet également un contrôle précis de la cinétique de séchage, nous la décrirons en détails ci-dessous. Dans le cas de mélanges, les solutés présents dans la goutte se concentrent, ainsi tout le diagramme de phase à une température donnée est parcouru en empruntant un chemin hors équilibre. Nous allons montrer grâce à la présentation d'un modèle que d'importantes informations cinétiques ou thermodynamiques peuvent être extraites grâce à l'étude du séchage dans cette géométrie.

2.1.1 Dispositif et motivations

La géométrie utilisée est celle étudiée par Clément et Leng [45]. Le dispositif expérimental est le suivant : une goutte de solution de l'ordre du microlitre ($\approx 0.5 - 2 \mu\text{L}$) est confinée entre deux plaques de verre circulaires, des « wafers » d'un diamètre de 8 cm et d'une épaisseur de 1 mm. La hauteur de la cellule est contrôlée grâce à des espaceurs. Pour ce travail, les espaceurs sont des morceaux de lamelles de microscope conférant à la goutte une hauteur de l'ordre de la centaine de micromètres ($\approx 100 - 150 \mu\text{m}$).

Avec un tel confinement, la goutte adopte alors une forme de *pancake* avec un rayon de l'ordre du millimètre ($\approx 1 - 4 \text{ mm}$) comme le montre la figure 2.1.a, ce qui donne au

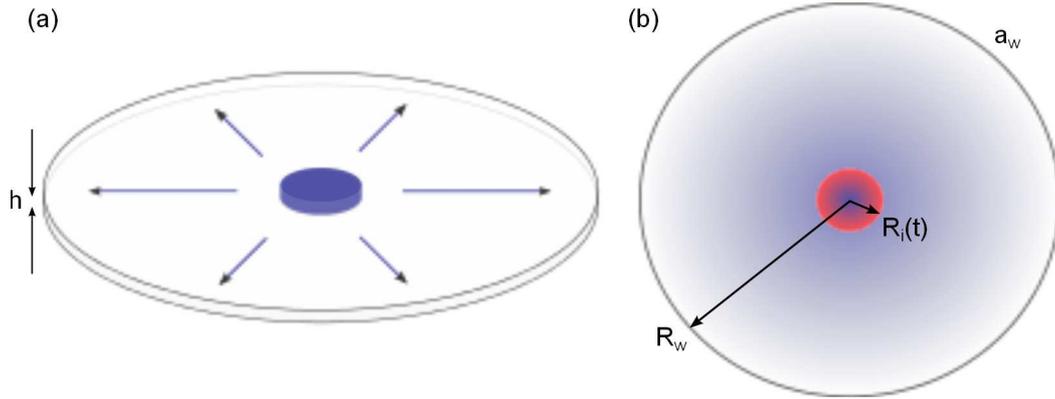


FIGURE 2.1 – Dispositif expérimental : deux wafers en verre confinent une goutte de quelques microlitres. L'espace entre les deux plaques est défini par des espaceurs. Le schéma de gauche (a) représente une vue du dispositif en perspective et la figure de droite (b) présente une vue du dessus du séchage d'une goutte. Un gradient de vapeur de solvant s'établit dans la phase gaz et constitue le moteur de l'évaporation. Dans le cas du séchage d'une solution un gradient de soluté peut s'établir dans la phase liquide entre le bord de la goutte et son centre.

problème une géométrie axisymétrique.

Une telle géométrie permet de contrôler le processus d'évaporation. La cellule est composée d'une goutte cylindrique avec un rayon R_i bien inférieur à celui de la cellule R_w ($R_i \ll R_w \approx 40$ mm). De plus, du fait du faible rapport d'aspect de la cellule, la concentration de vapeur de solvant sur la hauteur de la cellule est considérée homogène. En effet, le temps caractéristique pour qu'une molécule de solvant diffuse sur la hauteur de la cellule est de l'ordre de h^2/\tilde{D} , avec \tilde{D} le coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz. En choisissant une hauteur de $100 \mu\text{m}$ et un coefficient de diffusion du solvant dans le gaz égal à $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de la milliseconde. Ce temps est très faible devant le temps de séchage d'une goutte qui est de quelques heures comme nous le verrons plus tard, ce qui nous permet de supposer une homogénéité du gaz sur la hauteur de la cellule.

Dans cette géométrie, l'évaporation a lieu du bord de la goutte vers l'extérieur de la cellule. Cette évaporation de solvant peut être due à trois mécanismes. Le premier est le transport par diffusion de la vapeur régit par la loi de Fick. Le second est le transport par convection dans la cellule. En effet si le solvant quitte l'interface par diffusion, un flux d'air compense par convection la matière partie afin que le bilan molaire se conserve dans la phase gaz [59, 39]. Enfin le troisième mécanisme est la convection à l'extérieur de la cellule. Cet effet sera négligé tout au long de ce manuscrit [59]. Ceci se justifie par la petitesse de la longueur de transfert extérieur par rapport à R_w . Les conditions sont donc considérées homogènes et constantes autour de la cellule d'évaporation et l'humidité à l'extérieur de la cellule est notée a_w .

Les wafers ont un revêtement en PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) qui empêche l'accroche

de la ligne de contact sur la surface. Ceci permet à la goutte de garder sa forme cylindrique tout le long du séchage. Le modèle est restreint à des gouttes isothermes.

Le problème considéré est axisymétrique. Les seules variations auront lieu selon le rayon de la cellule. Les détails expérimentaux de cette cellule seront développés ultérieurement (Chap. 3 Sec. 3.1 page 44).

2.1.2 Évaporation d'une goutte de solvant pur

Dans cette section, les équations de transport dans le cas le plus général sont écrites pour déterminer l'équation de séchage d'une goutte confinée pour un solvant pur.

Équations de transport dans la phase gaz

Les concentrations molaires respectives dans la phase gaz du solvant et de l'air sont nommées c_s et c_a . x_s et x_a ainsi que n_s et n_a sont les fractions molaires ainsi que les flux molaires correspondants en solvant et en air. La phase gaz est composée uniquement d'air et de vapeur de solvant. Les gaz sont supposés parfaits, par conservation $c_s + c_a = c = P/RT = \text{cst}$, car nous travaillons à pression et température constantes, et $x_s + x_a = 1$.

Les flux totaux s'écrivent $n_s = c_s v_s^g$ et $n_a = c_a v_a^g$ où sont définies v_s^g et v_a^g les vitesses respectives de solvant et d'air dans la phase gaz. v_m la vitesse molaire moyenne est définie par [59, 60, 61] :

$$c v_m = n_a + n_s . \quad (2.1)$$

Les flux molaires du solvant et de l'air prennent la forme [59, 60, 61] :

$$n_s = c_s v_m - \tilde{D}_s c \nabla x_s , \quad (2.2)$$

$$n_a = c_a v_m - \tilde{D}_a c \nabla x_a , \quad (2.3)$$

avec c la concentration totale dans la phase gaz, \tilde{D}_s et \tilde{D}_a les coefficients de diffusion respectifs du solvant et de l'air dans la phase gaz. Dans l'équation 2.2, le flux est égal à deux termes : le premier correspond à la convection dans la phase gaz et le second, issu de la loi de Fick, correspond au terme diffusif. Ces relations décrivent le transport dans la phase gaz.

L'addition des flux de solvant (Eq. 2.2) et d'air (Eq. 2.3) est égale à la vitesse molaire moyenne multipliée par la concentration totale dans la phase gaz (Eq. 2.1) :

$$n_a + n_s = c v_m = (c_s + c_a) v_m - (\tilde{D}_s - \tilde{D}_a) \nabla x_s . \quad (2.4)$$

Tous les termes s'annulent car $c_s + c_a = c$, le coefficient de diffusion de l'air dans le solvant est donc égal au coefficient de diffusion du solvant dans l'air. Ce coefficient d'interdiffusion en phase gaz est noté \tilde{D} .

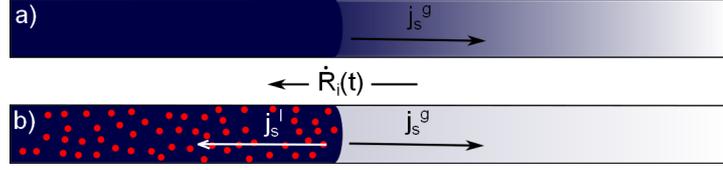


FIGURE 2.2 – Coupe du rayon de la cellule représentant le bilan massique sur l'interface air/liquide. a) représente le bilan d'un solvant pur et b) pour une goutte de mélange binaire.

Bilan sur une interface mobile

Sur l'interface mobile, deux mécanismes ont lieu : le recul du ménisque ainsi que le flux de vapeur issu du ménisque (et dû à l'évaporation) comme le montre la figure 2.2.a. La conservation de la masse de solvant et d'air sur l'interface mobile à $R = R_i(t)$ s'écrit alors [62] :

$$-\rho_s^l \dot{R}_i = j_s^g - \rho_s^g \dot{R}_i, \quad (2.5)$$

avec j_s^g le flux massique du solvant dans la phase gaz et ρ_s^l et ρ_s^g les masses volumiques respectives du solvant dans la phase liquide et gaz. Enfin comme l'air ne pénètre pas dans la goutte, on a aussi à l'interface :

$$n_a^* = c_a^* v_a^g = \dot{R}_i c_a^*. \quad (2.6)$$

Le symbole \star indique les valeurs à l'interface. Le flux de solvant dans la phase gaz s'écrit $j_s^g = \rho_s^g v_s^g = \rho_s^g n_s^g / c_s^g$. En utilisant cette dernière relation du flux à l'interface, l'évolution de la vitesse du ménisque au cours du temps s'écrit de la façon suivante :

$$\dot{R}_i = \frac{\rho_s^g}{\rho_s^g - \rho_s^l} \frac{n_s^*}{c_s^*}. \quad (2.7)$$

Afin de s'affranchir des masses volumiques, le volume molaire du solvant ν_s est introduit. $\nu_s = M_s / \rho_s^l$ pour la phase liquide avec M_s la masse molaire du solvant. Dans l'hypothèse des gaz parfaits, la masse volumique de gaz est égale à $\rho_s^g = M_s P / RT = M_s c_s^*$. Grâce à ces deux expressions des masses volumiques dans les phases liquide et gaz, la vitesse du rayon de la goutte s'écrit alors :

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s}{\nu_s c_s^* - 1} n_s^*. \quad (2.8)$$

Cette vitesse dépend uniquement du flux molaire en solvant à l'interface de la goutte.

À ce stade, il reste à déterminer ce flux molaire. Ce dernier vérifie l'équation de conservation suivante :

$$\partial_t c_s = \nabla \cdot n_s. \quad (2.9)$$

Pour des liquides *peu volatils*, l'avancée du ménisque est lente devant le temps d'établissement des gradients. Par exemple, en prenant une cellule d'un rayon R_w de quatre centimètres et un coefficient de diffusion $\tilde{D} = 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, le temps d'établissement du gradient

dans la phase vapeur estimé par R_w^2/\tilde{D} , est de l'ordre de trois minutes. Comme nous le vérifierons plus tard, ce temps d'établissement des gradients dans la phase gaz est très faible par rapport à l'avancée du ménisque. Nous faisons alors l'approximation dite *quasi-stationnaire*. Cela permet de s'affranchir du terme temporel de l'équation de conservation. La divergence du flux molaire de solvant est alors nulle (de même pour l'air).

En intégrant en coordonnées cylindriques selon la coordonnée radiale de la cellule R , $Rn_s = \text{cst}$ et $Rn_a = \text{cst}$. À l'interface, l'air ne rentre pas dans la goutte, cela se traduit par l'équation 2.6. Ceci permet de calculer la constante d'intégration. De plus, comme les gaz sont parfaits, la concentration totale c est égale à la somme de la concentration de l'air et du solvant à l'interface ($c = c_a^* + c_s^*$). Cela permet donc d'écrire la relation suivante :

$$Rn_a = R_i(c - c_s^*)\dot{R}_i. \quad (2.10)$$

Grâce à l'équation 2.2 et en utilisant la définition de la vitesse molaire (Eq. 2.1) ainsi que l'expression trouvée pour le flux d'air (Eq. 2.10), la relation du flux de solvant dans la phase gaz s'écrit :

$$n_s = cx_s \frac{1 - x_s^*}{1 - x_s} \frac{R_i \dot{R}_i}{R} - \tilde{D}c \frac{\nabla x_s}{1 - x_s}. \quad (2.11)$$

L'hypothèse quasi-stationnaire s'écrit $\dot{R}_i \ll \tilde{D}/R_i$. Cette inéquation sera justifiée plus tard. Le premier terme de la relation précédente, lié à la convection, peut alors être négligé. L'évaporation a donc lieu uniquement grâce à la diffusion et l'expression du flux molaire de solvant associé s'écrit :

$$n_s = -\tilde{D}c \frac{\nabla x_s}{1 - x_s}. \quad (2.12)$$

Cette expression du flux est alors utilisée pour obtenir l'équation finale de séchage. En utilisant le fait que la divergence du flux est nulle, il vient :

$$\partial_R(-\partial_R(x_s R \tilde{D}c/(1 - x_s))) = 0. \quad (2.13)$$

Cette relation s'intègre aisément deux fois sur toute la phase gaz. La première borne d'intégration est l'interface de la goutte en $R = R_i(t)$ où $x_s(R_i) = x_s^*$. L'autre borne se situe au bord du wafer. En ce point, x_s^w correspond à l'humidité lorsque l'eau est le solvant, sinon à la pression partielle en solvant (considérée constante tout le long du séchage). En $R = R_w$ la fraction molaire en solvant est égale à la fraction molaire en solvant à l'extérieur de la cellule ($x_s = x_s^w$). La relation du flux molaire du solvant dans la phase gaz s'écrit alors :

$$n_s = \frac{-\tilde{D}c}{R \ln(R_i/R_w)} \ln \left(\frac{1 - x_s^w}{1 - x_s^*} \right). \quad (2.14)$$

Pour obtenir la vitesse du ménisque en fonction de la fraction molaire en solvant à l'interface x_s^* , et du rayon de la goutte $R_i(t)$, la relation du flux est alors combinée aux conditions à l'interface (Eq. 2.8) :

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s}{\nu_s c_s^* - 1} \frac{-\tilde{D}c}{R_i \ln(R_i/R_w)} \ln \left(\frac{1 - x_s^w}{1 - x_s^*} \right). \quad (2.15)$$

Cette relation correspond à la vitesse du ménisque au cours du temps, elle quantifie le séchage.

Cette relation peut être simplifiée dans les cas suivants :

- Le cas d'un solvant dont la masse volumique à l'état gazeux est bien plus faible que celle à l'état liquide. L'inéquation $\rho_s^g \ll \rho_s^l$ en rappelant que $\rho_s^g = M_s/c_s^*$ et $\rho_s^l = M_s/\nu_s$ donne $\nu_s c_s^* \ll 1$;
- Le cas d'un solvant peu volatil. Dans ce cas, la fraction molaire du solvant dans la phase gaz est faible. À l'interface, cette fraction x_s^* est donc nettement inférieure à 1.

Dans le cas de l'évaporation d'un solvant peu volatil dont les masses volumiques en phase gaz et liquide sont très différentes, l'équation de séchage (Eq. 2.15) se simplifie et s'écrit de la façon suivante :

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s \tilde{D} (c_s^* - c_s^w)}{R_i \ln(R_i/R_w)} \quad (2.16)$$

Dans le cas d'un liquide pur, $c_s^* = c_s^{\text{sat}}$. En appelant $a_w = c_s^w/c_s^{\text{sat}}$, l'équation de séchage s'écrit :

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s \tilde{D} c_s^{\text{sat}} (1 - a_w)}{R_i \ln(R_i/R_w)}. \quad (2.17)$$

a_w correspond au rapport entre la fraction de solvant à l'extérieur de la cellule et sa concentration à saturation. Si le solvant est l'eau, a_w correspond au taux d'humidité dans la pièce.

TABLE 2.1 – Estimation de la fraction molaire de solvant à l'interface ainsi que du volume molaire

Nom du solvant	P_{sat} (Pa)	x_s^*	ν_s ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	$\nu_s c_s^{\text{sat}}$ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
eau	$2.3 \cdot 10^3$	0.023	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
heptane	$4.6 \cdot 10^3$	0.046	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-5}$
butanol	$0.6 \cdot 10^3$	0.006	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
aniline	$0.4 \cdot 10^3$	0.004	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$

Le tableau 2.1 présente pour quatre solvants la fraction molaire de solvant dans la phase gaz ainsi que le facteur $\nu_s c_s^{\text{sat}}$. Ces valeurs sont calculées à pression atmosphérique et à 20°C. Dans ces conditions $c = P/RT = 41 \text{ molL}^{-1}$. La fraction molaire du solvant à l'interface est $x_s^* = c_s^{\text{sat}}/c = P_{\text{sat}}/RTc$. Comme vu précédemment, $\nu_s = M_s/\rho_s^l$. Les valeurs de P_{sat} , ρ_s^l sont issues de la littérature [60, 63]. Ce tableau met en évidence que pour ces quatre solvants, les deux critères $x_s^* \ll 1$ et $\nu_s c_s^{\text{sat}} \ll 1$ sont respectés, l'équation 2.17 est donc applicable pour ces systèmes.

Reprenons maintenant l'équation de séchage établie précédemment (Eq. 2.17). Les termes $(1 - a_w)$ et $\ln(R_i/R_w)$ influencent peu la vitesse du rayon du fait de leur faible

ordre de grandeur vis-à-vis des autres termes. Approximativement, la vitesse du rayon peut être écrite $\dot{R}_i \approx \nu_s \tilde{D} c_s^{\text{sat}} / R_i$. Pour le cas d'un solvant avec $\nu_s c_s^{\text{sat}} \ll 1$, on a donc $\dot{R}_i \ll \tilde{D} / R_i$: nous retrouvons que le régime peut être considéré comme quasistationnaire dans le cas de solvants peu volatils.

Adimensionnement de l'équation de séchage d'un liquide pur

Pour plus de simplicité dans l'écriture, nous nous sommes inspirés de l'adimensionnement proposé par Clément et Leng [45] :

$$r = R/R_0, \quad \alpha = (R_i(t)/R_0)^2, \quad \beta = (R_0/R_w)^2,$$

avec R_0 le rayon initial de la goutte.

$$\tau = t/\tau_d, \quad \text{avec } \tau_d = R_w^2 / (4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}),$$

τ_d représente le temps caractéristique de séchage de la goutte. Comme nous le verrons plus tard, ce temps correspond au temps nécessaire pour qu'une goutte de la taille du wafer s'évapore entièrement. L'adimensionnement de l'équation 2.17 avec ces variables mènent à ce que nous nommerons tout au long de ce manuscrit l'équation de séchage pour un liquide pur :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1 - a_w}{\beta \ln(\alpha\beta)}. \quad (2.18)$$

La solution de cette équation est :

$$t = \frac{\tau_d}{1 - a_w} (\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1) - \beta(\ln(\beta) - 1)). \quad (2.19)$$

Le temps τ_f représente le temps pour lequel la fin de l'évaporation a lieu. Ce temps correspond à la valeur de t obtenue avec l'équation 2.19 quand $\alpha = 0$. L'équation suivante donne l'expression de ce temps :

$$\tau_f = \frac{\tau_d}{1 - a_w} \beta (1 - \ln(\beta)) \quad (2.20)$$

$$\tau_f = \frac{R_0^2}{(1 - a_w) 4\nu_s c_s^* \tilde{D}} (1 - 2\ln(R_0/R_w)) \quad (2.21)$$

On note que pour $\beta = 1$ c'est-à-dire quand $R_0 = R_w$, $\tau_f = \tau_d$. Nous retrouvons alors que ce temps caractéristique correspond au temps nécessaire pour vider entièrement une cellule par évaporation.

L'aire adimensionnée de la goutte varie donc entre $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$ entre les temps $\tau = 0$ et $\tau = \tau_f/\tau_d$ représenté par le marqueur rouge sur la figure 2.3.a. La mesure de la pente obtenue par représentation de l'équation 2.19 sur la figure 2.3.b est une méthode pour retrouver le coefficient de diffusion dans la phase gaz du solvant. En effet la représentation

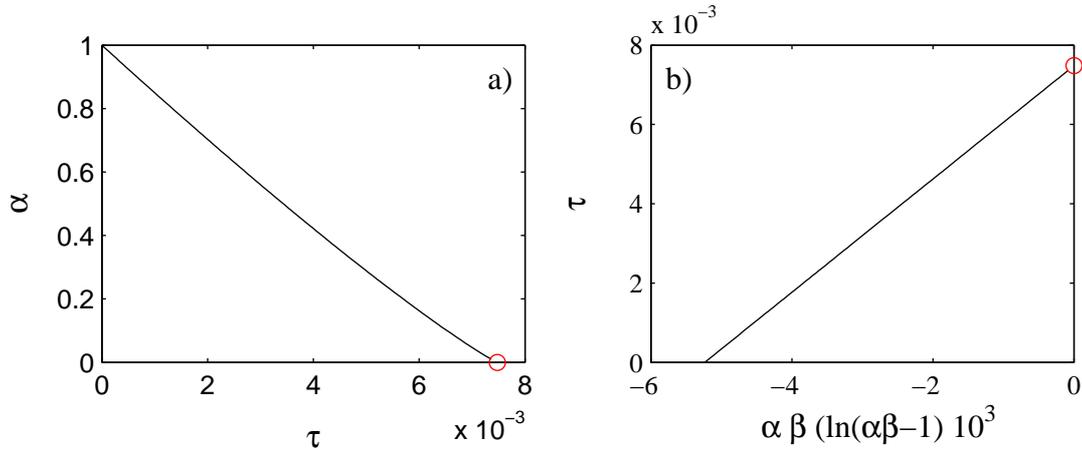


FIGURE 2.3 – Représentation en variables adimensionnées du séchage d'une goutte d'eau. (a) Évolution de l'aire en fonction du temps. (b) Représentation de la solution issue de l'équation de séchage (Eq. 2.19). Les deux marqueurs rouges sur chaque graphique correspondent au temps final de séchage τ_f adimensionné.

du temps en fonction de $\alpha\beta(\ln(\alpha\beta)-1)$, donne une droite affine avec un coefficient directeur égale à $\tau_d/(1-a_w)$. Comme τ_d est directement lié au coefficient de diffusion dans la phase gaz, cette méthode expérimentale permet d'obtenir ce coefficient avec une bonne précision comme nous le verrons dans le chapitre suivant (Chap. 3 Sec. 3.4 page 65). Il est intéressant de noter que dans la littérature Marrero *et al.*, qui ont répertorié les diverses méthodes pour accéder à ce coefficient, retiennent l'évaporation d'une goutte comme une des méthodes possibles [64].

Afin d'avoir un ordre de grandeur de τ_f , calculons le temps de séchage pour une goutte d'eau pure avec un rayon initial $R_0 = 1$ mm, un rayon de cellule $R_w = 4$ cm et l'humidité à l'extérieur de la cellule $a_w = 0.3$. En utilisant les valeurs du tableau 2.1, on obtient un temps caractéristique de séchage de $\tau_d = 9 \cdot 10^5$ s. Dans ce cas, la goutte a fini de s'évaporer pour $\tau_f \approx 112$ min. Ces valeurs correspondent à celles que l'on retrouve dans le cadre d'une expérience typique de séchage. Cela vérifie l'hypothèse quasi-stationnaire : les trois minutes nécessaires pour que le gradient en phase gaz s'établisse sont négligeables devant le temps d'évaporation complet d'une goutte qui est d'environ deux heures.

Influence de paramètres sur la cinétique de séchage

Le temps de séchage varie en fonction de quatre paramètres : le rayon initial de la goutte, le rayon de la cellule, l'humidité à l'extérieur de la cellule et les propriétés diffusionnelles du solvant étudié. La figure 2.4 représente le temps de fin de séchage en fonction des trois premiers paramètres cités. L'influence du coefficient de diffusion n'est pas discutée car il est propre à un solvant. Pour chacune des trois figures la configuration est la suivante : a) seul le rayon initial de la goutte varie et $R_w = 4$ cm et $a_w = 0.3$. b) seul le rayon de la

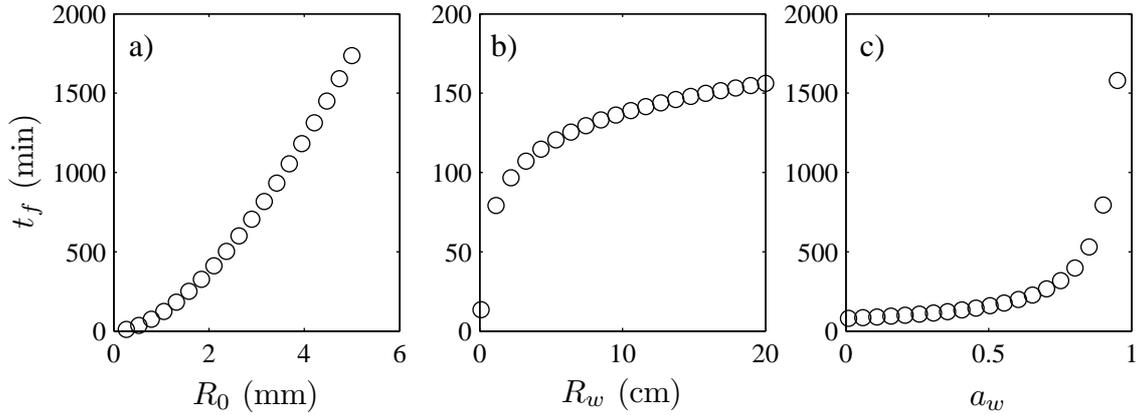


FIGURE 2.4 – Variation du temps de séchage en fonction de trois paramètres : a) le rayon initial de la goutte avec $R_w = 4$ cm et $a_w = 0.3$, b) le rayon de la cellule avec $R_0 = 1$ mm et $a_w = 0.3$ et c) l'humidité à l'extérieur de la cellule avec $R_0 = 1$ mm et $R_w = 4$ cm.

cellule varie et $R_0 = 1$ mm et $a_w = 0.3$. Enfin c), seule l'humidité à l'extérieur de la cellule varie et $R_0 = 1$ mm et $R_w = 4$ cm.

Il apparaît clairement que le facteur prédominant dans la détermination du temps de fin de séchage est le rayon initial de la goutte. Un rapport supérieur à 50 est observé entre le séchage d'une goutte avec $R_0 = 0.5$ mm et une goutte avec $R_0 = 5$ mm. L'humidité de l'air, dont la variation est en $1/(1 - a_w)$ influe également sur le séchage. En effet, plus l'air extérieur, dans le cas où le solvant est de l'eau, est humide, plus l'évaporation de la goutte sera lente. Concernant le dernier paramètre, le rayon du wafer, il suit une variation logarithmique $\ln(R_0/R_w)$. À partir d'une certaine taille de wafer ($R_w > 5$ cm) ce paramètre influe très modérément sur le temps de séchage. Dans la réalité expérimentale, β est très souvent un petit paramètre (rayon de goutte typique ≈ 1 mm, $R_w = 4$ cm). Dans ce cas la position précise de cette goutte au milieu du wafer (par exemple un léger écart au centre de la cellule) influe peu sur les conditions d'évaporation (les conditions d'humidité imposées au bord du wafer sont « loin » de la goutte). Ceci a été confirmé par des simulations en deux dimensions par éléments finis [65].

L'étude d'un solvant *peu volatil dont les masses volumiques à l'état liquide et gazeux sont très différentes* peut donc dans cette géométrie être réalisée très facilement en suivant simplement le rayon de la goutte en fonction du temps. Grâce à l'équation 2.17 établie dans ce cadre (en notation adimensionnée Eq. 2.18), la cinétique peut donc être étudiée. Trois facteurs influencent la cinétique : le premier est l'humidité en solvant dans la pièce. Le second paramètre est le coefficient de diffusion du solvant : le transport dans la phase gaz est principalement diffusif, donc la cinétique est fortement influencée par ce paramètre. Enfin l'aire du wafer (ou le rayon) joue également un rôle même s'il est peu important : plus le wafer est grand, plus la vapeur de solvant a « du chemin à parcourir » et donc plus l'évaporation est lente.

Le tableau 2.2 répertorie pour quatre solvants leurs coefficients de diffusion \tilde{D} et pressions de vapeur saturante P_{sat} ainsi que la vitesse du ménisque correspondante \dot{R}_i . La dernière colonne répertorie le deuxième élément comparatif de l'inéquation apportée par l'approximation quasi-stationnaire \tilde{D}/R_i , ici calculée pour $R_i = R_0 = 1$ mm. La vitesse \dot{R}_i est également calculée en $R_i = R_0$. \tilde{D} et P_{sat} sont issus de la littérature [60]. Les calculs sont menés à 20°C, humidité nulle ($a_w = 0$) et à pression atmosphérique pour une cellule de quatre centimètres de rayon. Pour ces quatre solvants, l'approximation quasi-stationnaire

TABLE 2.2 – Estimations de la vitesse de variation du rayon (\dot{R}_i) de la goutte pour quatre solvants ainsi que du critère lié à l'approximation quasi-stationnaire.

Nom du solvant	\tilde{D} (m^2s^{-1})	P_{sat} (Pa)	\dot{R}_i (ms^{-1})	\tilde{D}/R_0 (ms^{-1})
eau	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^3$	$-120 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
heptane	$0.71 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^3$	$-580 \cdot 10^{-9}$	$0.71 \cdot 10^{-2}$
butanol	$0.87 \cdot 10^{-5}$	$0.6 \cdot 10^3$	$-54 \cdot 10^{-9}$	$0.87 \cdot 10^{-2}$
aniline	$0.74 \cdot 10^{-5}$	$0.4 \cdot 10^3$	$-30 \cdot 10^{-9}$	$0.74 \cdot 10^{-2}$

peut être utilisée.

Pour aller plus loin, une goutte de mélange et non plus de solvant pur est considérée. L'équation précédente de séchage sera alors modifiée, notamment car le soluté présent dans la goutte influence la cinétique de séchage. Pour pouvoir alors résoudre ce problème dans son ensemble, les transports dans la phase liquide sont étudiés dans la section suivante.

2.1.3 Séchage d'une goutte de mélange

Le séchage d'une goutte de solution ou de dispersion diffère d'un solvant pur. En effet, lorsqu'une goutte de solution s'évapore, la concentration en soluté augmente au cours du séchage. Ce changement de concentration au cours du temps a une influence sur la pression partielle du liquide qui est le moteur de l'évaporation. Lorsqu'un liquide présente une interface avec un gaz, les molécules de solvant occupent la phase gaz jusqu'à atteindre un équilibre donné par la pression de vapeur saturante P_{sat} . Dans la géométrie d'une goutte confinée entre deux plaques, la pression de la phase gaz proche de l'interface est égale à la pression de vapeur saturante. À l'extérieur de la cellule, la pression partielle du solvant est constante (égale à l'humidité de la pièce pour le cas de l'eau ou nulle pour les autres solvants). Le séchage a donc lieu tant que la pression partielle au bord de la goutte est supérieure à la pression partielle à l'extérieur de la cellule. Cette condition est toujours vérifiée pour un solvant pur puisque l'humidité est un pourcentage de la pression de vapeur saturante. En revanche lorsqu'un soluté est en solution, la pression partielle du solvant est modifiée avec la concentration en soluté [66] comme l'illustre la figure 2.5. L'expression du potentiel chimique et de l'activité de la solution va permettre de quantifier l'influence du

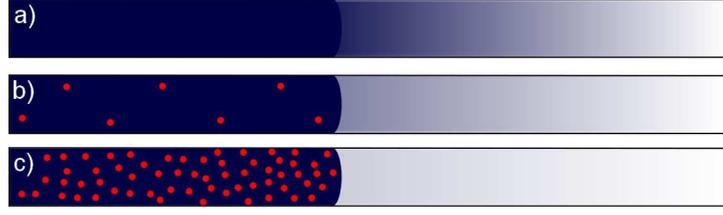


FIGURE 2.5 – Coupe du rayon de la cellule schématisant l'influence du soluté sur le profil d'évaporation. Les coupes nommées a), b) et c) correspondent à des concentrations croissantes en soluté dans la phase liquide. Parallèlement la pression de vapeur saturante diminue à l'interface.

soluté sur la cinétique de séchage. Le potentiel chimique d'un solvant (ou liquide pur) en phase gaz s'écrit [66] :

$$\mu^g = \mu_0^g + RT \ln(p/p_0), \quad (2.22)$$

avec μ_0^g le potentiel chimique de référence de la phase gaz, p la pression partielle du solvant et p_0 la pression de référence. À l'équilibre thermodynamique gaz/liquide, les potentiels chimiques du liquide et du gaz sont égaux et la pression de vapeur de solvant dans la phase gaz est alors égale à la pression de vapeur saturante P_{sat} , c'est-à-dire :

$$\mu^l = \mu^g = \mu_0^g + RT \ln(P_{sat}/p_0). \quad (2.23)$$

Le potentiel chimique du solvant, ou liquide pur, dans la phase gaz peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\mu^g = \mu^l + RT \ln(p/P_{sat}). \quad (2.24)$$

Dans le cas d'une solution, la pression partielle du solvant est influencée par la présence de soluté. À l'interface $p \neq P_{sat}$. Cette nouvelle pression à l'interface est notée p^* . L'indice s indique le solvant dans une solution et l'absence d'indice indique le solvant pur. À l'équilibre avec la phase gaz les potentiels chimiques s'écrivent donc :

$$\mu_s^g = \mu_s^l = \mu^l + RT \ln(p^*/P_{sat}) = \mu^l + RT \ln a, \quad (2.25)$$

avec a l'activité de la solution. Par identification, l'activité est alors égale au rapport entre la pression partielle de solvant à l'interface et la pression de vapeur saturante du liquide pur. Dans le cas des gaz parfaits $a = p^*/P_{sat} = c_s^*/c_{sat}$. c_{sat} est donc la concentration en vapeur de solvant à pression de vapeur saturante et c_s^* la concentration à l'interface en vapeur de solvant.

Dans l'équation de séchage trouvée précédemment (Eq. 2.16), la concentration à l'interface en solvant n'est donc plus égale à la concentration à pression de vapeur saturante mais à la concentration en vapeur de solvant à l'interface c_s^* . Elle dépend de la concentration en soluté à l'interface :

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s \tilde{D}(c_s^*(\phi^*) - c_s^w)}{R_i \ln(R_i/R_w)}. \quad (2.26)$$

ϕ^* correspond à la fraction volumique en soluté à l'interface. De cette relation, l'équation de séchage pour une solution devient :

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s \tilde{D} c_s^{\text{sat}} (a(\phi^*) - a_w)}{R_i \ln(R_i/R_w)}. \quad (2.27)$$

Cette équation permet de décrire l'évolution du rayon de la goutte en fonction du temps. Elle fait intervenir l'activité de la solution en fonction de la concentration à l'interface ($a(\phi^*)$). Une seconde équation décrivant le champ de concentration dans la goutte doit alors être écrite pour pouvoir résoudre le problème dans son ensemble.

Les équations se limitent au cas d'un mélange binaire composé d'un solvant peu volatil et d'un soluté non volatil. La somme de la fraction volumique du soluté ϕ et du solvant ϕ_s est égale à un. La vitesse volumique moyenne v_v est définie par [60, 61, 59] :

$$v_v = j + j_s, \quad (2.28)$$

avec j et j_s les flux volumiques respectifs du soluté et du solvant. Par ailleurs, le mélange est considéré simple, c'est-à-dire que la densité ρ_m du mélange varie comme $\rho_m = \rho_s(1-\phi) + \rho\phi$, avec ρ_s et ρ les masses volumiques respectives du solvant et du soluté. Les flux volumiques sont alors définis par :

$$j = \phi v_v^l = \phi v_v - D(\phi) \nabla \phi, \quad (2.29)$$

$$j_s = \phi_s v_{v,s}^l = \phi_s v_v - D(\phi_s) \nabla \phi_s, \quad (2.30)$$

avec $v_{v,s}^l$ et v_v^l les vitesses volumiques respectives du solvant et du soluté. Comme précédemment lors de l'écriture des équations de transport dans la phase gaz, le flux présente deux termes : le premier correspond à la convection des solutés dans la goutte et le second à la diffusion. Comme pour la phase gaz, le coefficient de diffusion mutuel du solvant dans le soluté est égal à celui du soluté dans le solvant. Dans ce cas, la vitesse volumique moyenne obéit à $\nabla \cdot v_v = 0$ [67]. Pour une goutte au repos la vitesse volumique moyenne est nulle. Le flux volumique s'écrit alors :

$$j = -j_s = -D(\phi) \nabla \phi. \quad (2.31)$$

Cette équation fait intervenir $D(\phi)$, le coefficient mutuel de diffusion du mélange dans le référentiel de la vitesse volumique. Ce coefficient, difficile à quantifier expérimentalement, permet de déterminer la relaxation des gradients de concentration quelle que soit la concentration en soluté. De ce fait, ce coefficient est intimement relié aux propriétés cinétiques et de mélange de la solution ou de la dispersion.

Grâce à la loi de conservation du soluté dans la goutte, le champ de concentration (comme pour l'équation 2.9) s'écrit au sein de la goutte :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi v_v^l) = \nabla \cdot (D(\phi) \nabla \phi). \quad (2.32)$$

La conservation de la masse sur une interface mobile compte alors un terme supplémentaire par rapport au modèle d'une goutte de solvant pur (Eq. 2.5). Il est lié au transport

de solutés schématisé sur la figure 2.2.b. Dans ce cas, le flux massique dans la phase liquide n'est plus nul. Les conditions aux limites s'écrivent alors à l'interface [62] :

$$0 = n_a^* - c_a^* \dot{R}_i, \quad (2.33)$$

$$j^* - \phi^* \dot{R}_i = 0, \quad (2.34)$$

$$j_s^* - (1 - \phi^*) \dot{R}_i = \nu_s (n_s^* - c_s^* \dot{R}_i), \quad (2.35)$$

Finalement, pour une goutte de solution, le modèle complet s'écrit avec deux relations : la première (Eq. 2.36) décrit l'évolution du rayon de la goutte avec le temps. Elle permet d'accéder à la cinétique de séchage de la goutte, ainsi qu'à l'activité de la solution. La seconde équation (Eq. 2.37) décrit les champs de concentration observés dans la goutte. Ils permettent de quantifier les différents gradients de concentration présents ainsi que de déterminer le coefficient de diffusion mutuel.

$$\dot{R}_i = \frac{\nu_s \tilde{D} c_s^{\text{sat}} (a(\phi^*) - a_w)}{R_i \ln(R_i/R_w)}, \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot (D(\phi) \nabla \phi), \quad (2.37)$$

Ce modèle peut être utile de deux manières : si l'évolution de l'aire de la goutte ainsi que de ses champs de concentration au sein de la goutte sont connus alors il permet de quantifier l'activité de la solution ou le coefficient de diffusion mutuel. En revanche si l'activité de la solution est connue ainsi que son coefficient de diffusion, alors ce modèle permet de prédire le comportement de la goutte en tout point et tout au long du séchage.

2.1.4 Modèle général adimensionné

Nous avons précédemment adimensionné l'équation de séchage, procédons de même pour l'ensemble du modèle. Le système de variables adimensionnées est rappelé ci-dessous :

$$r = R/R_0, \quad \alpha = (R_i(t)/R_0)^2, \quad \beta = (R_0/R_w)^2,$$

avec R_0 le rayon initial de la goutte.

$$\tau = t/\tau_d, \quad \text{avec } \tau_d = R_w^2 / (4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}),$$

$$\hat{D}(\phi) = D(\phi)/D_0,$$

avec D_0 le coefficient de diffusion à la concentration nulle, c'est-à-dire $\hat{D}(0) = 1$.

Avec un tel système de variables, la condition initiale pour l'aire adimensionnée α est $\alpha(\tau = 0) = 1$. Les évolutions de l'aire α et de la concentration ϕ ainsi que la condition aux limites s'écrivent en variables adimensionnées :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{a(\phi^*) - a_w}{\beta \ln(\alpha\beta)}, \quad (2.38)$$

$$\partial_\tau \phi = \frac{1}{r} \partial_r \left(r \frac{\hat{D}(\phi)}{\text{Pe}} \partial_r \phi \right) \quad \text{pour } r < \sqrt{\alpha}, \quad (2.39)$$

$$\frac{a(\phi^*) - a_w}{2\sqrt{\alpha}\beta \ln(\beta\alpha)} = -\frac{\hat{D}(\phi^*)}{\text{Pe}} \frac{\partial_r \phi^*}{\phi_*} \quad \text{quand } r = \sqrt{\alpha}. \quad (2.40)$$

Ce modèle dépend d'un nombre Pe construit comme un nombre de Péclet puisqu'il compare la surface explorée par diffusion $D_0\tau_d$ pendant le séchage à l'aire de la goutte R_0^2 :

$$Pe = R_0^2/(D_0\tau_d) = \beta \frac{4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}}{D_0}. \quad (2.41)$$

Ce nombre permet de déterminer si la concentration dans la goutte est homogène, c'est-à-dire que les molécules diffusent rapidement par rapport à l'avancée du ménisque, ou si au contraire le séchage est hétérogène dans la goutte, c'est-à-dire que des gradients de concentration se développent.

Ce modèle dépend donc de trois paramètres importants : le nombre de Péclet, l'humidité relative a_w qui stoppe le séchage lorsque les pressions partielles sont égales entre le bord de la goutte et le bord de la cellule et enfin l'aire initiale β de la goutte. Ce sont ces trois paramètres qui permettent de modifier la cinétique de séchage ou encore les profils de concentration au sein de la goutte.

Dans la section suivante nous allons résoudre numériquement ce modèle et discuter de deux cas particuliers : le cas de solutions diluées et le cas d'une solution de petites molécules, le mélange eau/glycérol.

2.2 Résolutions numériques

Dans cette section nous décrivons la méthode de résolution numérique utilisée. Puis deux cas particuliers sont abordés : le cas de solutions et de dispersions diluées ainsi que le cas d'une solution moléculaire : le mélange binaire eau/glycérol. Ces résultats ont déjà été rapportés dans une publication [68].

2.2.1 Méthode de résolution numérique

Pour pouvoir résoudre facilement ce problème numériquement, nous avons besoin de définir un intervalle fixe pour la variable spatiale. Nous choisissons d'appliquer alors le changement de variable suivant : $\phi(r, t) \rightarrow \phi(u, t)$, avec $r = \sqrt{\alpha u}$ et u allant de 0 à 1. Cette méthode a été utilisée dans la référence [68] et ajoute un terme d'advection à l'équation d'évolution de l'aire. Le système d'équations prend alors la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{a(\phi^*) - a_e}{\beta \ln(\alpha\beta)}, \quad (2.42)$$

$$\partial_\tau(\alpha\phi) = \frac{1}{u} \partial_u(uJ(u)), \quad (2.43)$$

$$J(u) = \frac{\hat{D}(\phi)}{Pe} \partial_u \phi + \frac{u\phi}{2} \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (2.44)$$

$$J(u=1) = 0.$$

J'ai donc utilisé ce jeu d'équation numériquement programmé sous le logiciel Matlab. Ce système d'équation est résolu en utilisant une discrétisation de la variable spatiale u , ainsi

que le schéma numérique de Runge-Kutta au quatrième ordre à l'aide de la fonction ode45 du logiciel Matlab.

2.2.2 Solutions ou dispersions diluées

Tout au long de cette section, le cas d'une solution ou dispersion diluée est étudié. Nous emploierons le terme de solution mais la démarche reste la même pour les dispersions. Ces solutions diluées présentent deux caractéristiques : l'activité est considérée constante et égale à un comme pour un liquide pur et le coefficient de diffusion mutuel adimensionné est égal à un. Pour plus de commodité dans les calculs sans toutefois perdre la généralité du modèle, l'humidité ou la pression partielle en solvant à l'extérieur de la cellule est considérée comme nulle.

Ce modèle ne dépend donc maintenant que de deux paramètres : l'aire initiale de la goutte rapportée à l'aire du wafer β et le nombre de Péclet Pe . Du fait de toutes ces hypothèses, l'évolution de l'aire de la goutte ne dépend plus de la concentration de la goutte au cours du séchage. Ces hypothèses permettent d'utiliser la relation démontrée dans le cas du séchage d'un solvant pur (Eq. 2.17) qui s'écrit en variables adimensionnées, à humidité extérieure nulle :

$$\beta \ln(\alpha\beta) \frac{d\alpha}{d\tau} = 1. \quad (2.45)$$

$$(2.46)$$

La solution de cette équation ainsi que la définition du temps de fin de séchage sont alors rappelés (Eq. 2.20 et Eq. 2.21) :

$$t = \tau_d \alpha \beta (\ln(\alpha\beta) - 1) - \tau_d \beta (\ln(\beta) - 1),$$

$$\tau_f = \tau_d \beta (1 - \ln(\beta)).$$

Cette solution montre que lorsqu'une goutte de solution diluée s'évapore, tracer $t = f(\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1))$ revient à tracer une droite affine. Cette droite a un coefficient directeur égal à τ_d . À partir de ce temps caractéristique, le coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz est aisément déterminé par définition de ce temps. Enfin l'ordonnée à l'origine de cette droite nommée τ_f correspond au temps de fin de séchage.

Revenons maintenant sur la définition du nombre Pe . Ce nombre compare le temps caractéristique de diffusion des solutés dans la goutte au temps caractéristique de séchage. Pour des commodités d'écriture, il a été adimensionné de la façon suivante (rappel de l'équation 2.41) :

$$Pe = R_0^2 / (D_0 \tau_d) = \beta \frac{4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}}{D_0}.$$

Dans cette définition, le temps typique de convection est choisi comme le temps nécessaire pour qu'une goutte de la taille du wafer sèche. Nous pouvons introduire un nouveau nombre

de Péclet qui utilise comme temps typique de convection le temps mis par une goutte de rayon initial R_0 pour s'évaporer, c'est-à-dire le temps de séchage τ_f . La contribution de la diffusion reste inchangée et égale à R_0^2/D_0 . Ce nouveau Péclet s'écrit alors :

$$\tilde{\text{Pe}} = \frac{R_0^2}{D_0 \tau_f} = \frac{\text{Pe}}{\beta(1 - \ln \beta)}. \quad (2.47)$$

Il est maintenant aisé de distinguer deux cas lors du séchage d'une goutte (on considère par la suite $\beta \ll 1$ comme expérimentalement) :

- Le cas où les solutés diffusent plus rapidement que le ménisque n'avance soit $\tilde{\text{Pe}} \ll 1$. À ce moment là, les champs de concentration sont homogènes au sein de la goutte. Pour se trouver dans ce cas, il faut que cette inégalité soit respectée :

$$\text{Pe} \ll \beta(1 - \ln \beta) \approx -\beta \ln \beta. \quad (2.48)$$

- Le second cas est celui où les solutés diffusent trop lentement par rapport à l'avancée du ménisque $\tilde{\text{Pe}} \gg 1$. Alors, des gradients de concentration se développent au sein de la goutte, entre le bord de la goutte et le centre. Pour se situer dans ce cas-ci, il faut que cette inégalité soit respectée :

$$\text{Pe} \gg \beta(1 - \ln \beta) \approx -\beta \ln \beta. \quad (2.49)$$

La résolution numérique de l'équation 2.39 permet alors de prédire l'évolution des champs de concentration dans la goutte dans les différents cas. La figure 2.6 représente la résolution numérique du modèle pour une goutte à différents nombres de Péclet. Cette goutte a un rayon initial $R_0 = 1$ mm et elle est confinée dans une cellule de rayon $R_w = 4$ cm. Comme il a été mentionné au début de cette partie, nous nous intéressons à une goutte de solution diluée où $a = 1$ et $D = D_0$. Le solvant est l'eau. Dans ces conditions, $\beta = 6.25 \cdot 10^{-4}$, $\tau_d = 9 \cdot 10^5$ s. Le critère $-\beta \ln \beta$ dans ces conditions est égal à 10^{-2} . Trois cas sont résolus :

$\text{Pe} = 10^{-1} \gg -\beta \ln \beta$: les champs de concentration sont hétérogènes et de forts gradients se développent localement au bord de la goutte (en considérant fort un gradient d'une amplitude supérieur à 10). Ce cas est analogue à un problème unidirectionnel de filtration où le ménisque joue le rôle d'une membrane retenant le soluté [68]. À partir de cette analogie un critère est déterminé. Les gradients de concentration sont hétérogènes pour $\text{Pe} \gg -2\beta \ln \beta$. Ce critère trouvé est très proche du notre.

$\text{Pe} = 10^{-2} \approx -\beta \ln \beta$: les gradients de concentration sont toujours présents mais avec une amplitude faible (≈ 1) et les gradients ne sont plus localisés, ils s'étendent sur tout le rayon de la goutte.

$\text{Pe} = 10^{-3} \ll -\beta \ln \beta$: les champs de concentration sont homogènes, les gradients de concentration sont inexistant. Dans ce cas, la concentration à l'interface ϕ^* est égale à la concentration moyenne ϕ_m dans la goutte et $\phi_m(t) = \phi_0/\alpha$. Dans le cas d'une solution, cela permet de simplifier le système d'équations 2.38-2.40. L'équation décrivant l'évolution de l'aire de la goutte (Eq. 2.38) au cours du temps permet d'obtenir la concentration au

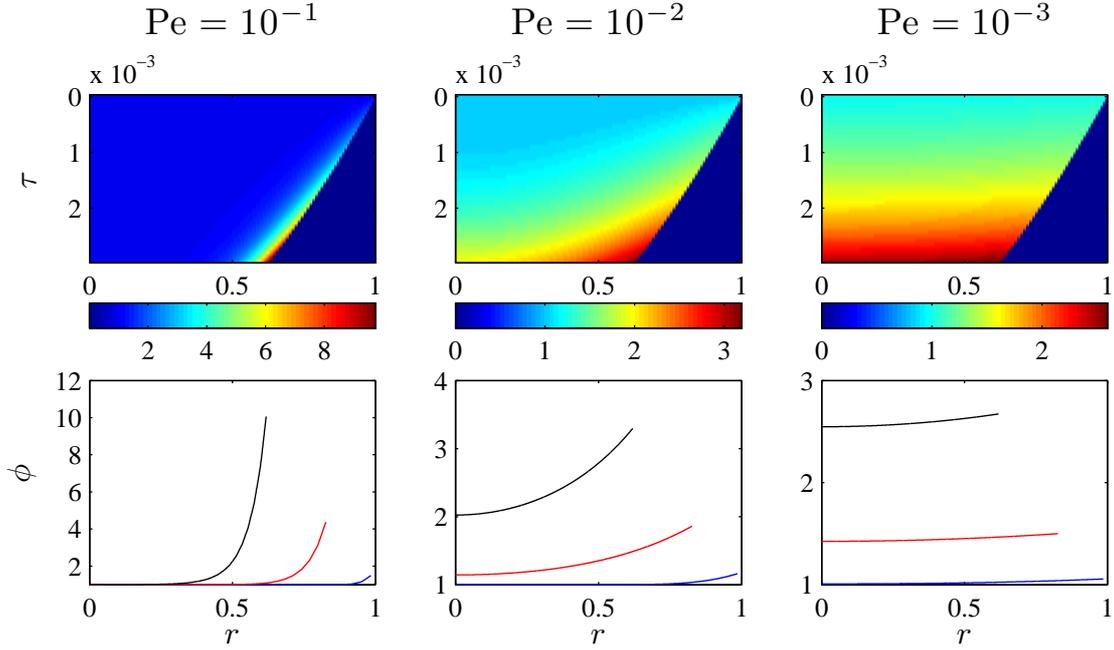


FIGURE 2.6 – Influence du nombre de Péclet sur l'établissement de gradients de concentration dans la goutte pour $\beta = 6.25 \cdot 10^{-4}$ ($R_0 = 1$ mm et $R_w = 4$ cm). Les cartographies représentent le champ de concentration de la goutte au cours du séchage grâce à un code couleur. Les tracés en-dessous représentent les profils de concentration à trois instants différents en unités adimensionnées : en bleu $t = 0.1 \cdot 10^{-3}$, en rouge $t = 1.5 \cdot 10^{-3}$ et en noir $t = 3 \cdot 10^{-3}$.

cours du temps. Ce cas n'est accessible que pour une gamme de solutions respectant :

$$\text{Pe} \ll \beta \frac{4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}}{D_0} \approx -\beta \ln \beta, \quad (2.50)$$

$$\text{c'est-à-dire, } D_0 \gg \frac{4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}}{-\ln \beta}. \quad (2.51)$$

Pour une cellule de 4 cm de rayon et une goutte de 1 mm de rayon dont l'eau est le solvant, la condition pour mesurer la concentration de la goutte juste en observant l'évolution de l'aire est $D_0 \gg 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Cette condition est donc respectée pour des solutions de petites molécules uniquement.

Dans la section suivante, le binaire eau/glycérol est étudié. Ce binaire a une activité et un coefficient de diffusion mutuel dépendant de la concentration.

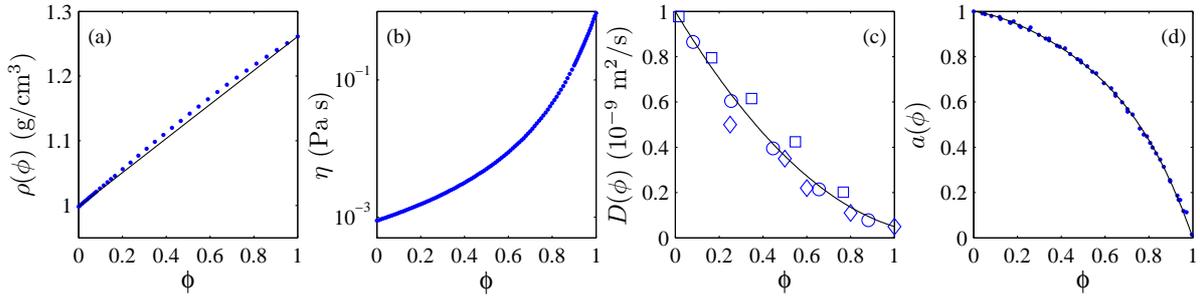


FIGURE 2.7 – Propriétés du mélange eau/glycérol variant avec la fraction volumique en glycérol ϕ à $T = 25^\circ\text{C}$: a) densité du mélange, la ligne continue correspond à $\rho(\phi) = \rho_{gly}\phi + (1 - \phi)\rho_e$, avec ρ_{gly} et ρ_e les masses volumiques respectives de glycérol et d’eau. Les points bleus représentent les données de la littérature [63]. b) Viscosité du mélange en fonction de la concentration (données issues de la littérature [69]). c) Coefficient mutuel de diffusion, les différents symboles bleus représentent les données de la littérature [70, 71, 72] et la ligne continue l’ajustement issu de ces données. d) Activité de la solution, de même les points bleus représentent les données de la littérature [73, 74, 75], la ligne continue représente l’ajustement utilisé issu de ces données.

2.2.3 Solution moléculaire : le mélange eau/glycérol

Masse volumique, viscosité, coefficient mutuel de diffusion et activité du mélange eau/glycérol

L’activité et le coefficient de diffusion mutuel du mélange eau/glycérol varient avec la concentration en glycérol. Ce comportement est aussi observé pour les solutions polymériques comme nous le verrons par la suite. Nous avons choisi d’étudier le binaire eau/glycérol pour trois raisons majeures : i) ce binaire peut être considéré comme un mélange simple, ii) son activité ainsi que son coefficient de diffusion mutuel sont connus, iii) le glycérol peut être considéré comme un soluté non volatil ($P_{\text{sat}} = 44.6 \text{ Pa}$). La figure 2.7.a représente les valeurs de la masse volumique du mélange en fonction de la fraction volumique en glycérol, issues de la littérature [63]. La loi affine utilisée pour les mélanges de liquides simples : $\rho(\phi) = \rho_{gly}\phi + (1 - \phi)\rho_e$, avec ρ_{gly} et ρ_e les masses volumiques liquides du glycérol et de l’eau, est une bonne approximation pour obtenir facilement la masse volumique du mélange. Cela montre que le binaire eau/glycérol peut effectivement être considéré comme un mélange simple de liquides [62].

La figure 2.7.b représente les valeurs de la viscosité issues de la littérature [69].

La figure 2.7.c représente les valeurs du coefficient de diffusion mutuel issues de la littérature. Ces données ont été acquises par les auteurs grâce à diverses méthodes comme l’interférométrie holographique [71, 72] ou encore la dispersion de Taylor couplée avec la technique interférométrique de Gouy [70]. Ces méthodes donnent des résultats avec une dispersion non négligeable due à la difficulté d’obtenir expérimentalement ce coefficient. Un ajustement de ces données est représenté par une ligne continue sur la figure. Nous

utiliserons comme relation de $D(\phi)$:

$$D(\phi) = 0.6517\phi^2 - 1.6012\phi + 0.9994. \quad (2.52)$$

Enfin, la figure 2.7.d représente l'évolution de l'activité de la solution en fonction de la concentration. Les points bleus représentent les données issues de la littérature, et en noir l'ajustement de ces données par l'équation suivante :

$$a(\phi) = (1 - \phi)(1 + 0.8714\phi - 0.094\phi^2 + 1.009\phi^3). \quad (2.53)$$

L'acquisition précise de ces données conduit à une dispersion inexistante. Ces valeurs sont parfois difficiles à mesurer, par exemple certains auteurs attendent l'équilibre thermodynamique pendant trois à six jours [73]. Nous décrivons dans le chapitre 3 section 3.2.3 page 54 une méthode simple pour mesurer l'activité de cette solution en fonction de la concentration en observant le séchage d'une goutte de solution entre deux plaques.

De manière générale, l'activité est mesurée avec un hygromètre [74]. Pourtant, les valeurs de l'activité sont très importantes, par exemple en génie des procédés. Le dimensionnement d'un réacteur chimique ou encore d'une colonne à distiller nécessite notamment des connaissances sur les interactions entre les différents composants d'un liquide. Des modèles ont été créés comme le non-random two-liquid model (NRTL), l'activity coefficient model (UNIQUAC) ou le Universal Functional Activity Coefficient (UNIFAC) pour décrire le comportement des mélanges à l'équilibre. Par exemple, le modèle semi-empirique UNIFAC est un système de prédiction de l'activité pour des solutions non-électrolytiques non idéales. Cette méthode est basée sur les groupes fonctionnels présents sur les molécules. Les auteurs Marcolli *et al.* ont donc mesuré l'activité du mélange pour la confronter à ce modèle de prédiction ainsi que pour améliorer ce dernier [75].

À présent, le cas du séchage d'une goutte de glycérol qui s'évapore va être résolu à l'aide de notre modèle adimensionné (Eq. 2.38-2.40). Nous utiliserons pour l'activité et le coefficient de diffusion les ajustements issus des données de la littérature (Eq. 2.52 et Eq. 2.53).

Évaporation d'une goutte confinée d'eau et de glycérol

Le mélange eau/glycérol est un mélange binaire moléculaire. La figure 2.8 permet de mettre en évidence la zone où le séchage de la goutte est homogène ($Pe < -\beta \ln \beta$). Le séchage est homogène lorsque la courbe bleue est en dessous la courbe rouge, ce qui correspond pour ce binaire à $\beta < 0.17$. Trois résolutions numériques de notre modèle couplé aux équations reliant activité et concentration ainsi que coefficient de diffusion mutuel et concentration sont réalisées : l'une à $\beta \ll 0.17$, nous choisissons $\beta = 10^{-2}$, une autre intermédiaire avec β du même ordre de grandeur que le critère, nous choisissons $\beta = 10^{-1}$ et enfin une goutte avec un β bien supérieur au critère, nous choisissons $\beta = 8 \cdot 10^{-1}$.

La figure 2.9 représente les trois résolutions faites pour trois β différents. La fin du séchage est remarquablement vite atteinte pour $\beta = 10^{-2}$. Puis le séchage est plus lent quand β augmente. Cet effet s'explique aisément : plus on augmente β plus le nombre de

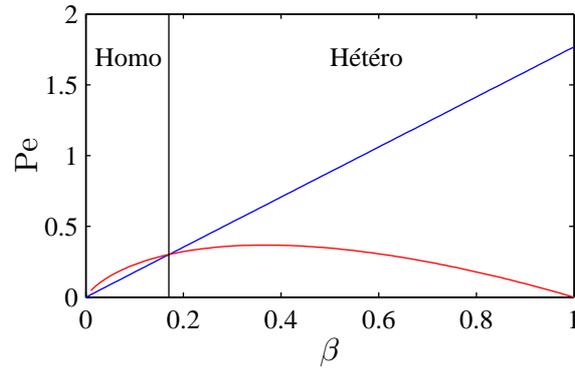


FIGURE 2.8 – Évolution du nombre de Péclet (ligne bleue) ainsi que du critère d’homogénéité (courbe rouge). La zone où la goutte observe un séchage homogène correspond à $Pe < -\beta \ln \beta$, ici pour le binaire eau/glycérol $\beta < 0.17$.

Péclet augmente car il est fonction de ce dernier. Par exemple pour le binaire eau/glycérol, $Pe = 1.768\beta$. Cela revient à dire que plus ce nombre augmente, plus les gradients de concentration au sein de la goutte se développent. Dans le cas où $Pe > -\beta \ln \beta$, c’est-à-dire ici quand $\beta = 0.8$, de forts gradients de concentration s’établissent dans la goutte. Dans ce cas la concentration au bord de la goutte est la plus élevée, l’activité de la solution chute avec l’augmentation de la concentration (Fig. 2.7.c). Les gradients de concentration forment donc une « barrière » à l’évaporation à haut nombre de Péclet.

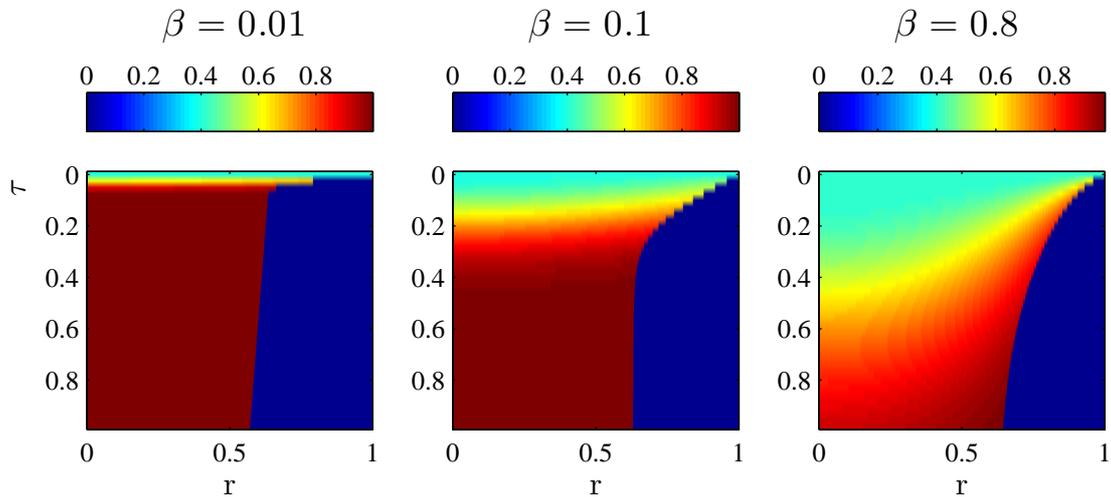


FIGURE 2.9 – Cartographies réalisées pour des valeurs de β différentes. Le champ de couleur correspond au champ de concentration au sein de la goutte, l’abscisse au rayon de la goutte et l’ordonnée au temps de séchage.

Par ailleurs, lorsque le séchage de la goutte est homogène ($\beta < 0.17$), la concentration au bord de la goutte (ϕ^*) peut être considérée comme la concentration moyenne de la goutte à un instant t , comme il a été mentionné dans la section précédente. Dans ce cas, il est possible d'extraire l'activité de mélange grâce à l'évaporation d'une goutte, en s'affranchissant de la mesure des champs de concentration du soluté comme l'ont au préalable montré Clément et Leng [45]. En effet, l'équation reliant l'activité à l'aire de la goutte (Eq. 2.38) lie α à l'activité au bord de la goutte $a(\phi^*)$. Or pour des petits nombres de Péclet (en dessous du critère) de très faibles gradients sont établis, la goutte est donc considérée homogène. Dans ce cas $\phi \approx \phi^* \approx \phi_0/\alpha$. La détermination précise de l'aire de la goutte lors du séchage permet donc d'avoir la concentration dans la goutte au cours du temps. L'équation 2.38 permet de plus de calculer directement l'activité à partir de cette même aire :

$$a(\phi) = a_w + \beta \ln(\alpha\beta) \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (2.54)$$

$$\phi = \phi_0/\alpha. \quad (2.55)$$

La figure 2.10 représente la variation de l'activité en fonction de ϕ grâce aux équations 2.54 et 2.55.

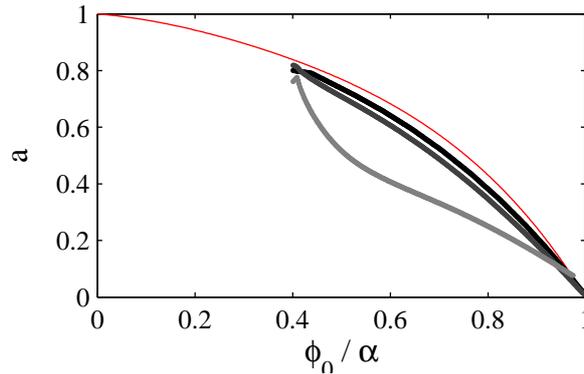


FIGURE 2.10 – Activité théorique (Eq. 2.53 courbe pleine rouge) comparée aux activités issues des résolutions numériques précédentes. Les niveaux de gris correspondent du plus foncé au plus clair à $\beta(= 0.01)$, $\beta(= 0.1)$ et $\beta(= 0.8)$.

Pour des bas nombres de Péclet, l'activité calculée concorde avec celle issue de la littérature. Cette méthode est appliquée dans le chapitre suivant (Chap. 3 Sec. 3.3.5 page 63).

Pour des grands nombres de Péclet, comme le montre la figure 2.10, les gradients de concentration sont importants et la concentration ne peut plus être approximée comme homogène. Ceci est vérifié par la mauvaise correspondance entre l'activité calculée et celle issue de la littérature. Dans ce cas, la mesure des champs de concentration est alors nécessaire. Nous verrons dans le chapitre 4 une méthode de spectroscopie permettant de mesurer ces champs quantitativement.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons délimité le cadre de ce travail de thèse : nous avons décrit la géométrie de travail et avons élaboré un modèle complet pour pouvoir décrire les champs de concentration et l'aire de la goutte au cours du temps. Ce modèle peut être utilisé de plusieurs manières :

- La goutte s'évapore et les champs de concentration au sein de la goutte sont considérés homogènes. Dans ce cas, le simple suivi de l'aire de la goutte permet de suivre l'évolution de la concentration au cours du temps et l'évolution de l'activité de la solution peut alors en être déduite. Comme il a déjà été vu, cette méthode est valable pour des solutions de petites molécules. Cette méthode est illustrée dans le chapitre 3 pour différents mélanges.
- La goutte s'évapore et les champs de concentration sont hétérogènes. Si expérimentalement, l'aire de la goutte ainsi que les profils de concentration sont connus, alors il est a priori possible de déterminer l'activité de la solution en fonction de la concentration ainsi que le coefficient de diffusion mutuel du mélange. Dans le chapitre 4 nous adopterons cette démarche avec un co-polymère tribloc.
- À l'inverse, si la dépendance en fonction de la concentration de l'activité et du coefficient de diffusion mutuel sont connus, il est alors possible de prédire avec précision en tout point, l'aire de la goutte et la concentration en soluté, comme il a été vu ici avec le cas du binaire eau/glycérol.

Enfin, ce chapitre a permis de déterminer un critère d'homogénéité de l'évaporation d'une goutte grâce à l'étude théorique de solutions diluées. En effet, ce critère permet de savoir avec quel rayon de cellule et quel rayon initial de goutte il faut travailler pour avoir un séchage homogène ou hétérogène. Nous discuterons expérimentalement de ce critère dans le chapitre suivant. Par ailleurs, pour certains binaires, il n'est pas possible expérimentalement d'accéder à un séchage homogène (rayon de goutte trop faible ou rayon de cellule démesurément grand), nous présenterons alors une méthode expérimentale pour mesurer les champs de concentration.

Chapitre 3

Séchage de solutions dans des gouttes confinées : observations globales sur une solution moléculaire et un copolymère tribloc

Résumé

Ce chapitre décrit un outil couplé à une méthode d'analyse simple qui permet d'étudier et de caractériser des solutions. Le principe : une goutte, confinée entre deux plaques, qui s'évapore est observée au microscope. Deux solutions illustrent les différentes possibilités de cet outil. Le premier binaire étudié est l'eau/glycérol, une solution dont le séchage est homogène. La visualisation de l'évaporation d'une goutte de ce binaire permet d'étudier la cinétique, de mesurer la concentration au sein de la goutte au cours du temps ainsi que l'activité de la solution en fonction de la concentration. La comparaison de ces résultats avec le modèle développé dans le chapitre 2 montre une bonne correspondance entre la résolution numérique et les résultats expérimentaux.

Le second binaire étudié est une solution de copolymère tribloc, l'eau et le pluronic P104. Ce binaire présente une succession de mésophases. La visualisation de l'évaporation d'une goutte de ce binaire permet d'étudier la cinétique de séchage ainsi que de déterminer la séquence de phases et de construire un diagramme de phases semi-quantitatif. Pour finir, cette méthode permet aussi d'obtenir avec précision le coefficient de diffusion du solvant (l'eau) dans la phase gaz.

Le séchage de solution permet de parcourir « naturellement » toute la gamme de concentration de la solution avec une bonne visualisation des événements grâce au confinement. Dans ce chapitre, nous présentons en détail le dispositif expérimental et l'analyse d'image correspondante pour mesurer rapidement des données cinétiques, thermodynamiques et physico-chimiques. La méthode développée ici nécessite seulement notre cellule et un microscope. Les possibilités qu'offrent cette méthode sont illustrées avec deux solutions : une solution d'eau/glycérol ainsi qu'une solution d'un copolymère tribloc commercialisé sous le nom de Pluronic P104 chez BASF et ANTAROX chez Rhodia.

Le premier binaire étudié, l'eau/glycérol, suit d'après la résolution numérique du chapitre 2, un séchage homogène. La visualisation de l'évaporation d'une goutte de ce binaire permet d'étudier la cinétique de séchage ainsi que de mesurer la concentration ainsi que l'activité de la solution avec le temps. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus grâce à la résolution numérique du modèle.

Le second binaire, l'eau/P104, est une solution de polymères pour laquelle des gradients de concentration se développent au cours du séchage. Malgré un séchage hétérogène, la méthode permet une étude de la cinétique ainsi qu'une visualisation de la succession des mésophases de ce binaire. Un diagramme de phase semi-quantitatif est construit.

Enfin, les expériences réalisées à partir de ces deux binaires permettent de déterminer avec précision le coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz.

3.1 Dispositif expérimental et technique d'analyse

Dans cette section nous présentons le dispositif expérimental nécessaire pour réaliser les expériences décrites dans ce chapitre (Sec. 3.1.1), ainsi que l'analyse d'image effectuée (Sec. 3.1.2). L'analyse d'image de l'évaporation d'une goutte confinée au cours du temps permet d'obtenir avec une bonne précision l'aire de la goutte en fonction du temps, principale variable de l'équation de séchage 2.38, page 32.

3.1.1 Dispositif expérimental

Les expériences qui illustrent ce chapitre ont toutes été réalisées selon le même mode opératoire au sein d'une cellule représentée figure 3.1. Les gouttes de solution ont un volume variant entre 0.5 et 2 μL avec une fraction massique initiale (w_0) en soluté variant de 1 à 20%wt. La goutte est ensuite déposée à l'aide d'une pipette entre deux wafers en verre dont la face intérieure est revêtue de Polydiméthylsiloxane (noté PDMS dans le reste du manuscrit). L'évaporation a ensuite lieu « naturellement » à température, pression et humidité constantes.

Les wafers utilisés sont des disques de borosilicate dont les deux faces sont polies (fournisseur EDIVER). Nous avons choisi de travailler avec des wafers d'un rayon de 4 cm. Cette taille de wafer a été choisie car ces derniers sont faciles à manipuler (ni trop petits ni trop encombrants). Par ailleurs, nous rappelons que la taille du wafer influe peu (logarithmiquement) sur le temps final de séchage de la goutte (Fig. 2.3 page 27). Leur épaisseur

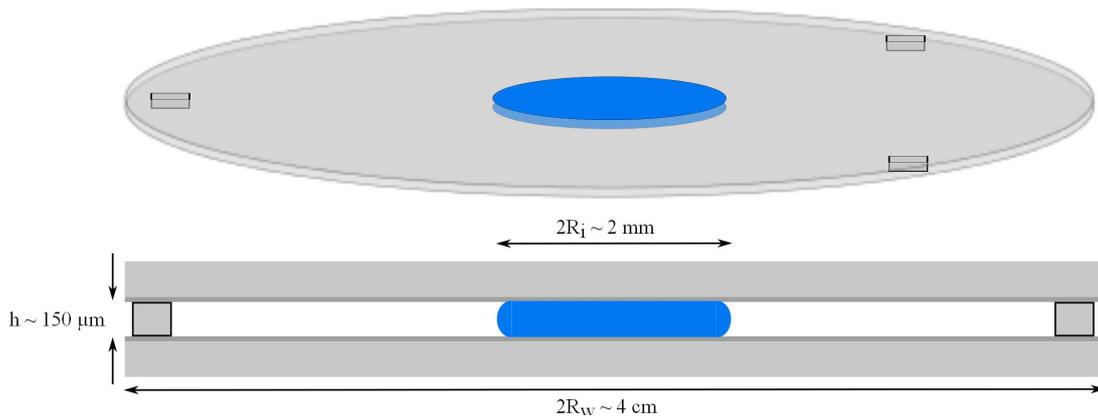


FIGURE 3.1 – Dispositif expérimental complet. Haut : vue en perspective du dispositif, soit deux wafers espacés par trois morceaux de lamelles de microscope confinant une goutte. Bas : coupe de la cellule d'évaporation. En gris clair sont schématisés les wafers en verre et en gris plus foncé la fine couche de PDMS. Les espaceurs sont représentés sur les côtés.

est de 2 mm.

Les faces en contact avec la goutte sont recouvertes par force centrifuge avec du PDMS (Sylgard 184, Dow Corning). Ce revêtement est utilisé pour sa transparence mais surtout car il empêche l'accroche de la ligne de contact. En effet, l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un substrat en PDMS dans l'air est de 100-110°. Le PDMS est déposé à l'aide d'une tournette à 3000 tr/min pendant 40 s avec un pré-étalement à 500 tr/min pendant 10 s. Une fois le revêtement déposé, les wafers sont mis à l'étuve à 65°C pendant 2 h, puis rangés dans des boîtes de Petri à l'abri de la poussière. Plusieurs autres revêtements hydrophobes ont été également essayés comme la silanisation des wafers, ou un mélange toluène/polystyrène : les résultats n'ont pas été concluants en matière d'homogénéité du traitement de surface menant à une accroche de la ligne de contact lors de l'évaporation.

La hauteur de la cellule est contrôlée par des morceaux de lamelles de microscope déposés à trois endroits sur le bord du wafer (Fig. 3.1). Grâce au revêtement, l'espaceur en verre adhère aux deux wafers, ce qui confère une certaine stabilité à la cellule. Bien que la hauteur ne joue pas un rôle prépondérant dans nos expériences, la mesure exacte peut être délicate : les espaceurs s'enfoncent plus ou moins dans la matrice PDMS. Techniquement, à la fin de chaque expérience, nous mesurons la hauteur totale de la cellule en plusieurs points avec un pied à coulisse ainsi que l'épaisseur de chaque wafer. La soustraction (hauteur de la cellule moins les deux épaisseurs des wafers) donne finalement la hauteur h de la goutte. Globalement cette hauteur, pour des morceaux de lamelles de microscope, est $\approx 145 \mu\text{m}$. D'autres espaceurs ont été utilisés comme des morceaux de ruban adhésif ou de papier aluminium pour montrer qu'il n'y a pas d'incidence de la hauteur sur la cinétique (Sec. 3.2).

Enfin, la température ainsi que l'humidité au bord de la cellule sont mesurées grâce à un hygromètre standard. Typiquement, toutes les expériences ont été réalisées entre 23 et 31°C avec une humidité extérieure variant de 30 à 55%. Au cours d'une expérience, un

écart de 2% peut être observé entre les conditions initiales de température et d'humidité de la pièce et celles en fin de séchage.

3.1.2 Analyse d'images

La cellule précédemment décrite est observée au microscope (ou avec une loupe binoculaire). Cela permet d'obtenir un film de la goutte qui s'évapore en fonction du temps. Un exemple de séquence de séchage est donné dans la section 3.3.3 par la figure 3.14 page 61. Un programme d'analyse d'image que nous avons réalisé est alors utilisé pour extraire le volume de la goutte en fonction du temps à partir de la vidéo.

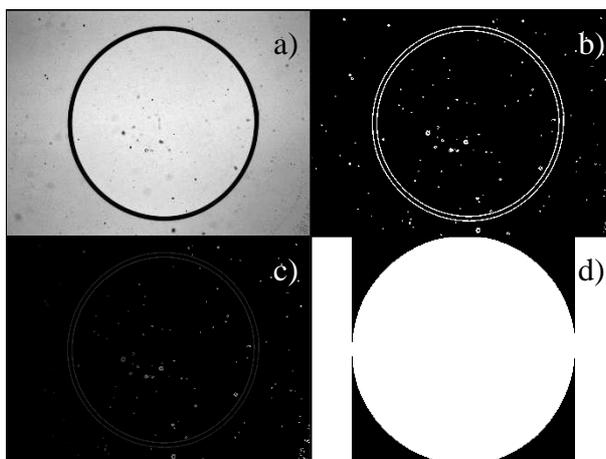


FIGURE 3.2 – Illustration des trois étapes de l'analyse d'image sous le logiciel Matlab. a) Image brute à un instant, b) détection des contours fermés de l'image, c) labellisation des contours fermés illustrés en niveau de gris, d) aire résultante du plus grand contour trouvé.

L'analyse d'image est réalisée sous le logiciel Matlab et l'obtention de l'aire de la goutte se fait en trois temps grâce à trois fonctions :

- en premier lieu, tous les contours fermés sont détectés (Fig. 3.2.b). Cette détection est réalisée avec la fonction « edge » et l'option « sobel » qui correspond à la méthode employée, c'est-à-dire la détection du maximum du gradient des pixels de l'image. La seconde option « nothinning » permet d'augmenter la vitesse de l'algorithme.
- Une fois les contours détectés, la fonction « bwlabeln » permet de les différencier. Ils sont représentés en niveaux de gris sur la figure 3.2.c.
- Enfin, la plus grande aire, celle de la goutte, est mesurée grâce à la fonction « regionprops » accompagnée des options « FilledImage » et « FilledArea » qui permettent de calculer l'aire dont la représentation est donnée sur la figure 3.2.c. En modifiant les options, d'autres données sont accessibles comme par exemple le calcul du périmètre.

Pour obtenir le volume, il suffit de multiplier l'aire par la hauteur de la cellule car la goutte a la forme d'un « pancake ». Ce calcul estime correctement le volume lorsque le rayon de la goutte est bien supérieur à la hauteur de la cellule ($R_i \gg h$).

Cette première analyse d'image donne un résultat dont la précision diminue avec l'évaporation. En effet, ce calcul de l'aire prend en compte le contour extérieur de la goutte. Le schéma représenté sur la figure 3.3 (non à l'échelle) représente une coupe selon le rayon d'une partie de la cellule. Le volume de la goutte estimé par l'analyse d'image est égal au

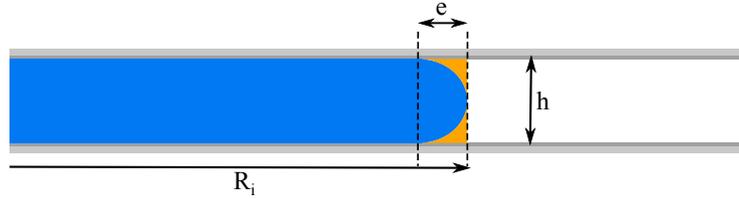


FIGURE 3.3 – Coupe selon le rayon de la goutte confinée. La partie représentée en orange correspond à la surestimation du volume lié à l'analyse d'image automatique. h représente la hauteur de la cellule et e « l'épaisseur du ménisque » vue du dessus.

volume réel de la goutte (représenté en bleu sur la figure) plus les volumes des « coins » représentés en orange. Nous avons donc décidé de rectifier l'analyse faite précédemment en enlevant la contribution représentée en orange sur le schéma.

Pour cela, nous avons considéré que la forme du ménisque représente un arc de cercle avec une corde correspondante à la hauteur h de la cellule, et une flèche égale à e « l'épaisseur du ménisque » vue de dessus. La valeur de cette épaisseur est mesurée par analyse d'image comme le montre la photo sur la figure 3.4. Pour les gouttes eau/P104, $e \approx 50 \mu\text{m}$. Cette correction du volume de la goutte, et donc de l'aire, est négligeable quand la goutte a une taille importante ($R_i \gg h$), mais est significative à la fin du séchage ($R_i \sim h$). Pour la suite nous utiliserons le volume corrigé de la goutte ainsi que l'aire correspondante.

L'erreur faite sur le rayon est de l'ordre de l'épaisseur du ménisque ($R_i \sim e$). L'erreur absolue sur le volume (E_A^v) et sur l'aire (E_A^a) est la suivante :

$$\frac{dA}{A} \approx \frac{2dR_i}{R_i} \approx \frac{2e}{R_i} \quad (3.1)$$

$$E_A^a \approx 2e\pi R_i \quad (3.2)$$

$$E_A^v \approx 2eh\pi R_i \quad (3.3)$$

La figure 3.4 représente l'évolution du volume d'une goutte de copolymère qui s'évapore avec comme barre d'erreur E_A^v .

L'erreur relative notée E_R , est représentée en insert sur la figure 3.4. Cette erreur représente E_A^v sur le volume en fonction du temps. Grâce à cette représentation, nous pouvons assurer que notre mesure du volume est fiable. L'erreur relative au début du séchage est inférieure à 5% et elle atteint 10% en fin de séchage.

Dans les sections suivantes, nous utilisons ce dispositif expérimental ainsi que l'analyse décrite ci-dessus pour deux binaires : l'eau/glycérol puis l'eau/P104.

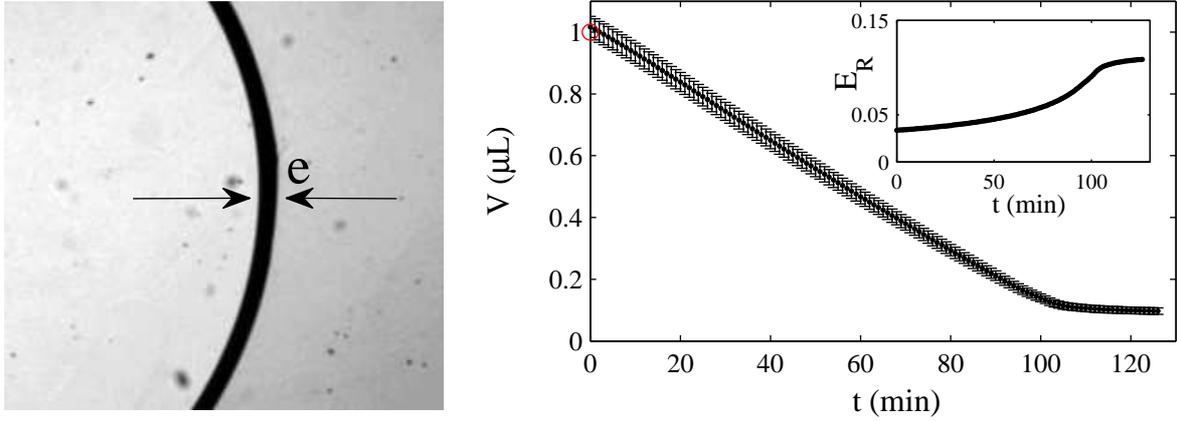


FIGURE 3.4 – La photographie de gauche représente une partie de la goutte, c'est entre les deux flèches que l'épaisseur du ménisque est mesurée. Le graphique de droite représente le volume de la goutte d'un copolymère à 8%wt. au cours du temps en fonction de la correction ainsi que la barre d'erreur absolue (calcul de E_A^v donné par l'équation 3.3). En insert, l'erreur relative E_R sur le volume est représentée.

3.2 Étude d'une solution moléculaire

Dans cette section, le binaire eau/glycérol est étudié. Les propriétés physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques de ce binaire sont connues comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, section 2.2.2, page 34. La figure 3.5 reprend les différentes propriétés du binaire : densité, viscosité, activité et coefficient de diffusion mutuel.

Les relations utilisées pour la densité ainsi que pour l'activité en fonction de la concentration sont rappelées ci-dessous :

$$\begin{aligned}\rho(\phi) &= \rho_{gly}\phi + (1 - \phi)\rho_e, \\ a(\phi) &= (1 - \phi)(1 + 0.8714\phi - 0.094\phi^2 + 1.009\phi^3).\end{aligned}\quad (3.4)$$

Le passage entre la fraction volumique (ϕ) et la fraction massique (w) s'écrit de la façon suivante :

$$w = \phi / (\phi + \rho_{gly}(1 - \phi) / \rho_{eau}). \quad (3.5)$$

Afin d'insister sur la généralité de notre méthode, les différentes gouttes réalisées pour les expériences décrites dans cette section sont répertoriées dans le tableau 3.1. Seul le volume est invariant, il est de $1 \mu\text{L}$. Nous verrons pour l'étude du binaire eau/P104 que ce paramètre n'a aucune incidence sur les résultats obtenus.

L'étude du binaire eau/glycérol s'articule en plusieurs parties autour de l'expérience d'évaporation d'une goutte confinée : la cinétique de séchage est en premier lieu étudiée, puis la concentration de la goutte au cours du temps est déterminée en faisant l'hypothèse

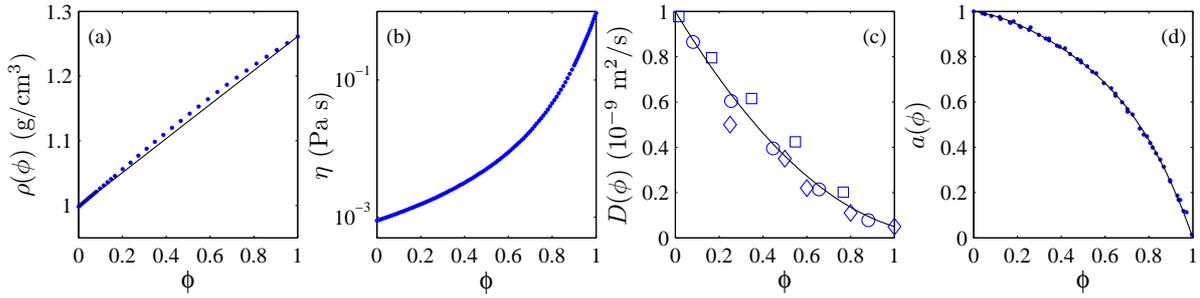


FIGURE 3.5 – Propriétés du mélange eau/glycérol variant en fonction la fraction volumique en glycérol ϕ à $T = 25^\circ\text{C}$: a) densité du mélange, la ligne continue correspond à $\rho(\phi) = \rho_{gly}\phi + (1 - \phi)\rho_e$, avec ρ_{gly} et ρ_e les masses volumiques respectives du glycérol et de l'eau. Les points bleus représentent les données de la littérature [63]. b) Viscosité du mélange en fonction de la concentration, en bleu les données issues de la littérature [69]. c) Coefficient mutuel de diffusion, les différents symboles bleus représentent les données de la littérature [70, 71, 72] et la ligne continue l'ajustement issu de ces données. d) Activité de la solution, les points bleus représentent les données de la littérature [73, 74, 75], la ligne continue représente l'ajustement issu de ces données.

TABLE 3.1 – Composition et conditions de séchage des différentes gouttes étudiées dans cette section. a_0 correspond à l'activité de la goutte à w_0 d'après l'équation 3.4.

w_0	2%wt.	5%wt.	10%wt.	10%wt.	20%wt.
h (μm)	52	58	145	103	72
T ($^\circ\text{C}$)	29	29	29	30.4	28.4
a_w	0.29	0.25	0.41	0.42	0.42
a_0	0.9977	0.9934	0.9834	0.9834	0.9561

d'un séchage homogène en concentration afin de pouvoir déterminer l'activité de la solution. Enfin, les résultats expérimentaux sont confrontés à la résolution numérique du modèle décrit dans le chapitre 2.

3.2.1 Cinétique de séchage

Dans le chapitre 2, le séchage d'une goutte a été décrit par un modèle (page 32). Trois équations le composent : la première relie l'aire de la goutte à l'activité de la solution (Eq. 2.38), la seconde les champs de concentration au coefficient de diffusion mutuel (Eq. 2.39), et la troisième décrit les conditions aux limites (Eq. 2.40). Dans ce chapitre, aucun outil d'analyse n'est utilisé, la mesure locale des champs de concentration n'est donc pas possible. Nous considérerons alors le séchage de la goutte comme homogène. Cette hypothèse sera discutée plus tard.

Lorsque le séchage de la goutte est homogène, seule la première équation est nécessaire pour résoudre le modèle :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{a(\phi^*) - a_w}{\beta \ln(\alpha\beta)}.$$

Pour des liquides purs, $a(\phi^*) = 1$. Dans ce cas, la solution de l'équation de séchage est (Eq. 2.19) :

$$t = \frac{\tau_d}{1 - a_w} (\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1) - \beta(\ln \beta - 1)). \quad (3.6)$$

Cette équation implique qu'à $t = 0$, $a(\phi_0) = 1$, d'où le terme $1 - a_w$. Dans le cas du glycérol où la relation de l'activité en fonction de la concentration est connue (rappelée au début de cette section, Eq. 3.4 page 48), l'activité initiale de la solution peut alors être calculée. Cette valeur nommée a_0 est répertoriée dans le tableau 3.1. L'activité initiale est différente de 1 et s'en éloigne au fur et à mesure que la concentration initiale de la goutte est élevée. La solution est alors modifiée, le terme $1 - a_w$ est alors remplacé par $a_0 - a_w$:

$$t = \frac{\tau_d}{a_0 - a_w} (\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1) - \beta(\ln(\beta) - 1)). \quad (3.7)$$

Une autre écriture de cette solution va nous permettre par la suite de mettre en évidence le caractère commun entre toutes les gouttes :

$$1 + \tau_R = (\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1)), \quad (3.8)$$

$$\tau_R = \left(\frac{a_0 - a_w}{\tau_d} \right) t + 1 + \beta(\ln \beta - 1). \quad (3.9)$$

Cette façon de décrire le temps permet d'ajuster les cinétiques des diverses expériences comme nous le verrons plus tard.

La solution de l'équation de séchage permet de mettre en évidence le caractère non idéal de la solution ainsi que la détermination des propriétés de diffusion du solvant dans la phase gaz.

Écart à l'idéalité

La représentation de $t = f(\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1))$, si le liquide est idéal, est une droite avec un coefficient directeur égal à $\tau_d/(a_0 - a_w)$ d'après l'équation 3.7. Toute déviation à cette droite sera due au caractère non idéal de la solution.

La figure 3.6.a met en évidence deux comportements lors du séchage pour une goutte de 1 μL du mélange eau/glycérol à 20%wt. Un premier régime (partie grisée de la figure) correspond à la droite attendue. En d'autres termes, cette goutte s'évapore « comme de l'eau », puis la déviation marque le caractère non-idéal de la solution.

Ce comportement est observé pour toutes les gouttes de ce binaire, pour différents w_0 et β initiaux, comme le montre la figure 3.6.b. Le temps caractéristique de séchage peut

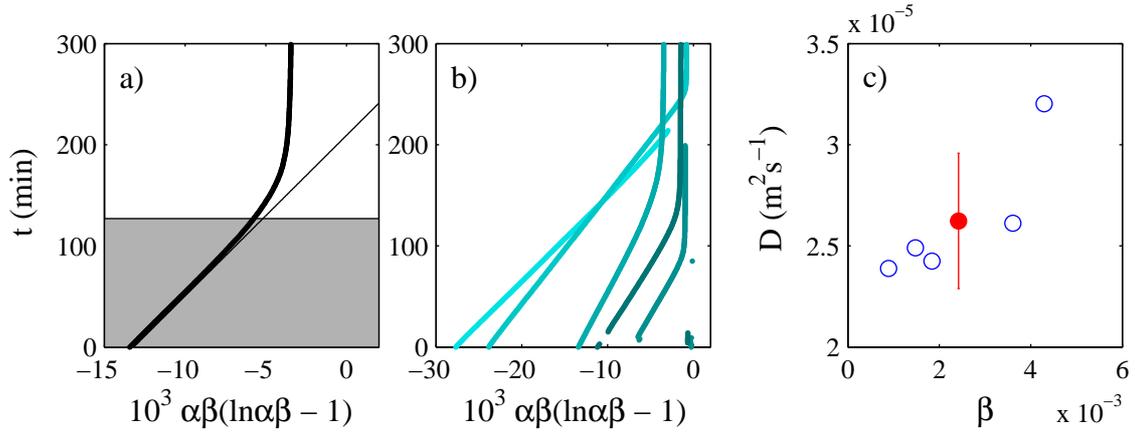


FIGURE 3.6 – a) Représentation de $t = f(\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1))$ pour une goutte de solution aqueuse de glycérol à 20%wt. avec un volume initial de $1 \mu\text{L}$. b) même représentation que précédemment pour 5 gouttes avec w_0 et β différents repertoriées dans le tableau 3.1. c) en bleu, extraction du coefficient de diffusion de l'eau dans la phase gaz pour cinq gouttes. En rouge, valeur moyenne ainsi que la dispersion calculée à partir des cinq gouttes réalisées à $T = 29^\circ\text{C}$.

être extrait du régime linéaire de l'évaporation, ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz. Ce temps caractéristique est défini par $\tau_d = R_w^2 / (4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D})$. En utilisant $R_w = 4 \text{ cm}$ et $\nu_s c_s^{\text{sat}} = 2.52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ à $T = 29^\circ\text{C}$, nous trouvons : $\tilde{D}(29^\circ\text{C}) = (2.62 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les différents points calculés à partir des cinq expériences sont représentés sur la figure 3.6.c. Le point en rouge correspond à la valeur moyenne et la barre d'erreur provient de la dispersion des cinq expériences qui ont permis de calculer ce coefficient. La comparaison de ces données avec celles de la littérature est effectuée dans la section 3.4.

Une autre représentation permet de mettre en évidence le caractère commun entre toutes ces expériences d'évaporation. Pour cela nous traçons $\alpha\beta = f(1 + \tau_R)$, d'après la définition donnée par l'équation 3.8 : $1 + \tau_R = (a_0 - a_w)t/\tau_d + 1 + \beta(\ln \beta - 1)$. La figure 3.7 représente les cinq expériences réalisées avec w_0 et β différents. Les deux comportements sont également observés : toutes les expériences se superposent suivant une même courbe, puis une déviation intervient sur chacune des courbes.

La courbe maîtresse, suivant laquelle toutes les expériences se superposent, correspond au séchage d'une goutte d'eau pure (la ligne rouge). Pour établir cette courbe maîtresse, nous avons fait sécher une goutte d'eau pure (ici avec $a_w = 0.34$). À partir de cette expérience, nous avons extrait le temps caractéristique $\tau_d = 1.4 \cdot 10^6 \text{ s}$. Ensuite, à partir de la construction d'un vecteur temps, nous avons calculé la variable $\alpha\beta$ correspondante à partir de $1 + \tau_R$ afin d'obtenir l'équation de la courbe maîtresse.

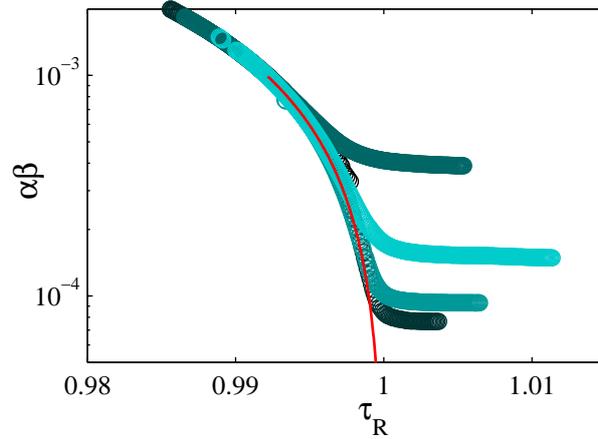


FIGURE 3.7 – Représentation pour les cinq expériences de $\alpha\beta = f(\tau_R)$. Les marqueurs en dégradé de bleu correspondent aux points expérimentaux. La courbe rouge correspond au séchage d’une goutte d’eau pure.

Note : une détermination plus fine des variables α et β

Expérimentalement, nous connaissons précisément R_i , le rayon de la goutte au cours du temps et R_w le rayon de la cellule. $\beta = (R_0/R_w)^2$ et $\alpha = (R_i/R_0)^2$. La détermination de ces variables se fait donc à partir du rayon initial de la goutte R_0 . Une erreur de détermination sur R_0 répercute alors une erreur supplémentaire sur les variables α et β qui constituent les variables principales de notre modèle.

Une parade est alors utilisée pour éviter cette source d’erreur. Lorsque la solution $t = \tau_d/(a_0 - a_w)(\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1) - \beta(\ln \beta - 1))$ est représentée (Fig. 3.6.a), nous avons tracé $t = f(\alpha\beta(\ln \alpha\beta - 1))$. La variable $\alpha\beta$ ne dépend que de $(R_i/R_w)^2$. La connaissance de R_0 n’est donc pas nécessaire. En revanche, cette droite a un coefficient directeur égal à $\tau_d/(a_0 - a_w)$ et une ordonnée à l’origine égale à $-(\tau_d/(a_0 - a_w))\beta(\ln \beta - 1)$. C’est grâce à l’ordonnée à l’origine que la détermination de β , et donc de R_0 , est faite. De cette façon, le rayon initial est connu précisément par un ajustement des points expérimentaux. La connaissance de β permet ensuite d’avoir α . Cette méthode est particulièrement utile dans le cas où l’aire initiale de la goutte est supérieure au champ de la caméra.

Influence de la cinétique sur la concentration finale

À la fin du séchage, quand $t = \tau_f$, l’aire de la goutte ne varie plus comme nous pouvons le voir sur la figure 3.8 ainsi que sur la figure 3.7. Une estimation de la concentration finale (ϕ_f en volumique ou w_f en massique) est alors possible : $\phi_f = \phi_0/\alpha(t = \tau_f)$. Pour la série de gouttes étudiées (avec différents β et w_0), $w_f = 82 \pm 2.5\%$ wt. L’écart type est calculé à partir des cinq expériences réalisées. Il n’y a donc pas d’effets cinétiques sur la concentration finale atteinte en fin de séchage, comme on peut le voir sur la figure 3.8. L’erreur majoritaire sur la concentration provient de l’analyse. En effet, à la fin du séchage,

la forme de la goutte en « pancake » ($R \gg h$) est de moins en moins vérifiée comme nous l'avons vu lors de la discussion sur l'erreur faite lors de la détermination de l'aire (Sec. 3.1.2) qui est de 10% par rapport à la valeur mesurée.

Par ailleurs, à la fin du séchage, la concentration finale est différente de 100%wt. Ceci n'est pas dû à l'erreur de mesure mais à l'activité de la solution. Cette observation est en effet le témoin d'une activité évoluant en fonction de la concentration pour cette solution. Le séchage s'arrête d'après l'équation 2.38 quand $a(\phi) = a_w$. La fraction volumique correspondant à la fraction massique de fin de séchage est égale à $\phi_f = 85.16\%$. À cette concentration, l'activité correspondante, d'après l'équation 3.4, est $a(\phi_f) = 0.34$ pour les cinq expériences. La moyenne de l'humidité extérieure est égale à 0.36. Nous avons donc bien arrêté du séchage lorsque l'activité de la solution est égale à l'humidité extérieure.

La cinétique de séchage de ce binaire étant caractérisée, le but de la section suivante est de mesurer la concentration dans la goutte au cours du temps grâce à l'analyse d'image pour pouvoir ensuite déterminer l'activité de la solution en fonction de la concentration.

3.2.2 Homogénéité dans la goutte et mesure de la concentration

Pour pouvoir mesurer la concentration dans la goutte au cours du temps sans outil d'analyse, seulement grâce à l'analyse d'image, nous avons besoin de considérer que les champs de concentration au sein de la goutte sont homogènes. Dans le chapitre précédent (Chap. 2 Sec. 2.2.2 page 34), nous avons défini un critère qui permet de prédire si le séchage est homogène ou hétérogène. Pour avoir un séchage dit homogène, il faut que le critère suivant soit respecté (Eq. 2.48, page 35) :

$$\text{Pe} \ll -\beta \ln \beta.$$

Cette condition va nous permettre de délimiter dans quel cadre nous devons travailler :

$$\beta = \frac{R_0^2}{R_w^2} \ll \exp\left(\frac{-4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}}{D_0}\right). \quad (3.10)$$

Cette série d'évaporation de gouttes a été réalisée à $T \approx 30^\circ\text{C}$ avec une hauteur de cellule variant de 52 à 150 μm . Afin d'avoir une estimation du volume maximal autorisé pour avoir un séchage homogène, nous prenons les valeurs à 30°C utilisées pour le P104 (Sec. 3.4) à savoir $\nu_s c_s^{\text{sat}} = 2.52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$, $\tilde{D} = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_0 \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ d'après la figure 3.5.c. L'aire ainsi que le volume maximal de la goutte sont calculés pour $R_w = 4 \text{ cm}$. Pour le calcul du volume, nous prenons la valeur de la hauteur la plus faible, $h = 52 \mu\text{m}$, afin d'avoir une condition vérifiée dans tous les cas. La condition à respecter pour avoir un séchage homogène est donc :

$$R_0 \ll R_w \sqrt{\exp\left(\frac{-4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D}}{D_0}\right)} \approx 9.3 \text{ mm},$$

$$V \ll \pi \beta R_w^2 h = 14 \mu\text{L}.$$

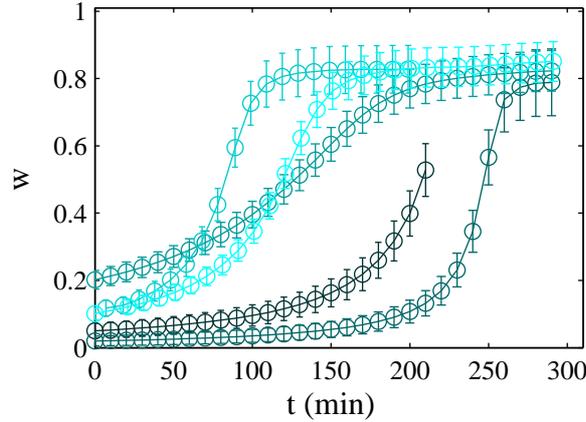


FIGURE 3.8 – Concentration moyenne massique pour les 5 expériences d'évaporation du binaire eau/glycérol répertoriées dans le tableau 3.1. Les marqueurs en dégradé de bleu correspondent aux points expérimentaux accompagnés de leurs barres d'erreur.

Par commodité, nous travaillons avec des gouttes dont le volume varie de 0.5 à $3 \mu\text{L}$, donc d'après ce critère, les champs de concentration au sein des gouttes réalisées sont homogènes.

La concentration au cours du temps dans la goutte peut donc être calculée par $\phi = \phi_0/\alpha$. La figure 3.8 représente la concentration dans la goutte au cours du temps pour les cinq expériences. À noter que l'un des suivis de concentration représenté est incomplet (en noir). Ceci est simplement dû à un arrêt prématuré du film d'évaporation.

3.2.3 Activité de la solution

Le séchage est homogène, seule l'équation de séchage (Eq. 2.38, page 32) est alors nécessaire pour mesurer l'activité en fonction de la concentration moyenne déterminée par $\phi = \phi_0/\alpha$. Pour cela, il suffit de tracer à partir des mesures expérimentales :

$$a = a_w + \tau_d \beta \ln(\alpha \beta) \frac{d\alpha}{dt}. \quad (3.11)$$

Grâce à la correction apportée précédemment avec l'activité initiale de la goutte, τ_d est alors déterminé comme étant le coefficient directeur de la partie linéaire multiplié par $a_0 - a_w$.

Les activités déterminées pour chacune des cinq expériences sont représentées sur la figure 3.9. La ligne rouge correspond à l'activité théorique (Eq. 3.9). Toutes les courbes se superposent sauf une, elle correspond à la goutte où $w_0 = 5\% \text{wt}$. Pour cette goutte, son activité au début du séchage suit la courbe maîtresse puis elle en dévie. Ceci est dû à l'analyse d'image. En effet, pour des gouttes initialement fortement diluées, en fin de séchage, l'aire est petite et l'erreur sur la mesure est importante comme nous l'avons déjà noté. Cette erreur sur la détection de l'aire correspond à la déviation observée pour cette expérience. Le même phénomène n'apparaît pas pour la goutte où $w_0 = 2\% \text{wt}$.

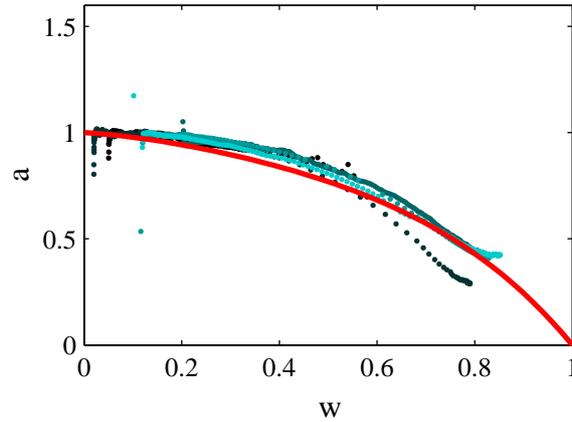


FIGURE 3.9 – Activité pour les 5 expériences d'évaporation du binaire eau/glycérol répertoriées dans le tableau 3.1. Les points en dégradé de bleu correspondent aux points expérimentaux. En rouge est représenté l'activité théorique d'après l'équation 3.4.

car l'expérience est incomplète, d'après son profil de concentration (Fig. 3.9). Autre fait notable, les points expérimentaux suivent la loi théorique jusqu'à ce que $a(w) = a_w$, c'est-à-dire jusqu'à ce que le séchage s'arrête pour une activité de la solution égale à l'humidité extérieure.

Dans cette section, l'activité ainsi que la concentration de la solution ont été déterminées uniquement avec une mesure de l'aire d'une goutte au cours du temps. Les résultats expérimentaux sont maintenant comparés à la résolution numérique du modèle écrit précédemment (Chap. 2 Sec. 2.2.1 Eq. 2.42-2.44 page 33).

3.2.4 Validation de la méthode avec les résolutions numériques

Nous choisissons d'illustrer la comparaison entre les résultats expérimentaux et la résolution numérique avec une goutte (choisie arbitrairement) de $1 \mu\text{L}$, d'une concentration massique de 10%wt. à $T = 29^\circ\text{C}$ et avec une humidité $a_w = 41\%$ et $R_w = 4 \text{ cm}$.

L'aire adimensionnée α est représentée sur la figure 3.10.a. Les données expérimentales en bleu se superposent avec l'aire trouvée par la résolution numérique de cette goutte (ligne rouge). La seconde figure 3.10.b représente la concentration moyenne dans la goutte au cours du temps. Comme le séchage est homogène, la concentration moyenne est égale à la concentration en tout point à un même instant. L'hypothèse du séchage homogène est confirmée par cette représentation puisque les deux profils de concentration (expérimental et numérique) sont très proches. Seul un très faible écart est observé entre 40 et 60%wt.

Le modèle numérique, intégrant la relation de l'activité et du coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration, permet de retrouver avec précision les données expérimentales. Nous pouvons donc, sans outils analytiques, utiliser la résolution numérique pour établir la cartographie des champs de concentration au cours du séchage. C'est ce qui

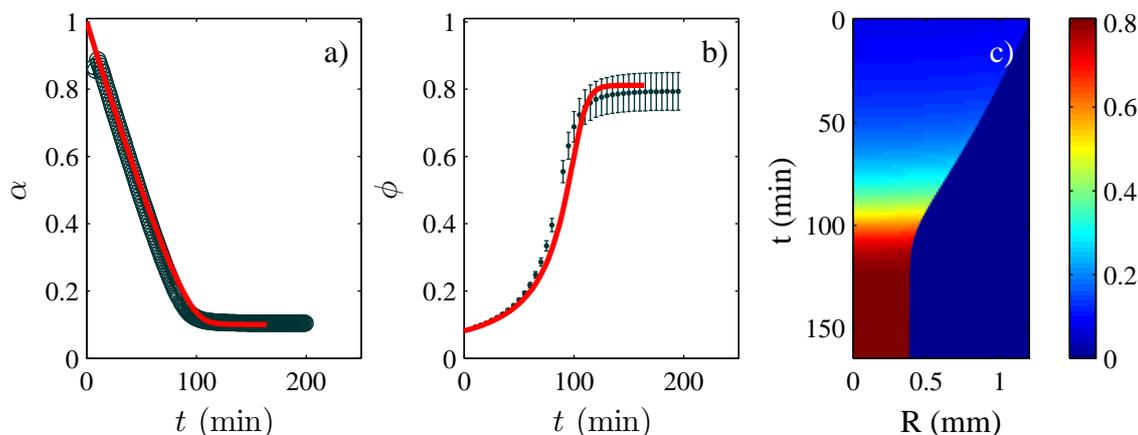


FIGURE 3.10 – Comparaison des résultats expérimentaux d’une goutte de glycérol de $1 \mu\text{L}$ à 10%wt. avec $T = 29^\circ\text{C}$ et $a_w = 41\%$ et la résolution numérique correspondante (ligne rouge). a) Évolution de l’aire adimensionnée avec le temps, b) évolution de la concentration moyenne au cours du temps. c) Cartographie des champs de concentration au sein de la goutte au cours du séchage obtenue par la résolution numérique de notre modèle.

est représenté sur la figure 3.10.c. Cette cartographie, représente le rayon de la goutte qui s’évapore au cours du temps, alors que le code couleur représente la concentration locale. En fin de séchage, les gradients de concentration entre le centre de la goutte et le bord sont inférieurs à 1.5%wt, c’est-à-dire inférieurs à l’erreur faite sur nos mesures.

L’exemple eau/glycérol indique que lorsque le séchage est considéré homogène, c’est-à-dire quand le critère $\text{Pe} \ll -\beta \ln \beta$ est respecté, confiner une goutte de solution diluée entre deux plaques est intéressant pour deux raisons majeures :

- Dans le cas où les lois régissant l’activité de la solution ainsi que le coefficient de diffusion en fonction de la concentration sont connues, la résolution numérique du modèle permet de prédire le comportement de n’importe quelle goutte, à savoir, son champ de concentration et son aire au cours du temps.
- Dans le cas où les données cinétiques et thermodynamiques sont inconnues, filmer une goutte de solution diluée permet de retrouver facilement l’activité de la solution en fonction de la concentration. Pour un système présentant des mésophases, cette méthode permet également de construire, en une expérience, un diagramme de phase quantitatif comme nous le verrons plus loin (Sec. 3.3.5 page 63).

Nous allons maintenant étudier un autre système, le binaire eau/P104, dont le séchage présente des champs de concentration hétérogènes.

3.3 Étude d'un copolymère tribloc, le Pluronic P104

Dans cette section, nous présentons une solution de polymère modèle, un copolymère tribloc. Après une introduction sur ce système chimique, nous décrivons les enjeux sur ce type de solution, puis la cinétique de séchage. Enfin, un diagramme de phase est établi.

3.3.1 Système chimique

Dans la majeure partie de ce travail de thèse, les méthodes développées sont illustrées avec une solution de polymère, le Pluronic P104, appelé P104 dans le reste du manuscrit. Le P104 est un copolymère tribloc. Il est composé de plusieurs séries de monomères identiques sous la forme suivante : $(PEO)_n(PPO)_m(PEO)_n$, avec n et m le nombre de monomères dans chacun des trois blocs. Le monomère PEO correspond à l'oxyde de polyéthylène et le monomère PPO à l'oxyde de polypropylène. Ce copolymère est classé dans la famille des Pluronic, également appelée famille des poloxamères ou des synperoniques [76]. Notre polymère d'intérêt est commercialisé chez BASF sous le nom de Pluronic P104 ou d'Antarox chez Rhodia. Grâce à leur différents groupes fonctionnels, leur domaine d'application est très étendu : détergence, formulation de cosmétique, textile ou encore industrie pharmaceutique (pansement contre les brûlures, encapsulation de médicaments...) [7, 77, 78, 79, 80]. Les Pluronic ont été étudiés par de nombreux groupes dont

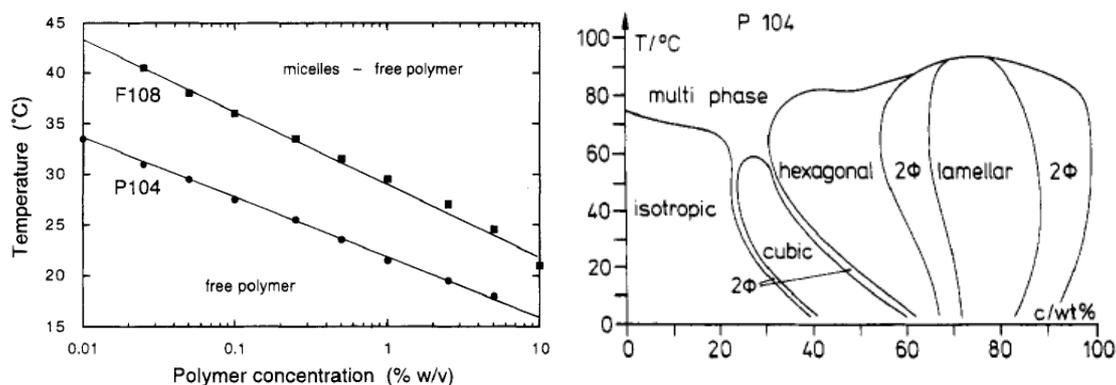


FIGURE 3.11 – Gauche : transition d'état entre les monomères libres et les monomères assemblés en micelle pour deux types de Pluronic, le P104 et le F108 réalisé par Alexandridis *et al.* [81]. Droite : Diagramme de phase du copolymère tri-bloc P104 en température et en concentration massique réalisé par Wanka *et al.* [82]

Alexandridis *et al.* [83], Schmolka *et al.* [77], Glatter *et al.* [76], ...

La nomenclature de cette famille de polymères est la suivante : la première lettre indique l'état physique du composé pur à savoir F pour flocons, L pour liquide ou P, comme le P104 pour pâte. Le premier ou les deux premiers chiffres indiquent la masse molaire du bloc PPO, et le dernier chiffre la fraction massique du bloc PEO. Dans notre cas, la masse

molaire du bloc PPO du P104 est de $10 \times 300 \text{ g mol}^{-1}$ et la fraction massique du bloc PEO est de $4 \times 10\% \text{wt.}$ [84]. Le Pluronic P104 a une masse molaire de 5900 g mol^{-1} et la formule semi-développée de ce polymère s'écrit $(PEO)_{27}(PPO)_{61}(PEO)_{27}$ [81].

Nous avons choisi d'étudier plus particulièrement le P104 car ce dernier présente une succession de quatre phases différentes à température ambiante comme le montre la figure 3.11 à droite : isotrope/ cubique/ hexagonale/ lamellaire. Ce diagramme de phase a été réalisé avec des formulations faites à la main tout les $5\% \text{wt}$ [82]. Svensson *et al.* ont également réalisé le diagramme de phase du P104 à 25°C mais dans de l'eau deutérée [85]. Chaque formulation était également réalisée à la main, et avant toute analyse (SAXS ou en spectroscopie RMN), une stabilisation de la formulation pendant un mois à 25°C est respectée.

Dans la phase dite isotrope, une transition entre l'état de monomères libres et la phase micellaire est observée [82, 81]. Cette transition s'appelle la concentration micellaire critique (CMC). Elle varie en fonction de la température du système et est représentée sur la figure 3.11. Tout au long de ce travail de thèse, la température de travail est la température ambiante, soit entre 20 et 25°C . À ces températures, la CMC est respectivement de 1.5 et $0.12\% \text{wt.}$ [82, 86].

Le coefficient de diffusion D_0 a également été déterminé grâce à la méthode de diffusion dynamique de la lumière [81]. Les auteurs obtiennent pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $w_0 = 2.5\% \text{wt.}$, $D_0 = 2.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Grâce à la relation de Stokes-Einstein ($D_0 = k_B T / 6\pi\eta r_H$), le rayon hydrodynamique (r_H) a pu être déterminé. Comme à cette température le système est micellaire, la taille d'une micelle est de 7.7 nm .

Enfin nous supposons que le mélange eau/P104 est un mélange simple. La densité varie alors en fonction de la fraction volumique en P104 ϕ suivant la relation :

$$\rho(\phi) = \phi\rho_{P104} + (1 - \phi)\rho_{eau}. \quad (3.12)$$

Nous prenons comme valeur de ρ_{P104} la valeur donnée dans la fiche technique du P104, c'est-à-dire $\rho_{P104} = 1040 \text{ kg m}^{-3}$. Le passage de la fraction massique de P104 (w) en fraction volumique (ϕ) s'écrit :

$$w = \phi / (\phi + \rho_{P104}(1 - \phi) / \rho_{eau}). \quad (3.13)$$

Ce copolymère, dont les applications sont importantes et variées, va donc nous servir de système chimique modèle pour notre méthode. Formuler ces solutions est un enjeu comme nous le verrons dans la section suivante, du fait de la haute viscosité causée par l'apparition de mésophases.

3.3.2 Enjeu de la méthode, viscosité du P104

La formulation de ce copolymère montre qu'à partir de $40\% \text{wt.}$, la solution devient très visqueuse, ce qui est visible sur la photographie de la figure 3.12 correspondant aux différentes formulations réalisées.



FIGURE 3.12 – Formulation du P104 tous les 10%wt. La concentration augmente de gauche à droite.

La manipulation de ces dernières est donc rapidement compliquée et étudier des solutions homogènes et concentrées devient un challenge. Les données sur la viscosité de ces copolymères sont rares. La plupart des travaux ne recensent les données de viscosité que pour la phase micellaire [87]. Nous avons donc étudié brièvement ces formulations afin d'avoir une idée des viscosités en jeu grâce à un rhéomètre à contrainte imposée (Advanced Rheometer 1000, TA Instruments) avec une géométrie cône-plan.

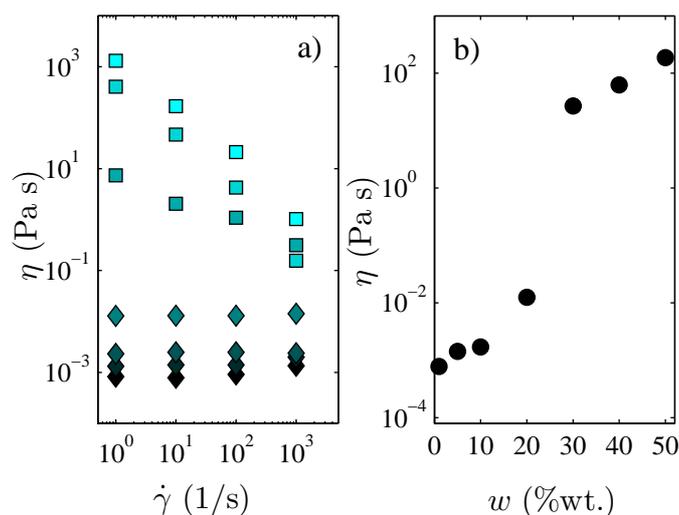


FIGURE 3.13 – Mesures au rhéomètre de la viscosité des formulations eau/P104 à différentes concentrations (1, 5, 10, 20, 30, 40 et 50%wt.). a) Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement à $T = 22^\circ\text{C}$. Le gradient de couleur correspond aux différentes concentrations, la plus claire étant la solution la plus concentrée. Les symboles \square et \diamond indiquent respectivement les concentrations où le comportement est rhéofluidifiant et Newtonien. b) Évolution de la viscosité en fonction de la fraction massique en polymère pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

La première série de mesure a été effectuée à 22°C . Chaque formulation a été étudiée à différents taux de cisaillement et à une même température. Pour chaque concentration, l'évolution de la viscosité (η) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) est représentée sur la figure 3.13.a. Deux comportements sont alors observés : pour de faibles concentrations

(de 1 à 20%wt. symbolisés avec le marqueur \diamond), la viscosité est la même quelle que soit le taux de cisaillement. Ce comportement est caractéristique des fluides dit Newtoniens. On remarque qu'à 1%wt., la viscosité est environ égale à 10^{-3} Pa s, viscosité équivalente à celle de l'eau pure. Ensuite, la viscosité augmente en fonction de la fraction massique jusqu'à atteindre $1.3 \cdot 10^{-2}$ Pa s à 20%wt.

Au-delà de 20%wt., la viscosité diminue lorsque la contrainte augmente. Ce comportement est typique des fluides dit rhéofluidifiants. Ce changement de comportement rhéologique (à partir de 30%wt.) correspond, d'après le diagramme de phase (Fig. 3.11 page 57), à la transition entre la phase micellaire et cubique. Cette transition est nettement visible sur la figure 3.13.b., qui représente l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction massique pour un cisaillement de $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

Cette brève étude rhéologique montre pour des fractions volumiques peu élevées, la viscosité devient très grande (≈ 200 Pa s à 50%wt.). Notre méthode, qui consiste à laisser une goutte de solution diluée s'évaporer, permet d'étudier ces fluides à toutes les concentrations quelle que soit la viscosité. L'unique étape de « manipulation » du fluide intervient lors du dépôt de la goutte. Cette étape réalisée à partir de solutions très diluées ($\approx 1 - 10\%$ wt.) ne pose donc pas de problème vues les faibles viscosités à ces concentrations.

Notre étude de ce fluide modèle s'articule en trois temps : au début, le séchage est observé au microscope entre polariseur et analyseur croisés. Nous décrivons alors la succession de phases observées, puis la cinétique de séchage. Enfin, en faisant l'hypothèse d'un séchage homogène, le diagramme de phase du P104 est construit et les résultats obtenus sont comparés avec ceux de la littérature.

3.3.3 Observation de la séquence de phase

Une goutte confinée de solution aqueuse de P104 à une fraction volumique initiale ϕ_0 (ou massique w_0) s'évapore à température ambiante. Filmer cette évaporation permet d'étudier la cinétique de séchage, c'est-à-dire l'évolution du rayon de la goutte au cours du temps. Lors du séchage, une série d'événements de nucléation ainsi que de croissance de phases est observée entre polariseur et analyseur croisés.

L'intégralité du séchage est filmée. Le polariseur et l'analyseur ne sont pas totalement croisés pour laisser passer un peu de lumière blanche pour pouvoir également observer les événements isotropes et détecter le ménisque. La figure 3.14 représente différents instants tout le long du séchage. Il apparaît clairement que des phases apparaissent. La première image montre la goutte à l'état initial du séchage : le mélange est isotrope et seul le ménisque (le cercle noir sur la photo) est visible. Jusqu'à $t = 124$ min, la goutte s'évapore en gardant sa forme cylindrique, le milieu reste uniforme. Le premier événement a lieu pour $t = 124$ min. En effet, à ce temps apparaît un « cercle noir » qui se propage du bord de la goutte vers le centre entre $t = 124$ min et $t = 153$ min. Ce front noir correspond à la première transition entre deux phases isotropes de ce polymère et est indiqué sur la figure par une flèche blanche car elle est difficile à détecter. Entre $t = 150$ min et $t = 168$ min, un front biréfringent apparaît et se propage jusqu'au centre de la goutte. C'est la deuxième transition de phase, entre une phase isotrope et biréfringente. La troisième transition,

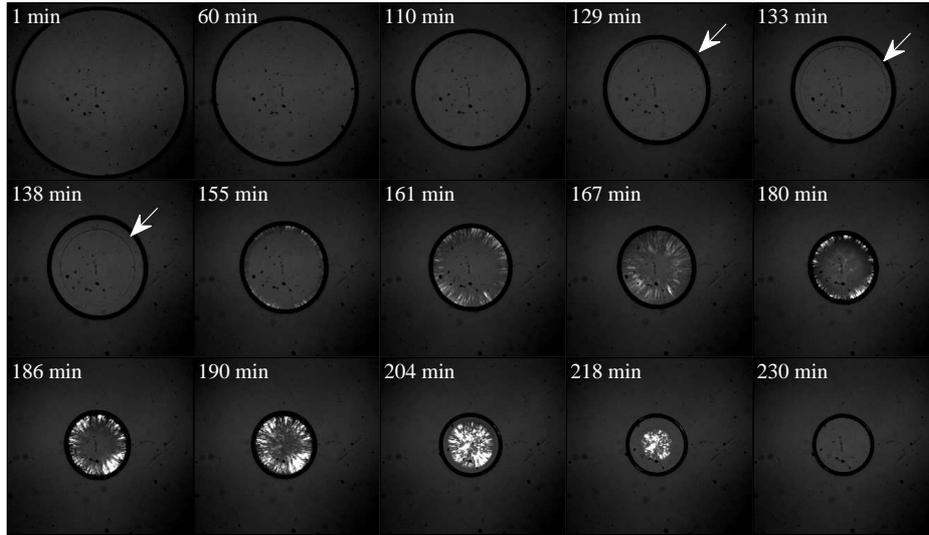


FIGURE 3.14 – Séquence de séchage d'une goutte de $1.5 \mu\text{L}$ à température ambiante avec une fraction massique initiale w_0 de 10% wt. Son rayon initial est $R_0 \approx 1.8 \text{ mm}$. Dans le coin en haut à gauche est noté le temps en minute où a été prise la photo. La dernière image correspond à la goutte à la fin du séchage. Cette séquence a été réalisée entre polariseur et analyseur croisés. La flèche blanche pointe une phase isotrope difficile à identifier.

entre deux phases biréfringentes, apparaît quelques instants plus tard : de $t = 172 \text{ min}$ à $t = 196 \text{ min}$. Enfin, un dernier front se propage et laisse place à une dernière phase totalement isotrope à partir de $t = 183 \text{ min}$: c'est la dernière transition de phase, entre une phase biréfringente et une dernière isotrope.

Ce seul film permet donc, grâce au confinement, de connaître le nombre de phases du binaire ainsi que d'avoir un indice sur leur nature (textures isotropes ou biréfringentes). Autre point remarquable : au cours du séchage, la goutte garde sa forme cylindrique. Aucun dépôt, ni de phénomènes d'invagination ou de flambage mentionnés dans la littérature ne sont observés [46, 47]. La goutte s'évapore sans accident, même lorsque les viscosités sont très élevées. La cinétique de ce séchage isotrope et sans accident est étudiée dans la section suivante.

3.3.4 Cinétique de séchage

La cinétique de séchage d'une goutte d'eau/P104 suit un comportement semblable à celui du binaire eau/glycérol. La solution de l'équation de séchage est représentée sur la figure 3.15.a :

$$t = \frac{\tau_d}{1 - a_w} (\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1) - \beta(\ln(\beta) - 1)). \quad (3.14)$$

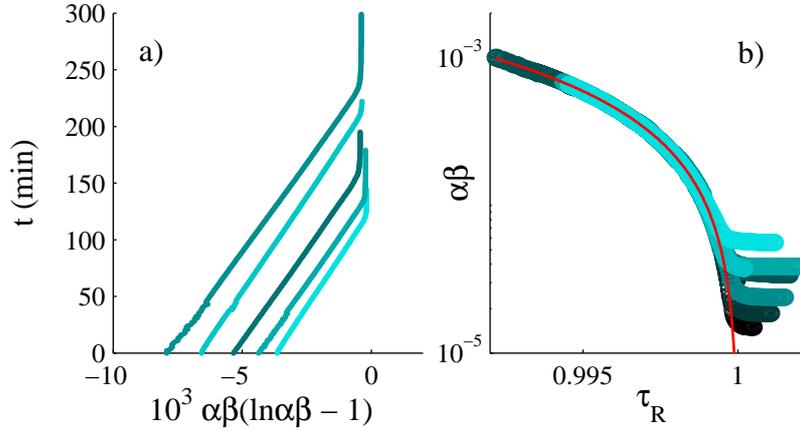


FIGURE 3.15 – a) Représentation de $t = f(\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1))$ pour 9 gouttes w_0 et β différents. b) Représentation pour 9 expériences de $\alpha\beta = f(\tau_R)$. La courbe rouge correspond au séchage d’une goutte d’eau pure.

Contrairement au binaire eau/glycérol, nous posons $a_0 = 1$ car nous ne connaissons pas l’évolution de l’activité de ce binaire en fonction la concentration. Malgré cette approximation, la première partie du séchage est bien linéaire avec un coefficient directeur égal à $\tau_d/(1 - a_w)$. Puis vers la fin du séchage, une déviation de cette droite marque le caractère non idéal de ce binaire. La déviation observée est plus marquée que pour le binaire eau/glycérol. Cela laisse à penser que l’activité de cette solution est proche de 1 sur une large gamme de concentration, puis chute rapidement.

La figure 3.15.b représente ces résultats en utilisant la variable τ_R donnée par

$$1 + \tau_R = (\alpha\beta(\ln(\alpha\beta) - 1)),$$

$$\tau_R = \left(\frac{1 - a_w}{\tau_d}\right)t + 1 + \beta(\ln \beta - 1).$$

Comme précédemment, toutes les expériences s’ajustent sur une même courbe maîtresse définie par l’évaporation d’une goutte d’eau pure. La déviation de chacune de ces courbes est reliée aux conditions initiales de chaque goutte.

Enfin, la fraction massique à la fin du séchage n’est influencée ni par la cinétique de séchage ni par les conditions initiales. L’estimation de la concentration finale pour la série de gouttes étudiées (avec β et ϕ_0 différents) est égale à $w_f = 85 \pm 4.4\%wt$. L’écart-type est calculé à partir des neuf expériences réalisées. Il n’y a donc pas d’effets cinétiques sur la concentration finale atteinte en fin de séchage. L’erreur majoritaire sur la concentration provient de l’analyse. Les expériences de cette série ont été réalisées à $T = 30^\circ C$ et $a_w = 30\%$, nous pouvons donc donner comme première estimation que $a(\phi_f) \approx 0.30$.

La cinétique de séchage de ce binaire étant maintenant caractérisée, le but de la section suivante est de construire le diagramme de phase de cette solution à l’aide d’une simple séquence d’images (Fig. 3.14).

3.3.5 Profil de concentration et diagramme de phase

La séquence d'images d'une goutte qui s'évapore observée entre polariseur et analyseur croisés permet donc de déterminer le nombre de phases qui apparaissent ainsi que le temps où nucléée chacune des phases. Ce temps, couplé à l'évolution de l'aire de la goutte au cours du temps permet de retrouver simplement le diagramme de phase de cette solution à une température.

L'hypothèse forte pour y parvenir sans outil analytique est de considérer que le séchage est homogène, c'est-à-dire que le nombre de Péclet est bien inférieur au critère d'homogénéité de la goutte (Chap. 2 Sec. 2.2.2 page 34). La concentration peut donc être considérée homogène à un instant t , comme nous l'avons vu pour le binaire eau/glycérol. La fraction volumique moyenne de la goutte s'écrit $\phi = \phi_0/\alpha(t)$. Le passage entre la fraction volumique et massique se fait d'après l'équation 3.13.

De cette façon la concentration d'apparition des phases au cours du séchage peut être déterminée. Un exemple de diagramme de phase est représenté sur la figure 3.16. Cet

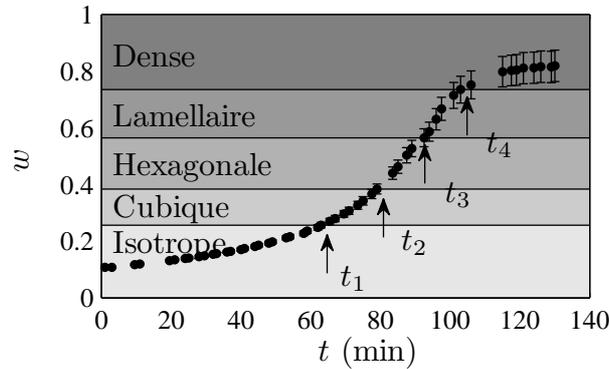


FIGURE 3.16 – Représentation pour une goutte avec $V = 0.5 \mu\text{L}$ et $w_0 = 10\%wt.$ à température ambiante du diagramme de phase établi grâce à l'hypothèse d'un séchage homogène.

exemple illustre l'évolution de la concentration en fonction du temps d'une goutte de P104 aux caractéristiques suivantes : $V_0 = 0.5 \mu\text{L}$, $w_0 = 10\%wt.$, $a_w = 31\%$. Grâce à l'analyse d'images, les concentrations des cinq transitions de phases sont : isotrope 1 / isotrope 2 à $25.4 \pm 1.7\%wt.$, isotrope 2 / biréfringente 1 à $37.2 \pm 1.3\%wt.$, biréfringente 1 / biréfringente 2 à $51.8 \pm 3.6\%wt.$ et biréfringente 2 / isotrope 3 à $75.8 \pm 5.6\%wt.$ Les barres d'erreur représentent la dispersion des concentrations estimées pour plusieurs expériences réalisées dans différentes conditions d'humidité, de concentration et de volume de gouttes. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 3.2.

La comparaison de ces données avec celles publiées dans la littérature nous permet d'identifier les phases trouvées. En effet, la séquence d'après Wanka *et al.* [82] et Svensson *et al.* [85] correspond à micellaire / cubique / hexagonale / lamellaire [82, 85]. La cinquième phase n'est pas identifiée dans ces diagrammes, nous la nommons phase dense. L'identification de ces phases peut être faite de plusieurs manières (l'analyse des défauts

biréfringents, ...). Nous verrons dans le chapitre 5 que l'identification de ces phases peut être réalisée grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Afin de comparer le diagramme de phase obtenu, le tableau ci-dessous (tabl. 3.2) répertorie les transitions de phases trouvées ainsi que celles issues de la littérature.

TABLE 3.2 – Fractions massiques des quatre transitions de phases du P104.

	micellaire/ cubique	cubique/ hexagonale	hexagonale/ lamellaire	lamellaire/ dense
expérimental	25.4 ± 1.7	37.2 ± 1.3	51.8 ± 3.6	75.8 ± 5.6
Wanka <i>et al.</i> [82]	25 ± 5	40 ± 5	65 ± 5	88 ± 5
Svensson <i>et al.</i> [85]	27 ± 2	42 ± 2	67 ± 5	86 ± 2

Les concentrations aux transitions de phases obtenues expérimentalement sont très proches de celles de la littérature pour les deux premières transitions de phase : isotrope / cubique et cubique / hexagonale d'après le tableau 3.2. En revanche, les deux transitions suivantes sont plus éloignées : hexagonale / lamellaire, et lamellaire / phase dense. Ces différences peuvent être expliquées par deux raisons : le copolymère à bloc étudié dans les articles [82, 85] n'est pas tout à fait le même que le notre (différence de masse molaire), et l'hypothèse énoncée au départ ($Pe \ll -\beta \ln \beta$) ne semble pas être respectée. La concordance entre les expériences et la littérature a lieu pour $w < 40\%$ wt. Nous supposons donc, qu'au début du séchage jusqu'à cette concentration, le séchage de la goutte est homogène ou présente des gradients de concentration très faibles qui s'accroissent au-delà. Cette concentration marquant la fin de l'hypothèse du séchage homogène est de l'ordre de grandeur de la transition de phase entre les phases micellaire et cubique. Nous notons par ailleurs que les résultats de Wanka *et al.* et de Svensson *et al.* sont très proches alors que le second le diagramme de phase a été réalisé dans de l'eau lourde [82, 85].

Dans la section 3.3.1, en retraçant les caractéristiques du P104, nous avons répertorié une valeur de D_0 déterminée grâce à la diffusion dynamique de la lumière : $D_0 = 2.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Le nombre de Péclet correspondant à cette valeur ainsi que le critère d'homogénéité de cette expérience (Eq. 2.48) avec $R_0 = 1 \text{ mm}$, $\beta = 1.88 \cdot 10^{-4}$ et $\tau_d = 2.6 \cdot 10^6 \text{ s}$ sont :

$$\begin{aligned} Pe &= R_0^2/D_0\tau_d = 1.6 \cdot 10^{-2}, \\ -\beta \ln \beta &= 1.6 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

D'après ces estimations, nous avons donc $Pe > -\beta \ln \beta$, le séchage est donc hétérogène. Intuitivement, d'après les points communs entre nos résultats et la littérature, il semblerait qu'au début du séchage, très peu de gradients existent, le séchage est homogène à la barre d'erreur près. Puis les gradients s'intensifient, les concentrations augmentent et l'hypothèse du séchage homogène ne semble plus valide. Nous vérifierons dans le chapitre suivant

si l'estimation donnée par le critère est vérifiée en mesurant localement les gradients de concentration avec un spectromètre Raman confocal.

Dans la dernière section de ce chapitre, les temps caractéristiques de séchage extraits pour les deux binaires vont être utilisés pour déterminer avec précision le coefficient de diffusion du solvant, l'eau, dans la phase gaz.

3.4 Détermination du coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz

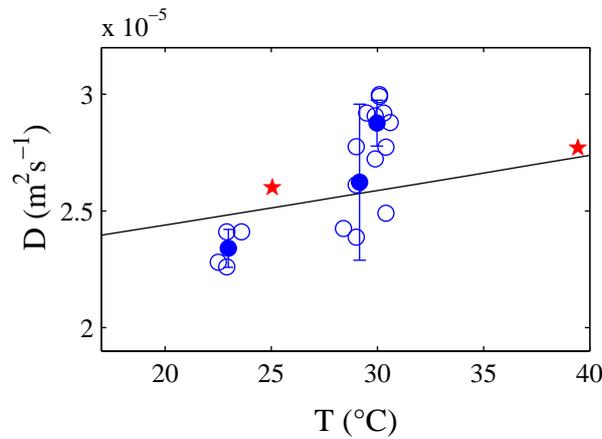


FIGURE 3.17 – Représentation des coefficients de diffusion de l'eau dans la phase gaz en fonction de la température. Les différents marqueurs indiquent la provenance des données : \circ valeurs issues de nos expériences avec \bullet la valeur moyenne, \star les valeurs issues de la littérature [60] et $-$ les valeurs issues d'un modèle semi-empirique [60].

La détermination du coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz est réalisée à partir du temps caractéristique de séchage obtenu en traçant $t = f(\alpha\beta(\ln \alpha\beta - 1))$ comme sur les figures 3.6.b et 3.15.a. Dans la zone où la goutte s'évapore comme de l'eau, le coefficient directeur des droites est égal à $\tau_d/(a_0 - a_w)$ pour le binaire eau/glycérol et $\tau_d/(1 - a_w)$ pour le binaire eau/P104. L'obtention de ce temps caractéristique permet d'obtenir alors le coefficient de diffusion du solvant dans le gaz \tilde{D} , car ce temps caractéristique est défini par $\tau_d = R_w^2/(4\nu_s c_s^{\text{sat}} \tilde{D})$. En utilisant $R_w = 4$ cm et $\nu_s c_s^{\text{sat}} = 2.52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ à $T = 30^\circ\text{C}$, nous trouvons : $\tilde{D}(30^\circ\text{C}) = (2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Sur la figure 3.17, trois séries de points expérimentaux sont représentés : les expériences sur le binaire eau/glycérol à 29°C , mais également celles effectuées avec le binaire eau/P104 à 22 et 30°C . \bullet représente pour chacune de ces séries la valeur moyenne et la dispersion des mesures représentée par la barre d'erreur.

Dans la littérature, plusieurs modèles semi-empiriques ont été élaborés comme celui de Chapman-Enskog pour calculer ce coefficient. Ce modèle étant adapté à des gaz non-

polaires, nous avons choisi une autre relation pour estimer le coefficient de diffusion [60] :

$$D = 10^{-7} \frac{T^{1.75} \sqrt{1/\tilde{M}_1 + 1/\tilde{M}_2}}{p [(\sum V_{i1})^{1/3} + (\sum V_{i2})^{1/3}]^2}, \quad (3.15)$$

avec T la température en Kelvin, \tilde{M}_i les masses molaires des deux composés du binaire, $\sum V_{i1}$ la somme des volumes tabulés pour les molécules et p la pression. D'après la littérature, cette loi est fiable à 8% près.

Les points expérimentaux obtenus sont proches de ceux issus de loi semi-empirique ou de la littérature. Le plus souvent, les méthodes pour acquérir ces données sont le « tube fermé », les deux réservoirs connectés, le point source ou encore la chromatographie en phase gaz [64]. Toutes ces méthodes permettent d'obtenir des coefficients de diffusion quantitatifs mais nécessitent souvent de longs temps d'attente. Notre méthode permet donc en une seule expérience, avec la seule mesure de l'aire de la goutte au cours du temps, d'avoir une valeur quantitative du coefficient de diffusion du solvant en phase gaz à une température donnée.

Clément *et al.* ont également mesuré le coefficient de diffusion dans la phase gaz pour différents solvants comme le toluène, l'heptane ou la décaline lors de leurs travaux sur le séchage de gouttes de liquide pur en géométrie confinée [45].

3.5 Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous avons décrit un protocole opératoire qui permet d'obtenir facilement diverses informations (thermodynamiques, cinétiques, physico-chimiques). Ce protocole décrit un outil très simple d'utilisation, une goutte confinée qui s'évapore entre deux plaques circulaires de verre et observée au microscope. Cet outil présente un intérêt quel que soit le séchage de la goutte (homogène ou hétérogène) :

- *Si le séchage est homogène*, par exemple pour des solutions de petites molécules avec des petites gouttes, seule l'aire de la goutte est nécessaire pour mesurer l'activité de la solution en fonction de la concentration. De plus, si le mélange étudié présente des phases (cas de solutions tensioactives), un diagramme de phase quantitatif peut être construit à partir d'un seul film d'évaporation car dans ce cas là, la concentration en tout point est égale à la concentration moyenne de la goutte qui se calcule facilement grâce à l'aire. Par ailleurs, dans le cas où les données cinétiques et thermodynamiques sont connues, la résolution numérique du modèle permet de prédire le comportement de ces gouttes.
- *Si le séchage est hétérogène*, par exemple pour des solutions de copolymères, cette méthode permet de mettre en évidence la non-idéalité de la solution. De plus, l'observation au microscope entre polariseur et analyseur croisés permet de connaître le nombre de phases ainsi que leur nature. Selon l'importance des gradients de concentration, un ordre de grandeur sur l'apparition de ces phases peut être donné.

Dans tous les cas, la goutte s'évapore initialement comme de l'eau. Cela permet de déterminer quantitativement le coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz.

Pour aller plus loin, dans le cas d'un séchage hétérogène, la détermination du coefficient de diffusion mutuel et de l'activité de la solution nécessite une mesure locale des champs de concentration. Pour pouvoir résoudre le modèle dans son ensemble, il faut donc connaître l'aire de la goutte ainsi que les champs de concentration. C'est le point abordé dans le chapitre suivant : notre objectif est de mettre au point une méthode permettant une mesure locale de la concentration afin d'obtenir un diagramme de phase quantitatif du P104. Cela nous permet plus particulièrement de mesurer l'activité de la solution en fonction de la concentration ainsi que son coefficient de diffusion mutuel grâce à l'utilisation du modèle.

Chapitre 4

Séchage de solutions dans des gouttes confinées : observations locales sur un copolymère

Résumé

Pour beaucoup de solutions ou de dispersions (colloïdes, polymères, ...), le séchage d'une goutte confinée entre deux plaques se révèle souvent hétérogène. Dans ce cas des gradients de concentration se développent entre le bord et le centre de la goutte. Nous commençons ce chapitre en regardant le mouvement de traceurs fluorescents au sein de la goutte. L'effet de la gravité sur les gradients de concentration induit des recirculations qui convectent les traceurs mais ne perturbent étonnamment pas les gradients qui les génèrent. La goutte peut donc être considérée au repos. Cette hypothèse validée, le modèle écrit dans le chapitre 2 peut être résolu. Pour cela nous devons mesurer les champs de concentration au sein de la goutte au cours du séchage. La méthode développée utilise un spectromètre Raman pour mesurer quantitativement la concentration localement, tout au long du séchage. Un diagramme de phase quantitatif est établi et l'activité ainsi que le coefficient de diffusion mutuel de la solution avec la concentration sont mesurés. Enfin, nous comparons les résultats expérimentaux à ceux trouvés par résolution numérique du modèle pour conclure quant à cette méthode.

Dans le chapitre 2 nous avons écrit un modèle général qui décrit le séchage d'une goutte isotherme, au repos et confinée entre deux plaques. Dans le chapitre 3 nous avons vu que la cellule d'évaporation couplée à un microscope permet, dans le cas où le séchage au sein de la goutte est homogène, de mesurer les concentrations ainsi que l'activité de la solution. En revanche, pour les solutions de copolymères étudiées, le séchage est hétérogène. La méthode alors présentée dans le chapitre précédent ne suffit pas à donner des informations quantitatives comme le diagramme de phase précis de la solution, son activité ou encore le coefficient de diffusion mutuel.

Dans ce chapitre, une méthode permettant de mesurer localement la concentration dans la goutte confinée est décrite. Cette méthode permet de mesurer les champs de concentration dans la goutte ainsi que l'aire de la goutte en fonction du temps. Ces variables expérimentales sont utilisées pour résoudre le modèle dans son ensemble. Le diagramme de phase, l'activité ainsi que le coefficient de diffusion mutuel de la solution vont être extraits grâce à ces expériences pour une solution modèle, le binaire eau/P104.

Toutefois, avant de détailler la méthode, l'hypothèse de la goutte au repos doit être vérifiée. En effet, lors du séchage d'une goutte posée sur un substrat, des recirculations [14, 88] ou des instabilités de type Rayleigh-Bénard-Marangoni [18, 89] peuvent se développer comme cela a déjà été abordé dans le premier chapitre. En confinant, la surface libre d'évaporation est considérablement diminuée et ces recirculations peuvent être atténuées. À l'aide de traceurs fluorescents nous montrons dans la section suivante, qu'au sein de cette goutte qui s'évapore, des recirculation s'établissent du bord au centre de la goutte. Ces écoulements résultent de l'action de la gravité sur les gradients de concentration établis au sein de la goutte. Les espèces très peu diffusantes comme des colloïdes sont alors transportées par ces recirculations, mais comme nous le montrons dans ce chapitre, elles ne perturbent étonnamment pas les gradients de concentration qui les génèrent.

4.1 Une goutte au repos ?

L'usage de colloïdes fluorescents est très répandu pour observer les mouvements au sein d'un fluide. De quelques nanomètres à quelques micromètres, ils permettent d'obtenir un bon nombre de renseignements. Les informations accessibles sont diverses comme l'illustrent les travaux de Bodiguel et Leng [90] :

- la concentration locale dans un milieu en mesurant l'intensité des colloïdes fluorescents.
- les mouvements au sein d'un milieu en suivant la trajectoire d'une particule afin d'obtenir la cinétique de séchage d'une goutte sur un substrat.

D'autres méthodes, connues et très utilisées depuis de nombreuses années permettent de mesurer le coefficient de diffusion de la dispersion dans le liquide en procédant à une extinction de la fluorescence localement : c'est la méthode de redistribution de fluorescence après photoblanchiment (FRAP) [91, 92]. Le mouvement de protéines dans des cellules vivantes a notamment été étudié de cette façon [93].

Dans cette section, des traceurs fluorescents sont utilisés afin de suivre les mouvements au sein de la goutte confinée pour valider l'hypothèse que dans cette géométrie la goutte peut être considérée au repos.

4.1.1 Dispositif expérimental et premières observations

Les expériences réalisées en fluorescence sont similaires à celles faites dans le chapitre précédent (Chap. 3 Sec. 3.1.1 page 44), c'est-à-dire une goutte de solution (contenant une dispersion de traceurs fluorescents) est confinée et observée au microscope. Les détails expérimentaux sont donnés dans la section suivante, puis l'observation du film de l'évaporation d'une goutte confinée contenant des traceurs fluorescents est décrite.

Dispositif expérimental

Le but de ces expériences est d'observer des colloïdes individuellement pour déterminer leurs trajectoires au sein du fluide. Les particules utilisées sont faites de polystyrène carboxylés avec un diamètre de $1 \mu\text{m}$ (fournisseur Invitrogen). Ces particules sont des « Fluorosphères » dopées d'un colorant équivalent à de la fluorescéine émettant à 520 nm et dispersées à une très faible fraction volumique dans notre solution ($\approx 10^{-4}\%$). La fluorescence est excitée avec une lampe à mercure munie d'un filtre monochromatique à 490 nm .

Observation d'une séquence de séchage : un séchage homogène ?

Le séchage de deux gouttes est étudié dans cette partie : une goutte du binaire eau/P104 à $w_0 = 3\%$ wt., ainsi qu'une goutte d'eau pure afin d'avoir un élément de comparaison. Ces deux gouttes sont évaporées dans les mêmes conditions de température et d'humidité.

Le film de l'évaporation de ces deux gouttes est représenté sur la figure 4.1 par plusieurs images prises à différents temps. Deux comportements sont distingués :

- pour la goutte d'eau pure, les colloïdes en se concentrant forment un gradient de concentration entre le bord et le centre de la goutte. En d'autres termes ils diffusent moins rapidement que le ménisque avance. Ce gradient de concentration s'accroît au fur et à mesure du séchage comme le montre la figure 4.1.haut.
- Pour la goutte d'eau/P104, aucun gradient de concentration n'est observé (Fig. 4.1.bas), en revanche la vidéo permet de voir que les colloïdes sont en mouvement, ils recirculent sur tout le rayon de la goutte.

L'observation de l'évaporation de la goutte d'eau pure indique que le temps de diffusion des colloïdes est plus grand devant le temps d'avancé du ménisque. Ce cas se résume alors à $Pe > -\beta \ln \beta$ ce qui entraîne une répartition hétérogène des colloïdes : ils se concentrent sur les bords de la goutte. La relation de Stokes-Einstein permet d'estimer le coefficient de diffusion mutuel D_0 à l'état initial du séchage pour la goutte d'eau pure. La loi de Stokes-Einstein donne $D_0 = k_B T / 6\pi\eta r_c$. L'application numérique de cette loi donne pour une goutte d'eau pure avec des colloïdes d'un rayon r_c de $0.5 \mu\text{m}$ à 25°C un coefficient de diffusion est égal à $D_0 = 4.36 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Dans le chapitre 2, section 2.2.2 nous avons

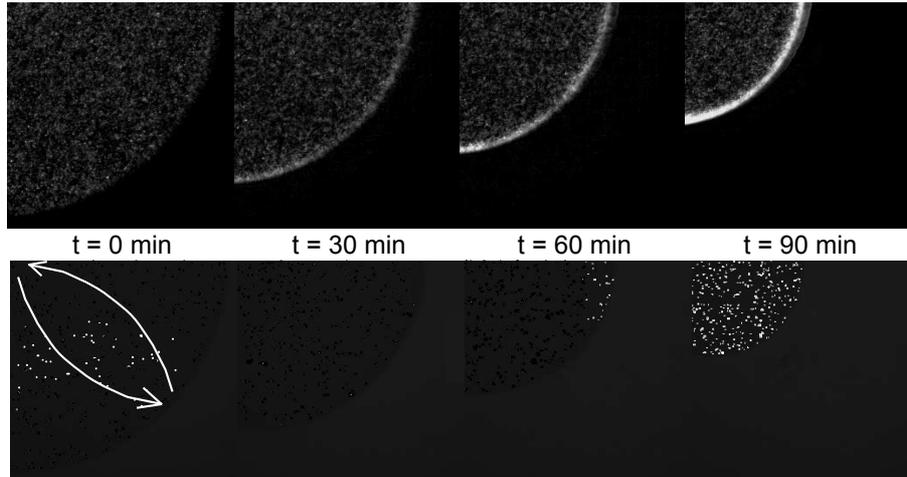


FIGURE 4.1 – Évaporation de deux gouttes confinées contenant une dispersion de traceurs fluorescents avec un rayon de 500 nm observées à quatre temps différents. Haut : dispersion de traceurs dans de l'eau pure qui se concentrent sur les bords de la goutte. Bas : dispersion dans une solution d'eau/P104 ($w_0 = 3\%$ wt.) de traceurs qui se répartissent de façon homogène au sein de la goutte tout au long du séchage. Des recirculations schématisées par des flèches blanches s'établissent dans la goutte d'eau/P104.

déterminé pour une goutte dont le solvant est l'eau avec un rayon de 1 mm confinée dans une cellule d'un rayon de 4 cm, que d'après la relation 2.51 page 36, le séchage d'une solution ou d'une dispersion est homogène pour $D_0 \gg 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Le séchage d'une goutte d'eau contenant une dispersion de colloïdes est donc bien hétérogène.

Dans la section suivante, nous nous intéressons aux recirculations qui ont lieu dans la goutte d'eau/P104.

4.1.2 Recirculations des colloïdes

La trace des colloïdes est réalisée sur la séquence d'évaporation du binaire eau/P104. Nous avons superposé 10 images successives du film afin de mettre en évidence les différents mouvements des traceurs. La figure 4.2 montre alors les différents mouvements des colloïdes. Les colloïdes au premier plan se déplacent tous du bord de la goutte vers le centre. Ces mouvements correspondent à des recirculations qui homogénéisent la goutte en colloïdes au cours du séchage. Ce phénomène a été observé pour différents binaires comme l'eau/PEG (PolyEthylèneGlycol) à différentes masses molaires ainsi que pour l'eau/glycérol.

La vitesse des colloïdes peut être estimée en étudiant la figure 4.2. La trace des colloïdes est réalisée sur un temps défini, nous avons choisi 2 min. La vitesse moyenne des colloïdes est $U = 1 \pm 0.25 \mu\text{m s}^{-1}$. Cette moyenne est effectuée sur 10 colloïdes. La viscosité joue également un rôle dans ces recirculations. En effet, lors du séchage, les recirculations s'arrêtent lorsque les phases visqueuses (cubique, hexagonale, lamellaire et dense) apparaissent.

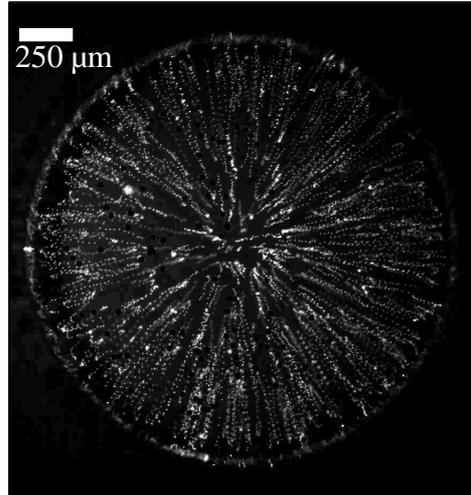


FIGURE 4.2 – Trace des colloïdes fluorescents : superposition de 10 images successives pour une goutte d'eau/P104 initialement concentrée à $w_0 = 3\%$ wt.

Ce mouvement hydrodynamique semble donc indépendant de la diffusion des molécules sur la rayon de la goutte, de la nature du soluté (solution de polymères ou moléculaire) mais dépendant de la viscosité du fluide et d'origine solutale. Ces recirculations, très efficaces pour disperser les espèces colloïdales, ne peuvent être expliquées par les effets Rayleigh-Bénard-Marangoni car le gradient de concentration vertical est nul et la surface libre dans cette géométrie est trop restreinte. Souvent négligée dans les expériences microfluidiques car les hauteurs sont très faibles, la gravité induit toujours un mouvement lorsque des gradients de concentration sont présents : c'est le cas ici comme nous le montrons plus loin.

Comme dans les courants marins, la différence de densité dans un fluide induit une convection gouvernée par la flottabilité [94]. Lors de l'évaporation de la goutte, des gradients de concentration se forment entre le bord de la goutte et le centre. Cette différence de concentration sur le rayon mène à une différence de densité. Ces gradients, orthogonaux à la gravité, donnent naissance à un écoulement gouverné par la flottabilité. La vitesse de cet écoulement est notée U . Ces recirculations sont donc engendrées par le gradient de concentration comme schématisées sur la figure 4.3. Leur atténuation a lieu lorsque les forces visqueuses sont trop importantes.

Le sens des recirculations est défini par la différence de densité entre le solvant et le soluté. En effet pour la solution eau/P104, $\rho_{\text{P104}} = 1040 \text{ kg m}^{-3} > \rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ donc lorsque les gradients se développent sur le rayon, la densité au bord de la goutte est supérieure à celle au centre. C'est le cas observé sur la figure 4.3. De façon imagée, sur le bord de la goutte le liquide est plus dense qu'au centre et donc « glisse » sous le liquide moins dense. La même expérience a été réalisée avec une solution d'eau deutérée et de P104. Dans ce cas, le solvant a une densité plus grande que celle du P104 ($\rho_{D_2O} = 1100 \text{ kg m}^{-3}$),

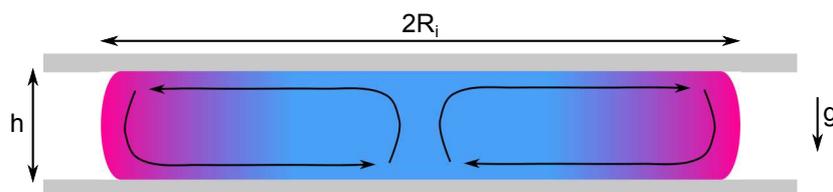


FIGURE 4.3 – Schéma d'une goutte qui s'évapore. Les gradients sont établis sur le rayon et entraînent des recirculation. Les colloïdes recirculent dans ce sens lorsque le soluté est plus dense que le solvant c'est-à-dire lorsque la densité au bord est plus élevée qu'au centre de la goutte.

les recirculations ont bien lieu dans l'autre sens. Ce phénomène est tout le temps présent mais la vitesse et l'amplitude varient en fonction des géométries étudiées ainsi que de la viscosité des fluides.

Afin d'en connaître plus sur ces recirculations, nous étudions maintenant la vitesse des colloïdes selon la hauteur de la cellule. Pour cela, la goutte est parcourue avec un microscope sur la hauteur de la cellule. Pour un même sens de recirculation les colloïdes n'ont pas tous la même vitesse. La figure 4.4 représente le profil de vitesse en $R_i/2$.

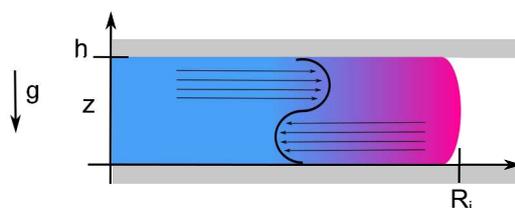


FIGURE 4.4 – Coupe selon le rayon d'une goutte qui s'évapore et des gradients qui s'y établissent. Représentation du profil de vitesse en $R_i/2$ avec un soluté plus dense que le solvant.

Cette observation qualitative a été vérifiée par des mesures de vitesse réalisées en $R_i/2$ grâce à une méthode appelée vélocimétrie par suivi de particules. L'objectif utilisé pour observer ces particules a une grande ouverture numérique. L'objectif est monté sur un actionneur piézo-électrique pour pouvoir contrôler finement la hauteur parcourue.

Les différentes gouttes étudiées sont des gouttes de solution eau/glycérol à une fraction volumique initiale variant de 1 à 8%wt., dont le rayon initial varie de 1.5 à 2.6 mm. La hauteur de la cellule varie elle aussi de 140 à 450 μm . Dans ces conditions, la viscosité du fluide ($\eta \approx 10^{-3}$ Pa s), le coefficient de diffusion mutuel ($D \approx 10^{-9}$ m^2s^{-1}) ainsi que l'activité ($a \approx 1$) sont constantes d'après le chapitre 2 dans la section 2.2.3, page 37.

La figure 4.5 indique les différentes vitesses obtenues selon la hauteur pour les différentes expériences aux conditions initiales différentes (w_0 , h et R_0). Les axes sont adimensionnés de la façon suivante : la hauteur de la goutte est rapportée à la hauteur de la cellule en ordonnée et la vitesse mesurée est rapportée à la vitesse maximale. Cet adimensionnement permet quelles que soient les conditions initiales d'observer le comportement commun des particules. Toutes les vitesses s'ajustent sur un même profil. Les maxima sont observés

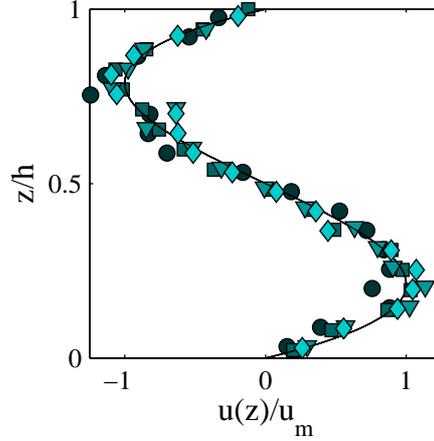


FIGURE 4.5 – Représentation de la hauteur de la cellule en fonction de la vitesse des particules pour quatre expériences aux conditions initiales différentes représentées par différents symboles. Les axes sont adimensionnés. La courbe noire représente le modèle théorique issu des travaux de Selva *et al.* [95].

pour $z/h \approx 0.2$ et 0.8 .

4.1.3 Relations décrivant les écoulements en jeu

La vitesse des recirculations résulte de la compétition entre la force de flottabilité et les forces visqueuses. En comparant ces deux forces [96], une expression de la vitesse est écrite :

- la force de flottabilité définie par $F_f = \delta\rho gh/R_i$. Cette force correspond à la pression hydrostatique selon la hauteur rapportée à la distance R_i sur laquelle s'établit le gradient.
- la force visqueuse définie par $F_v = \eta U/h^2$.

Des recirculations dont la vitesse des colloïdes est égale à U s'établissent quand $F_f \sim F_v$. Nous écrivons l'évolution de la densité avec la fraction volumique du mélange $\rho(\phi) = \rho_{\text{eau}} + \rho'\phi$ avec $\rho' = \rho_{\text{P104}} - \rho_{\text{eau}}$. $\delta\rho = \rho'\delta\phi$ avec une telle définition de la masse volumique. La relation pour obtenir une estimation de U s'écrit donc :

$$\frac{gh}{R_i} \delta\rho \sim \frac{\eta U}{h^2}, \quad (4.1)$$

$$U \sim \frac{\rho' gh^3}{\eta} \frac{\delta\phi}{R_i}. \quad (4.2)$$

Cette estimation dépend de $\delta\phi/R_i$, c'est-à-dire du gradient de concentration établi sur le rayon.

Selva *et al.*, en utilisant l'hypothèse de lubrification, ont écrit le profil de vitesse selon la hauteur de la cellule en $R = R_i/2$ [95]. L'hypothèse de lubrification est possible car le

liquide est confiné et donc le rayon de la goutte est supérieur à la hauteur ($R_i \gg h$) [97, 98]. Dans ce cas :

- la vitesse radiale est grande par rapport à celle selon la hauteur,
- la pression est constante sur toute la hauteur de la cellule.

Cela permet alors de simplifier l'équation de Stokes dans la goutte.

L'évolution de la vitesse radiale selon le rayon d'après Selva *et al.* s'écrit :

$$u_r = \frac{\rho'gh^3\partial_r\phi}{12\eta}\tilde{z}(1-\tilde{z})(2\tilde{z}-1), \quad (4.3)$$

avec $u_z = 0$ et $\tilde{z} = z/h$. Cette équation est représentée sur la figure 4.5. Ce profil de vitesse, représenté en noir sur la figure 4.5 se superpose bien aux données expérimentales sans variable d'ajustement. Nous retrouvons alors que la vitesse est maximale pour $z/h \approx 0.2$ et 0.8 . Lorsque cette vitesse est maximale (en $z/h = 0.2$ et 0.8), la vitesse s'écrit alors :

$$U = 0.008 \frac{\rho'gh^3\partial_r\phi}{R_i\eta}, \quad (4.4)$$

Les détails des calculs effectués sont dans la partie « supplementary information » de leur article [95].

Cette relation (Eq. 4.4) nécessite de connaître le gradient de concentration dans la goutte ($\partial_r\phi$). Selva *et al.* ont alors réalisé de multiples expériences en faisant varier la hauteur de la cellule, la concentration et le volume initiaux des gouttes pour le binaire eau/glycérol. La mesure du gradient de concentration a été obtenue grâce à la résolution numérique du modèle que nous avons écrit dans le chapitre 2. Pour chacune de ces expériences la concordance entre la vitesse maximale mesurée expérimentalement et celle calculée grâce à la relation 4.4 et au gradient de concentration obtenu par résolution numérique permet de valider l'influence de la gravité sur notre système. Les résultats sont répertoriés dans l'article [95].

4.1.4 La goutte est-elle au repos ? Influence de la gravité sur le système

L'influence de la flottabilité (ou poussée d'Archimède), de la diffusion ou encore des forces visqueuses peut être évaluée par deux nombres, le nombre de Rayleigh et le nombre de Grashof. La figure 4.6 illustre les différents cas entre deux fluides présentant une interface commune. Ces différents cas sont délimités par les deux nombres adimensionnés : le nombre de Rayleigh, Ra , qui compare le flux convectif au flux diffusif (équivalent au nombre de Péclet dans ce cas) et le nombre de Grashof, Gr , qui compare les forces inertielles aux forces visqueuses (équivalent au nombre de Reynolds). Le nombre de Rayleigh va, entre autre, nous aider à conclure quant à l'influence des recirculations sur les champs de concentration dans la goutte.

Le nombre de Rayleigh qui compare la convection à la diffusion s'écrit :

$$Ra = \frac{Uh}{D} = \frac{\rho'gh^4\delta\phi}{\eta R_i D}. \quad (4.5)$$

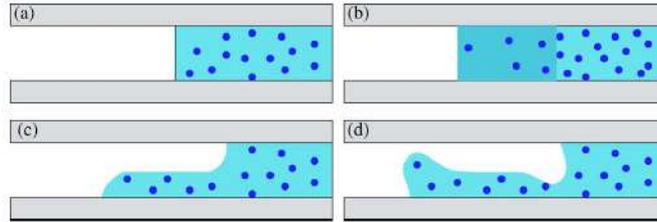


FIGURE 4.6 – Schéma issu de Squires et Quake [96]. Diffusion d’une interface libre. a) Configuration initiale, évolution de l’interface dans différents cas de fluides de flottabilité. b) $Ra \ll 1$, $Gr \ll 1$, la diffusion domine et l’interface se propage par transport diffusif. c) $Ra \gg 1$, $Gr \ll 1$, le transport convectif domine, une partie d’un fluide glisse sous l’autre. d) $Ra \gg 1$, $Gr \gg 1$, où l’inertie conduit à des instabilités.

Ra varie avec h^4 , donc dans les géométries confinées la diffusion domine le transport des solutés mais l’écoulement n’est cependant pas nul. Selva *et al.* ont remarqué avec la lubrification dans une géométrie confinée, l’écoulement n’a pas d’influence sur la diffusion pour $Ra < 1$ et non $Ra \ll 1$. Ceci est lié à la géométrie confinée.

Estimons donc ce nombre dans le cas d’une goutte d’eau/glycérol à $t = 0$ où la vitesse des colloïdes U est de $1 \mu\text{m s}^{-1}$. Dans ce cas $R_i > h$, $h = 150 \mu\text{m}$ et $D = 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}$. Pour la solution eau/glycérol, $Ra = 0.15 < 1$. La convection est donc dominée par la diffusion. Le temps d’établissement du gradient selon la hauteur est estimé à $h^2/2D = 10 \text{s}$. Le temps mis par les recirculations pour parcourir le rayon, par exemple pour $R_0 = 1 \text{mm}$ est de $R_0/U = 10^3 \text{s}$, un temps donc bien plus important que le temps mis par la diffusion pour homogénéiser la concentration sur la hauteur de la goutte. Ces recirculations existent donc mais ne perturbent pas les gradients de concentration dans la goutte même si ces derniers les provoquent.

Calculons maintenant le nombre de Péclet pour les colloïdes. Le coefficient de diffusion est alors $\approx 4 \cdot 10^{-13} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ comme on l’a vu dans la section 4.1.1 page 71. Ce coefficient défini pour de l’eau pure est sensiblement le même que pour une solution eau/glycérol puisque les estimations que nous donnons sont aux instants initiaux du séchage, lorsque le glycérol est très dilué. Dans ce cas $Pe = 375$ et donc la convection domine le transport par diffusion. Les colloïdes sont donc sensibles aux recirculations.

En conclusion, la gravité induit des recirculations du fait des gradients de concentration qui s’établissent lors de l’évaporation. Le sens de recirculation est défini par la différence de densité entre le solvant et le soluté. Fait étonnant, les gradients de concentration ne sont pas perturbés par ces recirculations, le nombre de Rayleigh, petit devant 1, indique que la diffusion domine les transports. En revanche pour les espèces moins mobiles, comme les colloïdes, les recirculations entraînent les colloïdes et ces dernières sont établies sur tout le rayon. Une démonstration complète de ces résultats est dans l’article [95].

Étonnamment malgré les recirculations induites par la gravité, la goutte peut être considérée au repos. Le modèle que nous avons écrit dans le chapitre 2 peut alors être utilisé pour

mesurer l'activité de la solution avec la concentration ainsi que le coefficient de diffusion mutuel. Pour cela nous avons besoin de mesurer les gradients de concentration établis dans la goutte au cours du séchage. Pour cela nous utilisons la spectroscopie Raman confocale.

4.2 Mesures locales de concentration par spectroscopie Raman

Pour les dispositifs confinés, englobant à la fois notre cellule d'évaporation mais aussi les dispositifs microfluidiques, différents outils permettent de mesurer des informations de toutes sortes comme la composition chimique, la cinétique d'une réaction, la mesure du coefficient de diffusion, la mesure de l'enthalpie de réaction... De nombreux capteurs ont été pensés pour être directement intégrés sur des systèmes confinés. Par exemple des traceurs fluorescents ou des colorants peuvent être utilisés pour marquer des molécules rendant ainsi le suivi de l'intensité possible et la détermination de la concentration ou l'obtention du coefficient de diffusion de ces molécules [99, 100]. Cette méthode très utilisée « pollue » toutefois le milieu étudié, par exemple en changeant la force ionique de la solution. Les principales méthodes non invasives utilisées sont la spectrométrie infrarouge, proche-infrarouge [99] ou encore la spectrométrie UV-Visible. Cela permet de mesurer des concentrations en continu dans un dispositif [101]. Enfin, pour certaines réactions un suivi peut être réalisé par une caméra thermique. Cette méthode permet de mesurer des cinétiques ainsi que des enthalpies de réaction en mesurant le flux de chaleur dissipé [102].

La méthode choisie pour mesurer la concentration est la spectroscopie confocale Raman. Cette méthode non intrusive permet de s'affranchir de l'utilisation de traceurs fluorescents. Les deux méthodes ont été comparées et il s'avère que la spectroscopie Raman permet de détecter avec une haute sensibilité la concentration d'un mélange de fluides ainsi que des changements réactionnels pour des réactions non fluorescentes [103]. De plus la confocalité, du montage permet de collecter des informations locales.

4.2.1 Principe, dispositif expérimental et méthode engagée

Dans cette section, une brève introduction sur le principe Raman sera donnée ainsi que les différentes possibilités offertes par cette méthode. Nous décrivons ensuite comment réaliser de telles expériences ainsi que les différents réglages nécessaires. Pour finir, la méthode retenue pour mesurer quantitativement les profils de concentration est détaillée.

Pertinence de la spectroscopie Raman confocale

La spectroscopie Raman, dont le nom vient de Sir Chandrasekhara Venkata Râman (1888-1970) prix Nobel de physique en 1930 pour la découverte de l'effet Raman, est basée sur le fait qu'un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière le traversant. Ce décalage de fréquence correspond à un échange d'énergie entre le faisceau incident et le milieu et donne une information sur la matière traversée. Le principe de fonctionnement

est le suivant : une lumière monochromatique est envoyée sur l'échantillon à étudier. La lumière diffusée est alors collectée et ensuite analysée. Les photons incidents sont absorbés par les molécules de l'échantillon et celles-ci répondent de trois façons différentes comme représenté sur la figure 4.7 :

- l'absorption moléculaire (excitation des niveaux électroniques sans émission)
- les molécules réémettent le même photon (diffusion Rayleigh),
- les molécules renvoient un photon moins énergétique (diffusion Raman Stokes),
- les molécules renvoient un photon plus énergétique (diffusion Raman anti-Stokes).

Dans les faits, la vibration correspondant à la diffusion Raman Stokes est utilisée car elle est plus intense que celle appelée anti-Stokes. La variation d'énergie alors observée renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation ou d'élongation des liaisons de la molécule concernée.

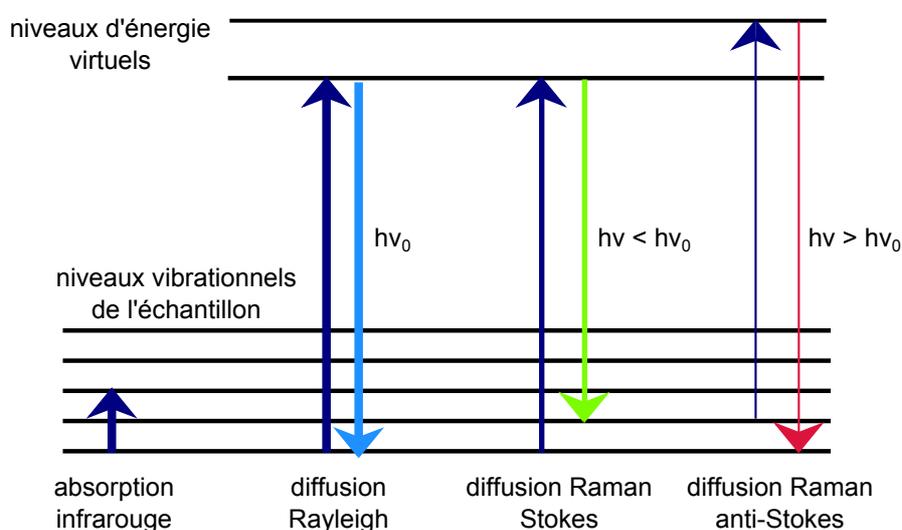


FIGURE 4.7 – Diagramme d'énergie des différents états impliqués dans le signal Raman. L'épaisseur de la ligne des flèches indique la probabilité de chaque mode d'émission des trois transitions. h correspond à la constante de Planck et ν_0 et ν aux fréquences des photons.

La spectroscopie Raman est très sensible à beaucoup de molécules organiques et peu à l'eau. Cette méthode de détection non invasive permet par exemple le suivi d'une réaction de polymérisation en gouttes en étudiant l'évolution du pic caractéristique du réactif [104]. Pour de multiples réactions chimiques, dans différentes géométries milli et microfluidiques, des informations sur le mélange peuvent être obtenues grâce à la résolution spatiale de cet outil en plus des informations sur la cinétique réactionnelle [105]. Enfin, la détermination locale de la concentration dans un écoulement co-courant est mesurée à l'aide d'un spectromètre Raman et cela permet l'acquisition du coefficient de diffusion de l'espèce étudiée [106].

Concernant notre étude, le spectromètre Raman permet de réaliser des mesures sur des surfaces de quelques micromètres correspondant à la taille du faisceau laser. Le spectre Raman obtenu correspond alors à celui de la zone examinée sans être perturbé par le signal

de la matière en dehors de la zone de focalisation.

Dispositif expérimental

Les gouttes étudiées dans cette section sont des gouttes d'eau/P104 dont le volume initial est compris entre 0.55 et 1 μL . La hauteur de la cellule est 145 μm et la fraction massique initiale varie de 3 à 10%wt. Une fois la goutte déposée et confinée dans la cellule d'évaporation, deux étapes sont répétées pendant toute la durée du séchage :

- Une photo de la goutte dont le grossissement correspond à un objectif 2 \times est réalisée. Pour un volume de goutte inférieur à 0.55 μL , la goutte est dès l'instant initial dans le champ. Pour un volume supérieur à 0.55 μL , la goutte n'est pas visible en entier pendant une partie du séchage. Pour remédier à ce problème nous avons intégré au programme d'analyse d'image une correction manuelle qui consiste à cliquer en six endroits différents sur le contour de la goutte pour ajuster un cercle et ainsi permettre le calcul de l'aire. C'est cette étape qui permet de mesurer l'aire de la goutte en fonction du temps.
- Ensuite, des spectres Raman sont pris tout le long du rayon avec un objectif 50 \times comme le montre la photographie sur la figure 4.8.

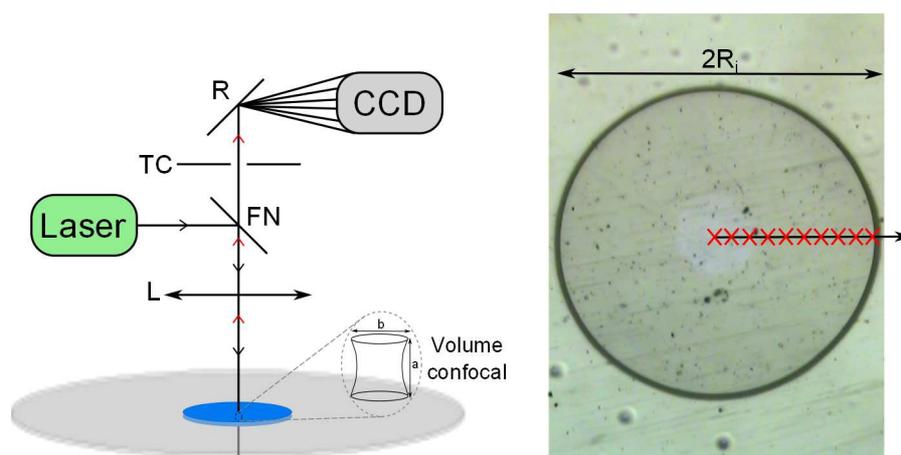


FIGURE 4.8 – À gauche : trajet du signal, du laser au capteur CCD. Au cours de son trajet le signal rencontre l'objectif (L), un filtre Notch (FN), le trou confocal (TC) et un réseau (R) jusqu'au capteur CCD. a et b sont les dimensions du volume confocal, avec un objectif 50 \times $a = 30 \mu\text{m}$ et $b = 2 \mu\text{m}$. À droite : photo d'une goutte au cours du séchage, les croix rouges représentent les endroits où les spectres sont mesurés.

Le nombre de points acquis sur le rayon est un compromis entre un maillage fin du rayon et un temps d'acquisition total sur le rayon raisonnable. En effet, le temps d'acquisition doit être suffisamment petit pour pouvoir considérer qu'entre le début et la fin de l'acquisition des spectres sur le rayon, la concentration n'a pas changé. Le temps de séchage d'une goutte est de 2-3 h, on considère alors que le criblage du rayon en entier ne doit pas excéder 1 min.

Le temps d'acquisition des spectres est lui aussi soumis à un compromis : avoir le maximum de signal tout en optimisant le temps pour que l'acquisition reste tout de même rapide. Différents tests ont permis de choisir d'effectuer en un même point deux acquisitions de spectres avec un temps d'exposition de 1 s. Le spectre final correspond à la moyenne des deux acquisitions.

Les mesures ont été réalisées par un spectromètre LabRam HR (fabricant Jobin Yvon), équipé avec un laser argon émettant à 514.5 nm et un réseau de 600 traits/mm. Les spectres sont acquis avec un objectif dont l'ouverture numérique est modérée (Nikon 50 \times , NA = 0.45) avec une longue distance de travail (13 mm). Le trou confocal a un diamètre de 1000 μm , le volume confocal correspond alors à $2 \times 2 \times 30 \mu\text{m}$. Le dispositif est représenté sur la figure 4.8.

Maintenant que le dispositif expérimental est décrit, nous détaillons dans la prochaine section une méthode pour mesurer quantitativement la concentration à partir des réglages et optimisations précédents.

Réalisation d'une librairie de spectres



FIGURE 4.9 – Formulation du P104 tous les 10%wt.

Pour avoir une mesure quantitative de la concentration nous allons utiliser une méthode utilisée par différents auteurs comme Dambrine *et al.* ou Sarrazin *et al.* [105, 107]. Cette méthode consiste à formuler manuellement des solutions à concentration connue puis d'acquérir le spectre correspondant. Cela permet, à partir d'une dizaine de formulations (Fig 4.9), d'obtenir une correspondance entre la concentration et un spectre. Une librairie de spectres est ainsi construite pour permettre ensuite de retrouver la concentration à partir d'un spectre inconnu.

Pour établir cette librairie, la fenêtre d'étude des spectres doit être choisie. La figure 4.10.a représente le spectre d'une solution eau/P104. Pour plus de visibilité et de simplicité dans l'analyse, nous choisissons de restreindre la fenêtre d'étude à la gamme de fréquence suivante, 2500 – 3800 cm^{-1} . Dans cette gamme de longueur d'onde la contribution du P104 est distincte de celle de l'eau comme le montre la figure 4.10.b. En effet, les fréquences vibrationnelles associées au mode d'élongation de la liaison O-H dans l'eau mènent à un large pic de 3200 à 3500 cm^{-1} . Le signal du P104 est lui composé dans cette fenêtre de deux pics bien définis à 2880 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} .

La réalisation de la librairie de spectre se fait donc entre 2500 – 3800 cm^{-1} . Les spectres des formulations sont mesurés avec un temps d'acquisition de 5 s. Pour chaque formula-

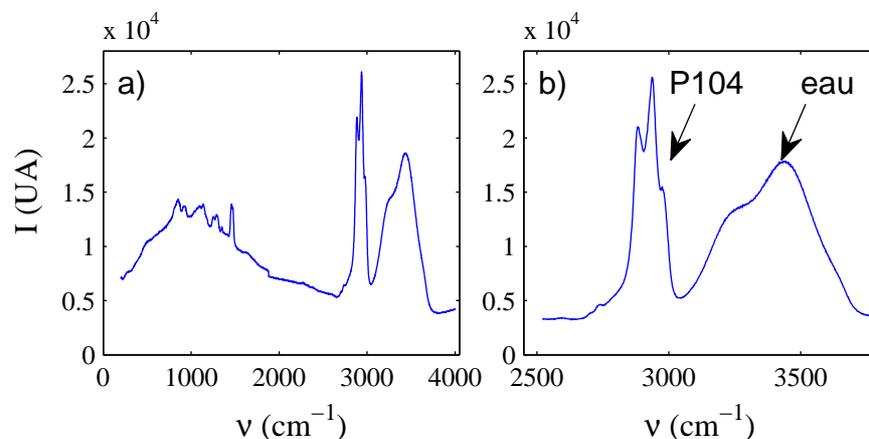


FIGURE 4.10 – a) spectre Raman d’une solution eau/P104 à 30%wt. sur toute la gamme de fréquence. b) Fenêtre d’étude choisie pour étudier la solution eau/P104 et mesurer la concentration en P104. Les deux pics du P104 et de l’eau sont distincts.

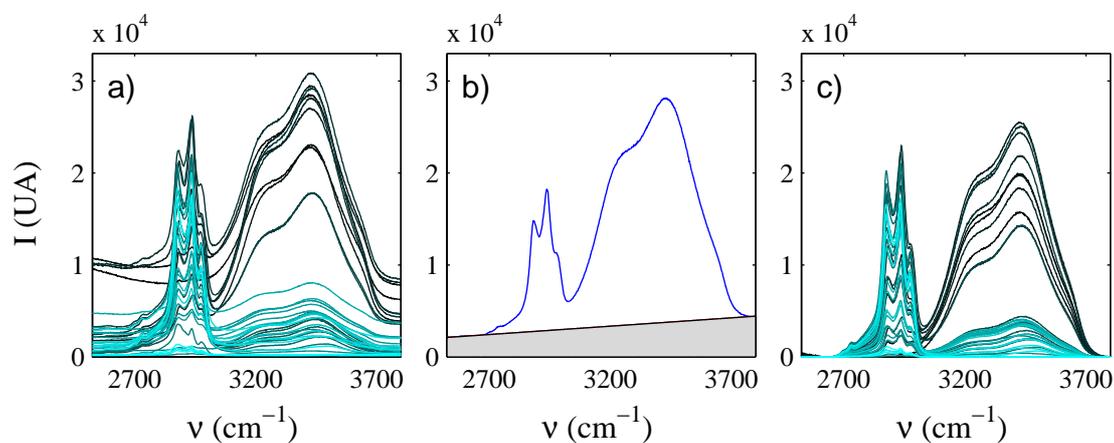


FIGURE 4.11 – Description de la première étape de traitement des spectres. a) Spectres bruts issus des formulations. b) Pour un spectre, représentation de la ligne de base effectuée entre 2600 et 3800 cm^{-1} , la partie grisée correspond à la partie soustraite. c) Spectres obtenus à partir des formulations après soustraction de la ligne de base.

tion le spectre est acquis dix fois pour obtenir ensuite une moyenne des dix mesures. Les spectres bruts résultant de cette acquisition sont représentés sur la figure 4.11.a. À cause de phénomènes de fluorescence, la ligne de base entre tous ces spectres est différente. Un traitement de ces spectres est donc nécessaire pour rétablir la ligne de base ainsi que pour obtenir une librairie de spectres indépendante des conditions d'acquisition. En effet, les conditions d'acquisition ont un impact sur le spectre, il est donc nécessaire de les traiter pour s'en affranchir. Le passage du spectre brut au spectre final est réalisé en trois étapes :

- La première étape est de définir une même ligne de base pour tous ces spectres. Une droite est tracée entre 2600 et 3800 cm^{-1} comme représentée sur la figure 4.11.b. À ces fréquences le signal doit être nul. L'aire sous cette droite (représentée en gris sur la figure) est ensuite soustraite au spectre. Cette étape est répétée pour toute la série de spectres bruts 4.11.c. Cette figure met en évidence l'évolution du signal de l'eau par rapport à celui du P104 : pour les spectres foncés, correspondant aux solutions faiblement concentrées en P104, la contribution de l'eau est supérieure à celle du P104. À l'inverse pour les spectres aux couleurs claires, c'est-à-dire pour des solutions fortement concentrées en P104, la contribution du P104 est plus forte que celle de l'eau. L'étape suivante va consister à normaliser ces spectres afin de les rendre utilisables pour n'importe quel temps d'acquisition mais également pour suivre plus aisément l'influence d'un pic en fonction de la concentration.

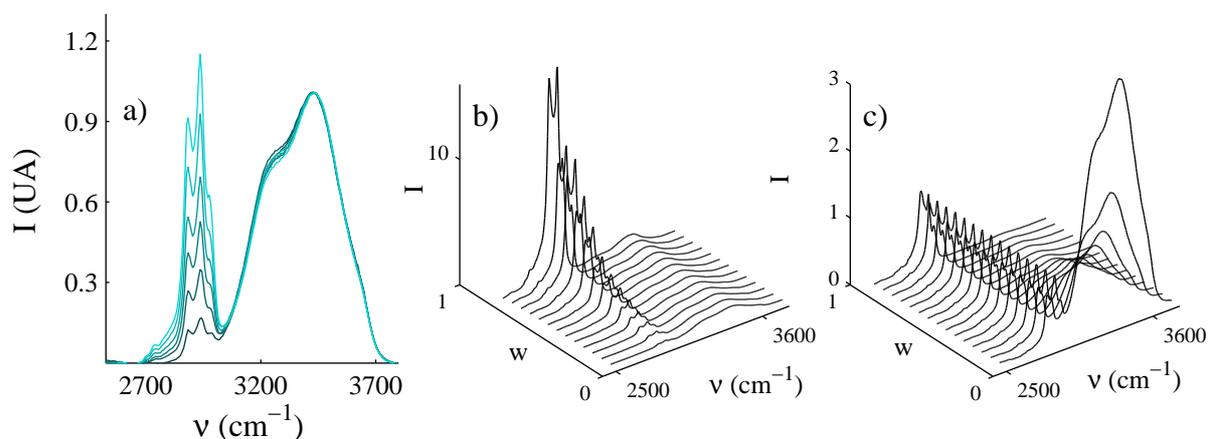


FIGURE 4.12 – a) Normalisation du pic de l'eau pour une série de spectres. La contribution du P104 évolue avec la concentration (du plus foncé au plus clair). Un léger décalage de l'épaule du pic de l'eau est également observé. b) Librairie de spectres avec normalisation du pic de l'eau. c) Librairie de spectres avec normalisation d'un des pics du P104.

- Dans notre cas, deux normalisations sont possibles : soit en se basant sur le pic de l'eau soit sur celui du P104. Dans cette étape, l'intensité sur l'ensemble du spectre est divisée par l'intensité maximale du pic de référence choisi. Pour l'eau, le spectre est divisé par le maximum de l'intensité du pic qui se trouve vers 3420 cm^{-1} . En revanche pour le P104, nous avons choisi de normer par le pic le plus intense des deux, à savoir celui à 2935 cm^{-1} . La figure 4.12.a montre quelques spectres normés

par le pic de l'eau. Plus la solution est concentrée en P104 (couleur de plus en plus claire) plus l'intensité du pic de P104 augmente. Ce traitement des spectres permet aussi de noter un décalage de l'épaule du pic de l'eau avec la concentration, plus la solution est concentrée plus l'épaulement dévie vers les fréquences plus élevées.

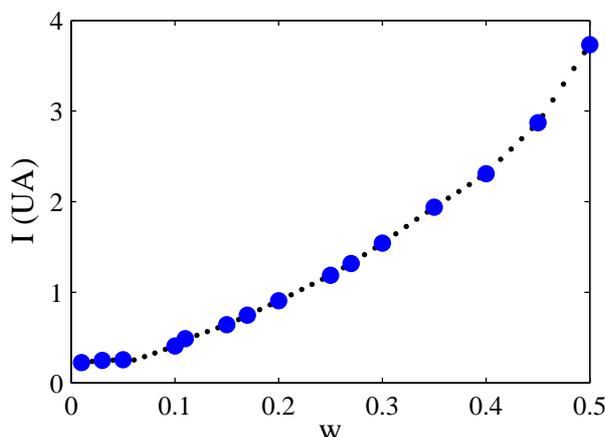


FIGURE 4.13 – Représentation du maximum du pic du P104 pour des spectres dont le pic de l'eau est normé. (●) points réalisés à partir des spectres issus des formulations, (.) points interpolés.

- Enfin, pour avoir une librairie de spectres continue, une interpolation des spectres est réalisée pour les deux types de normalisation. Les formulations permettent d'obtenir des spectres tous les 5%wt. Une interpolation linéaire est donc réalisée pour avoir davantage de spectres dans la librairie. Pour cela nous avons utilisé la fonction « interp2 » de Matlab qui à partir des 20 spectres issus des formulations retourne dans notre cas 100 spectres afin d'avoir un maillage plus fin. La figure 4.13 représente l'évolution du maximum du pic du P104 pour des spectres dont le pic de l'eau est normé. Cette figure met en évidence les points issus des formulations et ceux issus de l'interpolation. La figure 4.12.b montre la librairie de spectres utilisée dans le cas où le pic de l'eau est normé. La figure 4.12.c représente la même librairie lorsque le pic du P104 est normé. Pour une meilleure visualisation, seulement quelques spectres sont représentés.

Effectuer deux types de normalisation est utile car pour des solutions très diluées, le signal de l'eau prédomine celui du P104 qui est très faible. Le spectre brut sera donc plus facilement comparable à la librairie normalisée par l'eau. À l'inverse, pour des solutions très concentrées, le signal de l'eau est très faible et donc les spectres seront alors comparés à l'abaque réalisé par normalisation du pic du P104. Pour les solutions intermédiaires les deux abaques sont utilisables. Nous étudierons dans la section suivante les barres d'erreur entraînées par cette méthode.

La fenêtre d'étude est maintenant connue ainsi que les conditions d'acquisition. Les deux librairies de spectres sont établies, procédons alors au traitement du signal à partir d'un spectre brut pour mesurer quantitativement la concentration localement dans la goutte.

4.2.2 Analyse du signal

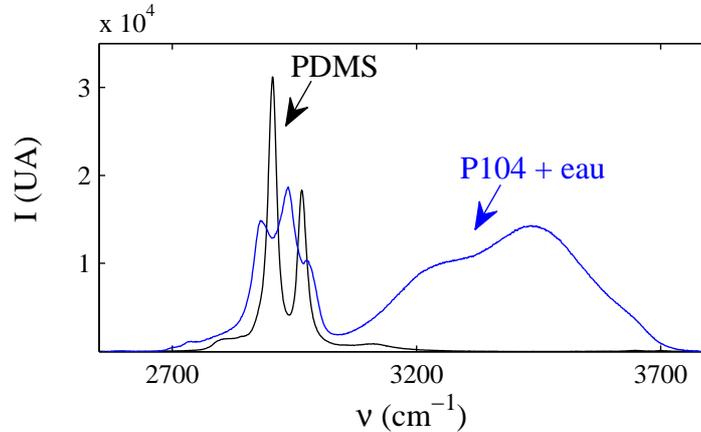


FIGURE 4.14 – Spectre Raman d’une solution eau/P104 à 27%wt. en bleu et spectre Raman du PDMS en noir.

Les spectres acquis tout le long du rayon pendant l’évaporation doivent maintenant nous aider, combinés à la librairie de spectres, à déterminer la concentration en chaque point dans la goutte. Le volume confocal, dont la hauteur est égale à $30 \mu\text{m}$, ne permet pas de supprimer totalement le signal dû au PDMS recouvrant la paroi intérieure de la cellule. Cette contribution, non négligeable, apparaît dans la même gamme de fréquences que le pic du P104 comme le montre la figure 4.14. En revanche, aucun signal n’est présent dans la zone du pic de l’eau. Le PDMS a un spectre avec deux pics distincts à 2905 et 2965 cm^{-1} . Lors de l’analyse nous devons donc nous affranchir de la contribution du PDMS pour avoir une mesure quantitative de la concentration.

Comme pour l’élaboration des deux abaques, la ligne de base des spectres bruts est effectuée, puis ces spectres sont normalisés par le pic de l’eau ou par le pic du P104. Nous allons ici décrire la technique pour mesurer la concentration correspondante à un spectre inconnu lorsque le pic de l’eau est normalisé, mais la démarche reste la même lorsque le pic du P104 est normalisé.

Tous les spectres de la librairie sont soustraits au spectre expérimental. Nous considérons que l’intensité du spectre brut correspond à une combinaison linéaire de toutes les contributions : $I_{exp} = aI_{P104/eau} + bI_{PDMS}$, avec a et b des constantes. La soustraction du spectre expérimental aux spectres de la librairie (réalisés dans des vials en verre) donne donc le spectre du PDMS lorsque le spectre de la librairie correspond à la bonne concentration. Chaque soustraction est comparée au spectre du PDMS en utilisant la méthode des moindres carrés (χ^2). Pour chacune des soustractions la somme des moindres carrés a été réalisée et celle la plus proche de zéro correspond à la concentration correspondante au spectre expérimental.

La figure 4.15.a, représente le spectre du PDMS, le spectre brut et celui correspondant à

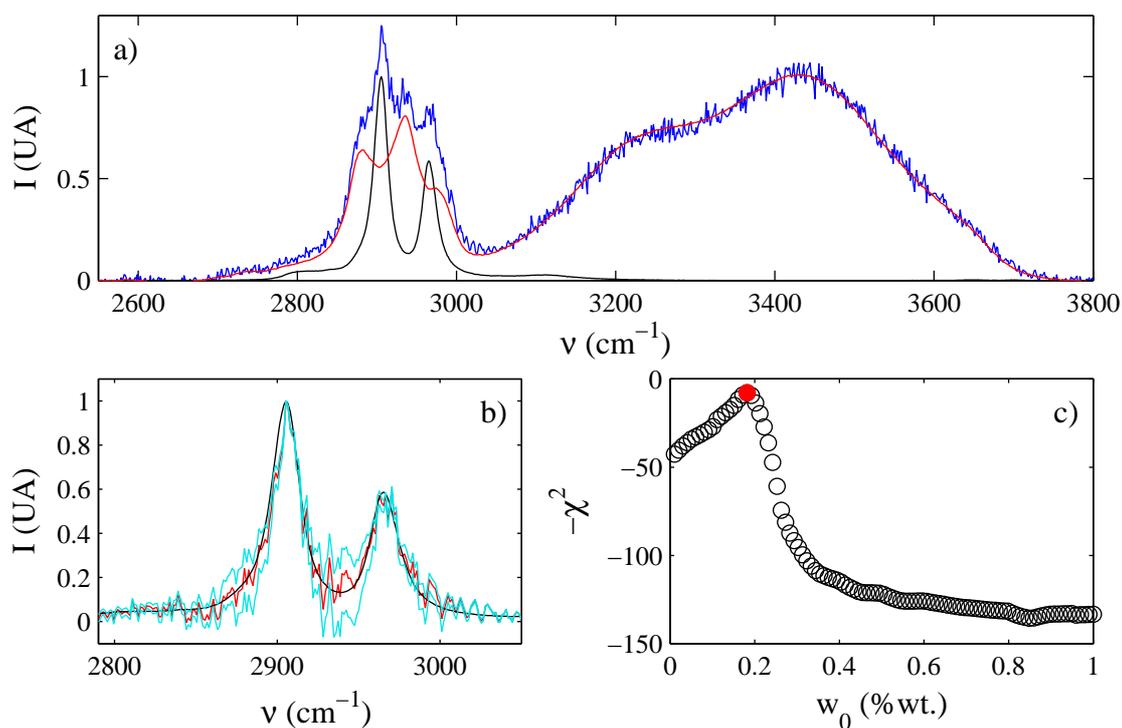


FIGURE 4.15 – Exemple en un point et à un temps donné des différentes étapes d’analyse pour obtenir la concentration. a) Superposition du spectre du PDMS (noir), du spectre expérimental avec la ligne de base rectifiée et le pic de l’eau normé (bleu) ainsi que le spectre issu de la librairie correspondante. b) Zoom sur les pics significatifs du PDMS avec en noir le signal du PDMS, en rouge la soustraction du spectre brut avec le spectre de la librairie qui convient le mieux, en bleu ciel, même soustraction mais à une concentration supérieure et inférieure à celle trouvée avec $\Delta w = 0.02$. c) $-\chi^2$ pour toutes les soustractions de spectres avec en rouge la concentration correspondant à la meilleure soustraction.

la meilleure soustraction. La contribution du signal du PDMS sur le spectre expérimental est visible. En effet, au lieu d'observer les deux pics distincts correspondant au P104, quatre pics moins résolus sont présents : les deux du P104 ainsi que les deux du PDMS. Une fois la meilleure soustraction trouvée, le spectre de la librairie correspondant, moins intense, met en évidence l'influence du PDMS et pourquoi cette étape est cruciale pour une détermination quantitative de la concentration. Nous remarquons d'ailleurs que le pic correspondant à l'eau a la même forme que celui trouvé par soustraction.

Cette méthode permet de retrouver des concentrations finement comme le montre la figure 4.15.b. Cette figure représente la soustraction du spectre expérimental avec les spectres issus de la librairie centrée sur le signal du PDMS. En rouge est représentée la meilleure soustraction correspondante à la concentration w et en bleu ciel les soustractions correspondantes aux concentrations $w + 0.02$ et $w - 0.02$. Il apparaît clairement que la meilleure soustraction est encadrée par deux autres soustractions pour $\Delta w = 0.02$ et que celle trouvée est bien la plus proche du signal du PDMS.

Enfin, la figure 4.15.c représente χ^2 , la somme des moindres carrés pour chacune des soustractions effectuées avec la librairie. La meilleure soustraction est visible en rouge et correspond à la concentration du spectre expérimental, ici $w = 18.2\%wt$.

Afin de quantifier la barre d'erreur sur les mesures, nous avons cherché pour quelle différence de concentration, la soustraction du spectre est raisonnablement encadrée comme représenté sur la figure 4.15.b. Il vient que pour $w < 50\%wt$, l'erreur sur la mesure est de $\pm 1\%wt$. Pour $50 < w < 90\%wt$, l'erreur est de $\pm 2\%wt$ et enfin, pour $w > 90\%wt$, l'erreur sur la mesure est de $5\%wt$. Ce sont ces valeurs qui sont utilisées comme barres d'erreur pour les différentes concentrations mesurées.

Nous avons donc vu dans cette section comment extraire la concentration à partir d'un spectre brut tout en s'affranchissant de la contribution du PDMS. Cette méthode est appliquée pour tous les spectres effectués sur le rayon entier et tout au long de l'évaporation.

4.3 Vers l'acquisition de données physico-chimiques, thermodynamiques et cinétiques

Dans cette section, les champs de concentration sont extraits grâce à la méthode décrite précédemment. Couplés à la mesure de l'aire au cours du temps, un diagramme de phase précis est construit. Puis l'activité de la solution ainsi que le coefficient de diffusion mutuel sont représentés en fonction de la concentration et deux lois sont extraites à partir des données expérimentales. Enfin, ces données sont confrontées à celles issues de la résolution numérique du modèle développé dans le chapitre 2 afin de valider cette méthode.

4.3.1 Détermination des champs de concentration, diagramme de phase

L'analyse des spectres bruts décrite précédemment permet de mesurer les champs de concentration dans la goutte au cours du temps. Nous avons représenté ici les résultats pour trois expériences différentes dont les conditions initiales sont décrites dans le tableau 4.1. Ces trois gouttes ont des fractions massiques, des volumes et humidités extérieures différentes au début du séchage.

TABLE 4.1 – Données initiales des trois expériences faites en spectroscopie Raman.

	w_0 (%wt.)	V_0 (μL)	T ($^{\circ}\text{C}$)	a_w
goutte n°1	3.4	1	23.6	0.55
goutte n°2	4.8	0.55	22.9	0.51
goutte n°3	10.25	0.55	22.9	0.31

L'ensemble des informations fournies par la spectroscopie Raman est représenté sur la figure 4.16. La première information est obtenue par les différentes photographies effectuées avec l'objectif $2\times$. L'aire de la goutte ainsi que le temps d'apparition des différentes transitions de phases sont représentés en haut de la figure.

Au milieu, les cartographies spatio-temporelles de la concentration pendant l'évaporation de la goutte sont illustrées. L'abscisse correspond à la position le long du rayon et l'ordonnée au temps. Cette représentation permet d'observer la cinétique de séchage. En effet, à partir de cette représentation deux informations sont accessibles : la diminution du rayon avec le temps ainsi que la valeur précise de la fraction massique en chaque point. À première vue les gradients de concentration ne sont pas importants.

En bas de la figure se trouve une meilleure représentation des gradients de concentration au cours du séchage selon le rayon. En effet, ces graphiques représentent à différents stades de l'évaporation, la concentration en fonction du rayon. Pour une fraction massique moyenne de 30%wt., les gradients de concentration entre le centre et le bord de la goutte n'excèdent pas 5%. Dans cette gamme de concentration, l'hypothèse d'un séchage homogène est pertinente et entraîne une barre d'erreur maximale de 5%. Cela corrobore l'analyse précédemment faite (page 63) comme quoi l'hypothèse du séchage homogène semblait correcte pour les deux premières transitions de phase c'est-à-dire en dessous 40%wt. Au-delà de ces concentrations, les gradients sont plus importants et disparaissent aux derniers instants de l'évaporation.

Toutes ces informations permettent par exemple de construire le diagramme de phase quantitatif du binaire eau/P104. Sur la figure 4.16 le temps d'apparition des différentes phases au bord de la goutte est représenté. La cartographie permet à chaque temps d'apparition de connaître la concentration au bord de la goutte. Il vient alors les transitions de phases suivantes répertoriées dans le tableau 4.2. Cette méthode, dont les résultats sont

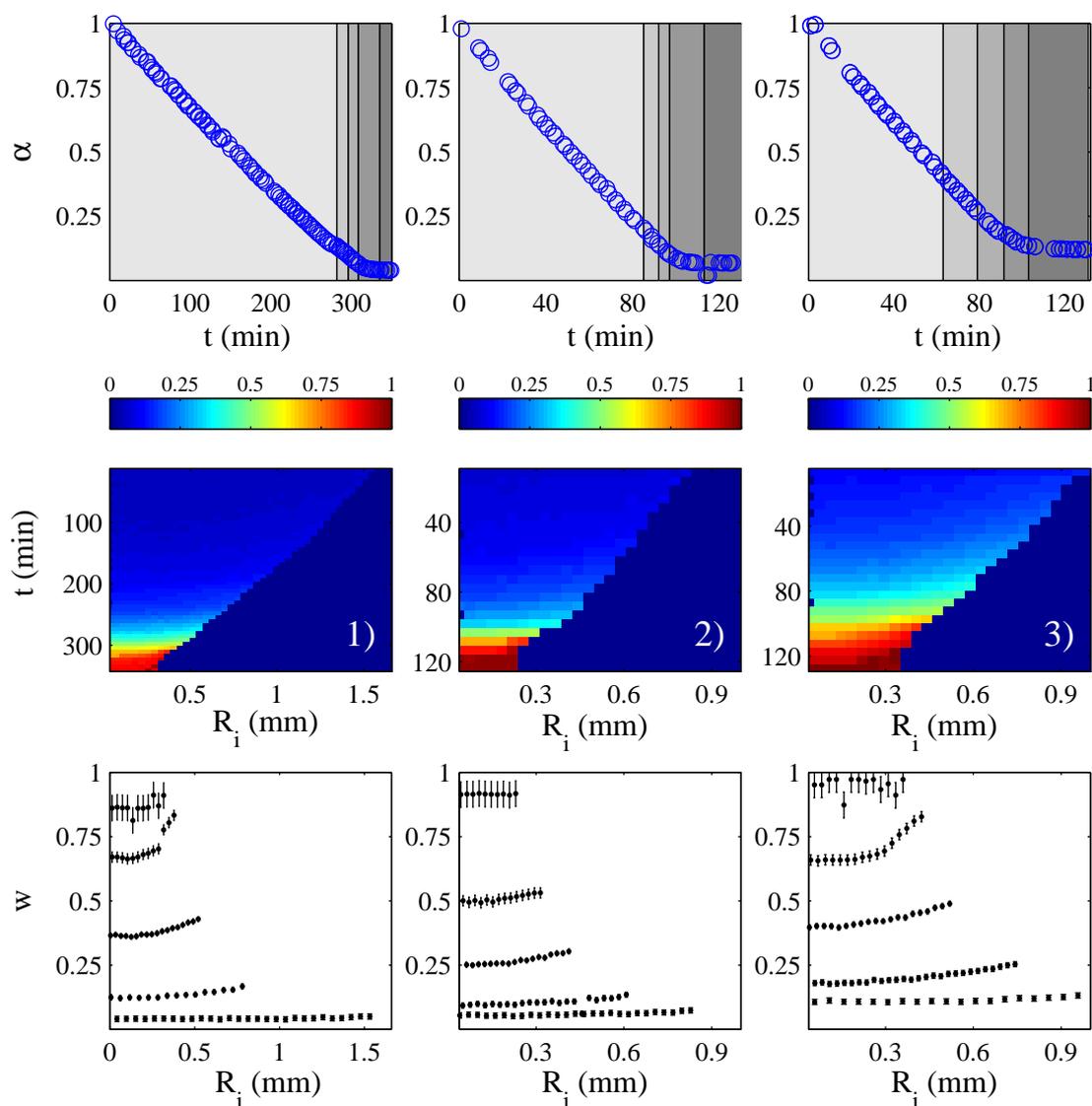


FIGURE 4.16 – Haut : aire adimensionnée en fonction du temps. La succession de phase micellaire/cubique/hexagonale/lamellaire/dense est représentée par les différents niveaux de gris. Milieu : cartographies pour trois expériences avec le rayon en abscisse, le temps en ordonné et le code couleur représentant la concentration. Bas : profils de concentration selon le rayon à différents temps avec la barre d'erreur correspondante.

très proches de ceux de la littérature pour toutes les transitions, permet donc de construire en une expérience un diagramme de phase à une température donnée.

TABLE 4.2 – Fractions massiques des quatre transitions de phases du P104.

	micellaire/ cubique	cubique/ hexagonale	hexagonale/ lamellaire	lamellaire/ dense
spectroscopie Raman	28 ± 2	46 ± 2	68 ± 2	90 ± 4
loupe binoculaire	25.4 ± 1.7	37.2 ± 1.3	51.8 ± 3.6	75.8 ± 5.6
Wanka <i>et al.</i>	25 ± 5	40 ± 5	65 ± 5	88 ± 5
Svensson <i>et al.</i>	27 ± 2	42 ± 2	67 ± 5	86 ± 2

La connaissance précise des profils de concentration au sein de la goutte ainsi que de l'aire de la goutte en fonction du temps, vont nous permettre dans la section suivante de mesurer l'activité ainsi que le coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration.

4.3.2 Activité de la solution

La différence entre l'activité de la solution au bord de la goutte et l'humidité au bord de la cellule constitue la force motrice de l'évaporation. Lors de l'évaporation, la goutte se concentre et des gradients de concentration se développent entre le bord et le centre de la goutte. Ce changement de concentration à l'interface a une influence sur la pression partielle du solvant et donc sur l'activité de la goutte comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, section 2.1.3, page 29. D'après l'équation 2.38 page 32, l'activité gouverne la cinétique de séchage selon :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{a(\phi^*) - a_w}{\beta \ln(\alpha\beta)}, \quad (4.6)$$

$$a(\phi^*) = a_w + \beta \ln(\alpha\beta) \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (4.7)$$

La figure 4.17.a correspond à la représentation de l'activité obtenue grâce à la relation 4.7 en fonction de ϕ^* , la fraction volumique en P104 à l'interface. Cette variable est issue des mesures faites en spectroscopie Raman. Les différents symboles représentent les expériences dont les paramètres initiaux (différents pour chaque expérience) sont répertoriés sur le tableau 4.1.

Deux tendances sont observables à partir de ce graphique : premièrement, au début du séchage l'activité est proche de 1, c'est-à-dire proche de l'activité d'un solvant pur. Ensuite, à partir de $\phi = 50\%$, l'activité chute brutalement jusqu'à être nulle lorsque tout le solvant s'est évaporé.

La dispersion des points expérimentaux provient de deux causes :

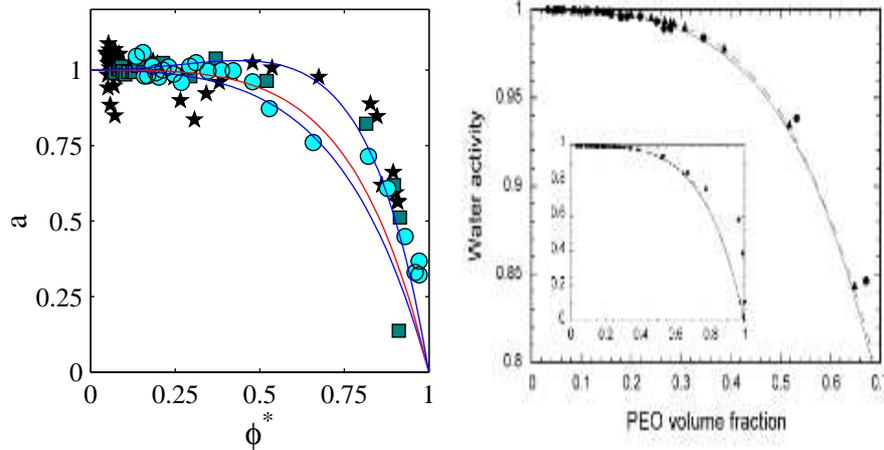


FIGURE 4.17 – Gauche : évolution de l'activité de la solution avec la fraction volumique en P104 à l'interface de la goutte. Les données expérimentales sont issues des trois expériences décrites dans cette partie. La ligne rouge correspond à l'ajustement avec $\chi_{12} = \chi_c$. En bleu deux ajustements de type Flory-Huggins avec $\chi_{12} = 0.4$ et $\chi_{12} = 0.9$. Droite : activité du binaire eau/P105 en fonction de la fraction volumique en bloc PEO et en insert les points expérimentaux sur toute la gamme de concentration. Les symboles représentent les points expérimentaux et la ligne continue et en pointillé les ajustements correspondants [108].

- pour mesurer l'activité, il est nécessaire d'après notre modèle de dériver des points expérimentaux, source de dispersion notamment au début du séchage.
- enfin, de petites gouttes ont été réalisées ($V_0 = 1 - 0.55 \mu\text{L}$). L'erreur faite sur la détection de l'aire en fin de séchage est donc significative. Pour restreindre cette cause de dispersion des points expérimentaux, il faut observer l'évaporation de gouttes avec un volume initial bien supérieur afin que l'aire en fin de séchage soit encore importante pour réduire l'erreur due à l'analyse ou diminuer la hauteur de la cellule.

Un ajustement de ces points expérimentaux est effectué afin d'obtenir l'activité de la solution eau/P104 en fonction de la concentration. Gu et Alexandridis, ont ajusté pour le binaire eau/P105 un copolymère à bloc très proche du notre, avec une loi de type Flory-Huggins l'activité de la solution en fonction de la concentration [108, 9, 10].

Le modèle de Flory-Huggins permet en effet de relier l'activité de la solution à la fraction volumique [109]. Cette relation s'écrit :

$$\ln a = \ln(1 - \phi) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi + \chi_{12}\phi^2, \quad (4.8)$$

avec ϕ la fraction volumique en polymère, r le nombre de segments du polymère et χ_{12} le paramètre d'interaction. Ce paramètre est la seule variable d'ajustement.

Un encadrement de nos données expérimentales a donc été réalisé grâce à cette équation (Eq. 4.8). Cet encadrement est représenté en bleu sur la figure 4.17 et correspond à $\chi_{12} = 0.4$ et $\chi_{12} = 0.9$. La valeur trouvée pour le P105 [108] est $\chi_{12} = 0.6$. L'ajustement est représenté

sur la figure 4.17, à droite. Une valeur critique de ce paramètre, peut être calculée d'après l'équation suivante [58] :

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{r_{eau}}} + \frac{1}{\sqrt{r}} \right)^2, \quad (4.9)$$

avec $r_{eau} = 1$ et $r = 115$ le nombre de segments du P104 d'après le chapitre 3, section 3.3.1, page 57. Pour le binaire eau/P104, la valeur critique du paramètre d'interaction est $\chi_c = 0.546$. L'ajustement trouvé avec ce paramètre d'interaction est représenté en rouge sur la figure 4.17. Cet ajustement, dans notre encadrement, décrit convenablement l'activité du binaire eau/P104 en fonction de la concentration.

La mesure de l'activité n'est donc pas assez sensible pour obtenir quantitativement le paramètre d'interaction. En revanche, il est possible d'en déterminer un qui permet pour la suite d'avoir une évolution correcte de l'activité en fonction de la fraction volumique. Par ailleurs, ces expériences permettent de conclure que l'eau est un mauvais solvant pour le P104 puisque $\chi_{12} > 0.5$ et qu'il est dans la zone intermédiaire $\chi_{12} \approx \chi_c$, c'est-à-dire entre un système miscible, où le polymère se dissout totalement et un polymère qui présente une démixtion.

Pour affiner ce modèle, Gu *et al.* ont calculé non pas la fraction volumique en polymère mais celle du bloc PEO car c'est ce dernier qui forme la « couronne » extérieure des micelles, alors que le bloc PPO n'est pas en contact avec le solvant. Les résultats trouvés sont ceux représentés à droite sur la figure 4.17 pour le binaire eau/P105. Le modèle est très proche des points expérimentaux jusqu'à 70%. En effet, cette théorie n'est plus valable en présence de phases organisées, qui apparaissent à partir de 70% pour le P105.

En conclusion, l'observation de l'évaporation d'une goutte de solution combinée à la concentration locale au bord de la goutte au cours du temps, permet de mesurer l'activité de la solution en fonction de la concentration. Les points expérimentaux suivent une loi de type Flory-Huggins avec un paramètre d'interaction $\chi_{12} = 0.6$. Cette loi n'est, en théorie, pas valable lorsque les phases organisées apparaissent, mais dans notre cas, l'erreur faite avec cet ajustement est raisonnable. Pour la suite de ce travail nous utiliserons donc l'équation 4.8 avec un paramètre d'interaction de 0.6 pour décrire l'activité de la solution eau/P104 sur toute la gamme de concentration.

4.3.3 Coefficient de diffusion mutuel de la solution

Comme pour la détermination de l'activité, combinons les deux variables expérimentales, à savoir l'aire en fonction du temps ainsi que les profils de concentration selon le rayon au cours du séchage, pour mesurer le coefficient de diffusion mutuel également appelé coefficient d'interdiffusion.

À l'interface, l'évolution temporelle du rayon ainsi que le flux diffusif local dans la phase liquide permettent d'écrire l'équation suivante mettant en jeu le coefficient de diffusion

mutuel (Chap. 2 Sec. 2.1.3 page 29) :

$$-D(\phi) \left(\frac{\partial \phi}{\partial R} \right)_{R=R_i} = \phi^* \dot{R}_i(t). \quad (4.10)$$

Pour représenter le coefficient d'interdiffusion nous le traçons en fonction de la concentration à l'interface et nous utilisons comme valeur de $\left(\frac{\partial \phi}{\partial R} \right)_{R=R_i}$, la tangente au profil de concentration selon le rayon en $R = R_i$.

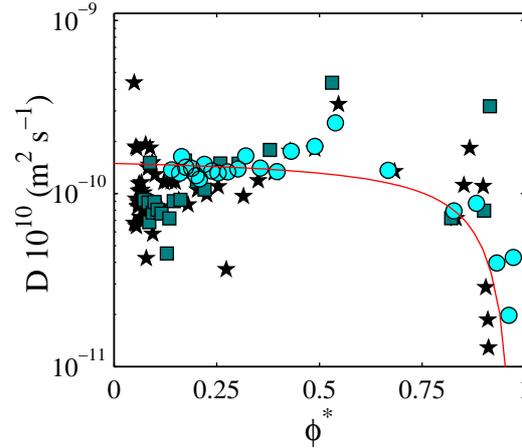


FIGURE 4.18 – Coefficient de diffusion mutuel en fonction de la fraction volumique de P104 à l'interface. Les différents symboles représentent les données expérimentales issues des trois expériences. La ligne rouge correspond à un ajustement de la forme $D = D_0 \exp(-k/C)$ issu de la littérature [9].

La figure 4.18 représente alors les différents coefficients de diffusion mutuels trouvés pour les trois expériences, avec des conditions initiales différentes répertoriées dans le tableau 4.1 page 88.

Comme pour la mesure de l'activité, les points sont dispersés. Ceci est dû au rapport entre deux dérivées de points expérimentaux : une première dérivée spatiale (la tangente du gradient de concentration en $R = R_i$) et une seconde dérivée temporelle (celle du rayon).

Néanmoins il apparaît clairement une tendance, au début du séchage le coefficient de diffusion est relativement constant, aux alentours de $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, puis, à partir de 70% une chute de près d'un ordre de grandeur est observée. Cette observation est cohérente avec les travaux de Doumenc *et al.* qui ont mesuré par gravimétrie le coefficient de diffusion du binaire polyisobutylène/toluène [110]. Lorsque la solution est très concentrée en soluté, le coefficient de diffusion mutuel chute alors de plusieurs ordres de grandeur.

Price *et al.* ont écrit une relation reliant le coefficient de diffusion mutuel à la concentration en solvant [111]. Cette loi, valable pour les hydrogels, est de la forme :

$$D(\phi) = A \exp(-k/C), \quad (4.11)$$

avec A un facteur pré-exponentiel qui a l'unité du coefficient de diffusion, k une constante et C la concentration molaire du solvant. Comme Gu *et al.* [9], nous avons utilisé cette relation en ajustant A et k pour relier nos données. L'équation ci-dessous correspond alors à la relation utilisée pour relier le coefficient de diffusion mutuel à la concentration en soluté :

$$D(\phi) = 1.7 \cdot 10^{-10} \exp(-0.13/(1 - \phi)). \quad (4.12)$$

C'est cette relation (Eq. 4.12) qui est représentée en rouge sur la figure 4.18. Cette relation semble être un bon compromis pour relier raisonnablement le coefficient de diffusion mutuel à la concentration en soluté.

Nous avons maintenant deux lois pour décrire l'activité de la solution et le coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration. Ces deux relations vont être utilisées pour inverser le modèle écrit dans le chapitre 2, section 2.1.4, page 32 et comparer les champs de concentration ainsi que l'aire de la goutte trouvés par la résolution numérique du modèle avec les valeurs expérimentales.

4.3.4 Modélisation inverse des expériences

Dans le chapitre 2, nous avons écrit un modèle adimensionné qui décrit l'aire de la goutte au cours du temps ainsi que les champs de concentration. Ce modèle nous a permis dans le chapitre précédent de déterminer l'activité du binaire eau/glycérol juste en observant une goutte de cette solution s'évaporer et dans ce chapitre cela nous a permis de remonter à une relation entre l'activité de la solution en fonction de la concentration, de même pour le coefficient de diffusion mutuel.

Le but de cette section est donc d'utiliser les relations trouvées afin de comparer les résolutions du modèle avec les données expérimentales.

Le modèle qui a été écrit section 2.1.4, page 32 est le suivant :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{a(\phi^*) - a_w}{\beta \ln(\alpha\beta)}, \quad (4.13)$$

$$\partial_\tau \phi = \frac{1}{r} \partial_r \left(r \frac{\hat{D}(\phi)}{\text{Pe}} \partial_r \phi \right) \text{ pour } r < \sqrt{\alpha}, \quad (4.14)$$

$$\frac{a(\phi^*) - a_w}{2\sqrt{\alpha}\beta \ln(\beta\alpha)} = -\frac{\hat{D}(\phi^*)}{\text{Pe}} \frac{\partial_r \phi^*}{\phi_*} \text{ quand } r = \sqrt{\alpha}. \quad (4.15)$$

Nous allons ici résoudre le cas correspondant à la goutte appelée numéro 3 dans le tableau 4.1, page 88. Pour réaliser cette résolution nous n'avons besoin que des deux valeurs suivantes : $\beta = 1.88 \cdot 10^{-4}$, $\text{Pe} = 0.0028$ calculé avec $D(\phi = 0) = 1.49 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ d'après la relation 4.12. Les deux relations suivantes sont également utilisées :

$$a(\phi) = (1 - \phi) \exp\left(\left(1 - \frac{1}{118}\right)\phi + 0.6\phi^2\right), \quad (4.16)$$

$$D(\phi) = 1.7 \cdot 10^{-10} \exp(-0.13/(1 - \phi)). \quad (4.17)$$

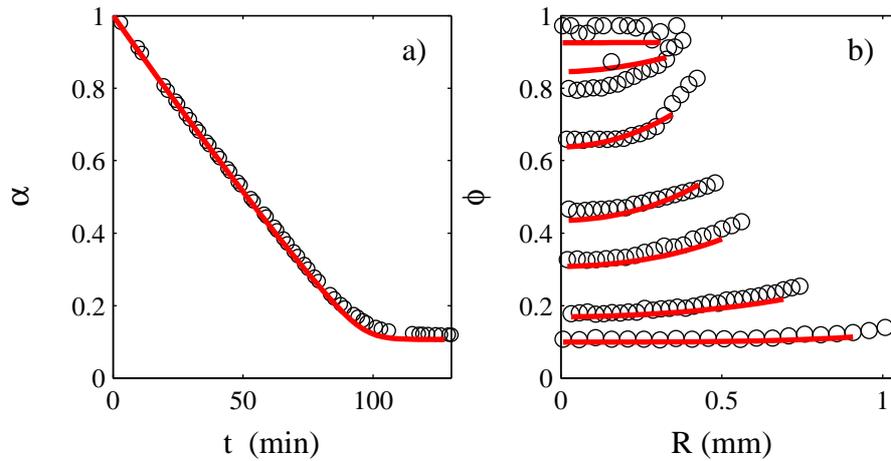


FIGURE 4.19 – Comparaison pour la goutte numéro 3 des données expérimentales (o) et du modèle (-) des deux variables principales du système a) l'aire adimensionnée de la goutte en fonction du temps, b) les profils de concentration selon le rayon durant le séchage.

La figure 4.19 confronte les données expérimentales de la goutte numéro 3 (tableau 4.1 page 88) et la résolution numérique avec les mêmes conditions initiales. L'aire adimensionnée en fonction du temps ainsi que les différents profils de concentration au cours de l'évaporation se superposent bien aux prédictions données par la résolution numérique sans aucune variable d'ajustement. Cela valide donc notre approche expérimentale.

Une différence est notée pour un des profils de concentration à la fin du séchage. Ceci est dû aux relations utilisées pour le coefficient de diffusion mutuel ou pour l'activité qui ne sont que des ajustements de points expérimentaux. En effet, un ajustement de type Flory-Huggins n'est en théorie pas valable pour les phases organisées. Concernant la relation prise pour le coefficient de diffusion mutuel, l'ajustement a été fait sur une série de points dont la dispersion n'est pas négligeable. Une description plus fine de ce coefficient en fonction de la concentration permettrait de gagner en précision pour les profils à haute concentration.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés localement à l'évaporation d'une goutte confinée. Dans la première partie nous avons mis en évidence un phénomène particulier causé par la gravité : des recirculations qui impactent les particules peu diffusantes comme les colloïdes mais qui ne perturbent pas les gradients de concentration qui les génèrent au sein de la goutte. Ces observations permettent d'affirmer que dans une géométrie confinée la goutte de solution est « au repos ».

Une technique de mesure locale de la concentration est alors développée à partir de la spectroscopie Raman. Cette méthode permet d'obtenir l'aire de la goutte en fonction

du temps, le temps d'apparition des différentes phases ainsi que les champs de concentration en tout point du rayon tout au long de l'évaporation. Ces résultats montrent une bonne concordance avec ceux issus de la résolution numérique du modèle développé dans le chapitre 2.

La mesure de l'activité de la solution avec la concentration mène à une relation de type Flory-Huggins. Concernant la mesure du coefficient de diffusion mutuel, les points expérimentaux étant plus dispersés, l'ajustement trouvé est moins précis. Cela se traduit lors de la confrontation des données expérimentales avec la résolution numérique par une moins bonne précision sur les gradients de concentration en fin de séchage. Ces gradients pourraient être mieux décrits en améliorant la relation donnant le coefficient de diffusion mutuel avec la concentration.

Dans le chapitre suivant, à partir de ce même binaire, nous étudions le diagramme de phase, l'activité et le coefficient de diffusion mutuel à l'aide d'un autre outil. Cet outil, appelé le microévaporateur est une puce microfluidique qui permet, à partir de quelques microgrammes de soluté, de construire un gradient de concentration stationnaire sur lequel diverses méthodes d'analyse peuvent être utilisées (spectroscopie Raman, microscopie confocale, diffusion des rayons X aux petits angles). Cet outil, plus difficile à mettre en place, permet de gagner en précision dans la mesure des champs de concentration et du coefficient de diffusion mutuel.

Chapitre 5

La microévaporation, un autre outil d'acquisition de données physico-chimiques

Résumé

Dans ce chapitre nous utilisons un outil microfluidique appelé *microévaporateur* qui permet de concentrer des solutions diluées par extraction du solvant grâce à la perméation de ce dernier à travers une membrane. Plusieurs types de microévaporateurs existent pour pouvoir les coupler avec différentes techniques d'analyse comme la simple observation au microscope, l'utilisation de la spectroscopie confocale Raman, la microscopie confocale ou encore la diffusion des rayons X aux petits angles. Dans un premier temps, la concentration du binaire eau/P104 dans ces dispositifs est observée. Au fil de la concentration, la succession des phases isotrope, cubique, hexagonale, lamellaire et dense se succèdent dans le canal puis une fois le gradient de concentration établi les phases progressent dans le canal. Le suivi du front dense permet de déterminer sa fraction volumique en soluté. Dans un second temps, après une période de concentration, un gradient de concentration stationnaire est établi à partir de quelques microgrammes de soluté. La vitesse du fluide ainsi que la concentration du soluté au sein de ce canal microfluidique sont mesurées. Cela permet d'obtenir un diagramme de phase quantitatif de ce binaire ainsi que l'évolution du coefficient de diffusion mutuel avec la concentration. En perspective, nous abordons les premiers résultats obtenus sur l'étude de ce gradient de concentration stationnaire à l'aide de la diffusion des rayons X. Ces premiers résultats indiquent que le diagramme de phase peut être décrit avec une seule expérience et l'analyse des figures de diffraction permet de retrouver la nature des phases présentes.

Nous avons décrit dans les chapitres précédents un outil, une goutte confinée entre deux plaques de verre, qui permet d'obtenir des diagrammes de phase quantitatifs ainsi que des données cinétiques et thermodynamiques comme l'activité ou le coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration. Dans ce chapitre, nous décrivons et utilisons un autre outil, un microévaporateur. Les possibilités qu'offrent ces outils sont illustrées avec le binaire eau/P104.

Cet outil microfluidique, plus compliqué à mettre en œuvre, nécessite des étapes de lithographie en salle blanche. Nous décrivons cet outil dans une première partie ainsi que les équations des flux au sein du microévaporateur dans différents cas de figure (concentration continue, gradient de concentration stationnaire, ...). Dans une seconde partie, nous appliquons la méthode décrite au système chimique, le binaire eau/P104. L'étude de la séquence de phases ainsi que de la croissance des phases sont dans un premier temps étudiées. Puis, un gradient de concentration stationnaire est construit et, grâce à différentes techniques d'analyses (microscopie confocale, spectroscopie Raman, SAXS), nous établissons le diagramme de phase de la solution et nous mesurons précisément le coefficient de diffusion mutuel.

5.1 Généralités sur le microévaporateur

Les propriétés thermodynamiques et cinétiques de solutions, de l'état dilué à l'état dense, sont habituellement mesurées par différentes techniques comme la sédimentation/centrifugation [112], l'ultrafiltration [113] ou l'inversion de la pression osmotique [114]. Dans ce chapitre nous décrivons et utilisons un outil microfluidique qui permet d'analyser des solutions aqueuses. Les microévaporateurs permettent de concentrer des solutions ou des dispersions aqueuses grâce à l'extraction du solvant. L'extraction du solvant se fait par pervaporation à travers une membrane semi-perméable en PDMS.

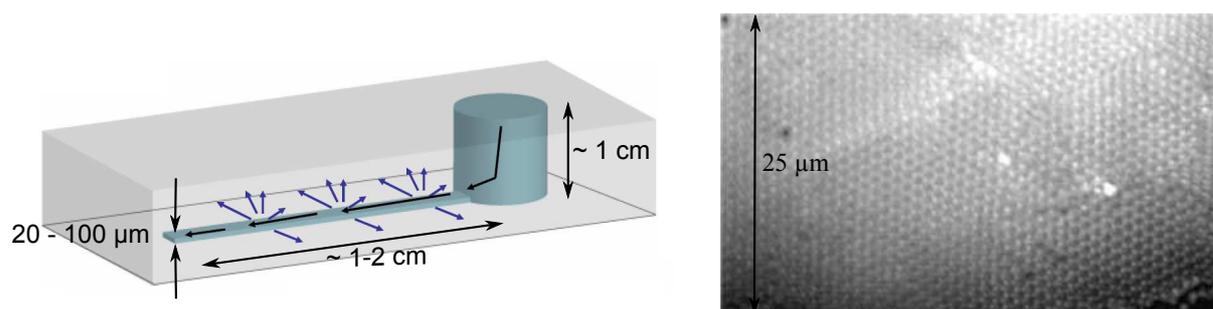


FIGURE 5.1 – Schéma : canal microfluidique dans une matrice en PDMS. Représentation de la perméation de l'eau dans la matrice en PDMS par des flèches bleues et de l'écoulement induit pour la compenser par des flèches noires. Photographie : état dense formé par perméation d'une dispersion aqueuse de billes de polystyrène d'un diamètre de $1 \mu\text{m}$ dans un canal de $80 \mu\text{m}$ de large et $20 \mu\text{m}$ de hauteur [115].

Le PDMS est le matériau le plus utilisé pour élaborer des puces microfluidiques du fait de son faible coût et de sa transparence qui permet une bonne visualisation. Cette matrice polymère est perméable à de nombreux solvants comme l'éthanol, l'hexadécane, mais également l'eau [116]. Nous étudions des solutions aqueuses et c'est à partir de la perméabilité à l'eau de la matrice PDMS que cet outil a été pensé [115].

Lorsqu'un canal microfluidique avec une extrémité bouchée est rempli d'une solution aqueuse, l'eau migre dans la matrice PDMS comme indiqué sur la figure 5.1. Un flux compensant la perméation est alors induit permettant au soluté de se concentrer au bout du canal comme le montre la figure 5.1.b. Suivant la géométrie utilisée, la vitesse de l'écoulement induit peut atteindre $10 \mu\text{m s}^{-1}$ [117]. Lors de la perméation, l'eau n'est pas stockée dans la matrice PDMS mais diffuse à travers [118], puis s'évapore dans l'air ambiant. Cette méthode pour concentrer des solutés permet de former des états denses organisés (cristaux, mésophases, gels, ...) comme le montre la photo issue des travaux de Verneuil *et al.* [115] représentée sur la figure 5.1.

C'est à partir de ces travaux que Leng *et al.* ont développé un outil appelé le microévaporateur [54, 55]. Cet outil, similaire dans son principe à ceux décrits précédemment, est composé d'un canal moulé dans une matrice en PDMS relié à un réservoir à une extrémité et fermé à l'autre. L'ensemble est fermé par une fine membrane en PDMS pour un meilleur contrôle de la perméation. Lorsque ce dispositif est rempli d'une solution, le solvant per-vapore à travers la membrane laissant le soluté dans le canal. La pervaporation du solvant induit un écoulement de solution du réservoir vers le canal. Cet écoulement convecte les solutés jusqu'au bout du canal où ces derniers se concentrent. Toutes sortes de solutés peuvent être concentrés dans les microévaporateurs : des solutions électrolytiques [54], des solutions de tensioactifs [55], des solutions de polymères [56], des solutions colloïdales [50] mais également de dispersions de nanoparticules [57].

5.1.1 Comment fabriquer un microévaporateur ?

Dans cette section, nous décrivons comment fabriquer un microévaporateur. L'élaboration de ces puces se fait en deux étapes : la première étape correspond à la fabrication du moule par lithographie [119]. Le motif utilisé et les dimensions des canaux sont définis lors de la réalisation du masque et la hauteur des canaux lors du dépôt de la résine. La deuxième étape correspond à l'élaboration de la puce microfluidique. Ainsi, trois types de microévaporateurs ont été mis en place au laboratoire pour répondre à diverses contraintes expérimentales représentées sur la figure 5.2. Nous reprenons ici brièvement leur procédé de fabrication. L'ensemble des protocoles est rassemblé dans la thèse d'Aurore Merlin [120].

- Le premier type appelé *microévaporateur simple* est constitué d'un canal moulé dans une matrice en PDMS comme le montre la figure 5.2.a. Un trou de quelques millimètres de diamètre est réalisé dans le bloc en PDMS pour créer une entrée à la puce. Ce trou d'injection est appelé « réservoir ». La membrane est réalisée grâce à une tournette. L'épaisseur souhaitée dépend de la vitesse de rotation utilisée et de la viscosité du mélange. Ce bloc est finalement collé sur une fine membrane de

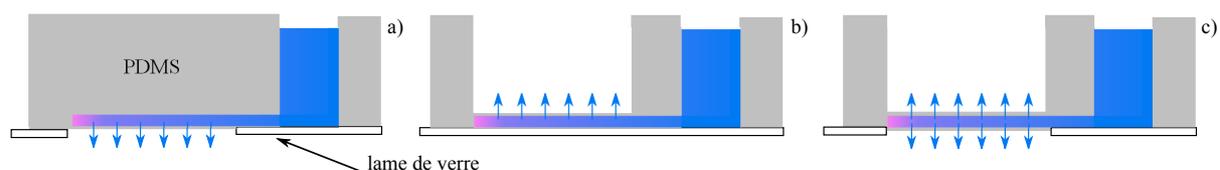


FIGURE 5.2 – Représentation des trois types de microévaporateurs. a) *microévaporateur simple* b) *microévaporateur sur lamelle* c) *microévaporateur double membrane*.

PDMS par plasma (ou par gradient de réticulant), puis après deux heures de cuisson, l'ensemble du dispositif est décollé et deux lamelles de verre sont placées dans les zones où l'évaporation n'est pas souhaitée. Ce type de puce, facile et rapide à réaliser (≈ 4 h pour la partie puce), est adapté pour une observation au microscope ou avec une loupe binoculaire.

- Le deuxième type de puce, appelé *microévaporateur sur lamelle*, est plus compliqué à réaliser techniquement mais aussi rapide que le type de puce décrit précédemment (≈ 4 h pour la partie puce). Le moule contenant les motifs est recouvert d'une fine couche de PDMS avec une tournette. L'épaisseur de PDMS au dessus des canaux correspond à la membrane. Un bloc est alors collé tout autour de la zone d'évaporation afin de rigidifier le dispositif. Enfin, une lamelle de verre ferme la puce comme le montre la figure 5.2.b. Cette puce est adaptée pour la spectroscopie Raman confocale, la microscopie confocale, ainsi que pour toute observation avec un objectif à immersion.
- Le troisième et dernier type de puce que nous utilisons est *le microévaporateur à double membrane*. Cette technique nécessite de nombreuses étapes délicates et davantage de temps de fabrication (≈ 7 h pour la partie puce). Pour la réaliser, il suffit de combiner les deux précédentes méthodes : toutes les étapes de fabrication sont les mêmes que pour le *microévaporateur sur lamelle* sauf qu'à la fin, le bloc contenant le canal gravé dans la membrane est collé sur une autre membrane et non sur une lamelle de verre. Ensuite, l'ensemble est décollé et des lamelles de verre sont positionnées autour de la zone d'évaporation comme le montre la figure 5.2.c. Ce type de microévaporateur, difficile à réaliser, est utilisé pour travailler avec la diffusion de rayon X aux petits angles. En effet, la double membrane permet aux rayons incidents de traverser le moins de PDMS possible pour avoir un meilleur signal de l'échantillon [57].

Les différents types de microévaporateurs sont illustrés sur les photographies de la figure 5.3. Dans ce chapitre, nous observons la séquence de concentration dans un *microévaporateur simple*, puis les mesures avec le microscope confocal et par spectroscopie Raman sont réalisées sur un *microévaporateur sur lamelle*. En perspective, nous exposons les premiers résultats obtenus grâce à des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) avec un *microévaporateur à double membrane*.

Dans la section suivante nous décrivons précisément le fonctionnement d'un type de microévaporateur, le *microévaporateur sur lamelle*, majoritairement utilisé dans ces travaux.



FIGURE 5.3 – Photographies des trois types de microévaporateurs : a) *microévaporateur simple* avec un état dense de colloïdes [50] b) *microévaporateur sur lamelle* c) *microévaporateur double membrane*.

Le principe reste le même pour les deux autres types de puces.

5.1.2 Fonctionnement d'un microévaporateur

Un microévaporateur est constitué d'un canal, ou de plusieurs canaux parallèles, dont une extrémité est fermée et l'autre reliée à un réservoir dont le volume (V_R) est supérieur à celui du canal ($V_c \approx 100$ nL, $V_R \approx 10$ μ L). Ce canal est moulé dans une matrice PDMS. La paroi supérieure est composée d'une fine membrane d'épaisseur $e \approx 10 - 30$ μ m et l'ensemble de la puce est collé sur une lamelle de verre comme représenté sur la figure 5.4. Le canal a une largeur w , une hauteur h et une longueur L_0 définies par la microfabrication. Typiquement $w = 50 - 250$ μ m, $h = 20 - 100$ μ m, $L_0 = 0.5 - 1.5$ cm.

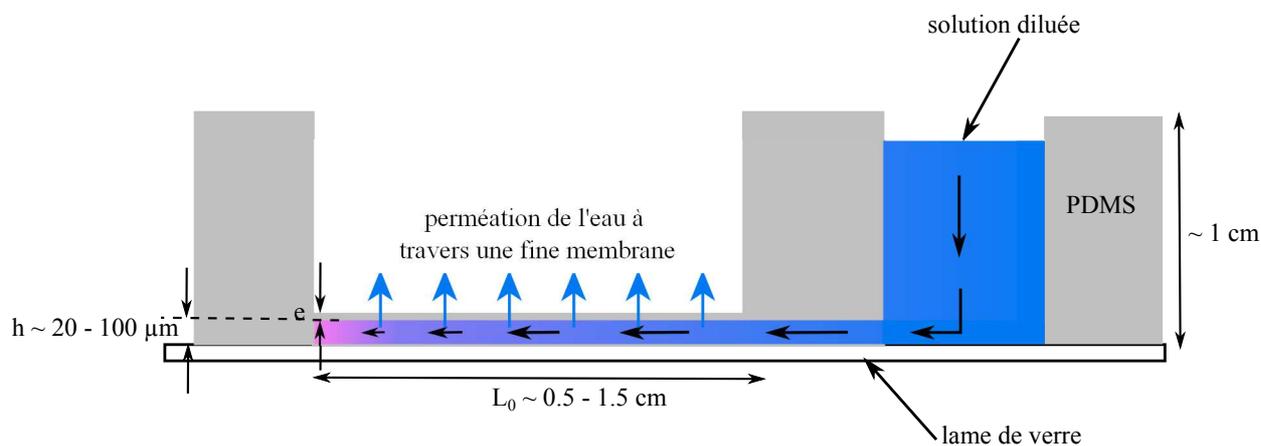


FIGURE 5.4 – Vue en coupe d'un microévaporateur : une solution diluée remplit le réservoir. La pervaporation du solvant à travers la fine membrane de PDMS ($e = 10 - 30$ μ m) induit un écoulement convectant les solutés du réservoir vers le bout du canal.

Pour remplir ce dispositif, la puce est mise sous un dessiccateur afin d'enlever l'air présent

dans le canal et dans la matrice en PDMS. Cela permet à la solution qui se trouve dans le réservoir de pénétrer dans le canal par « aspiration ». Afin d'aider au remplissage, une légère pression peut être imposée au réservoir.

Une fois le microsystème entièrement rempli, l'eau est progressivement extraite du canal par perméation à travers une fine membrane de PDMS. Lors de la pervaporation de l'eau, le soluté reste dans le canal. Un écoulement est alors induit pour compenser l'eau extraite. Cet écoulement convecte la solution du réservoir vers le bout du canal. Les solutés sont progressivement convectés au cours de la perméation vers le bout du canal et s'y accumulent. À l'extérieur de la puce, la membrane est balayée par un flux d'air sec. La différence de potentiel chimique entre l'extérieur et l'intérieur du canal permet à l'eau de perméer à travers une surface égale à wL_0 . La concentration se fait « naturellement » dans une zone appelée *zone d'évaporation* de longueur L_0 comme le montre le schéma 5.4.

Description de l'écoulement induit

La perméation de l'eau à travers la membrane est contrôlée par la différence d'humidité de part et d'autre de la membrane et l'épaisseur de la membrane. Cette perméation induit un écoulement qui permet la concentration du soluté de façon contrôlée. Nous mettons en évidence ici, les différents paramètres caractéristiques de ce système ainsi que les ordres de grandeurs correspondants.

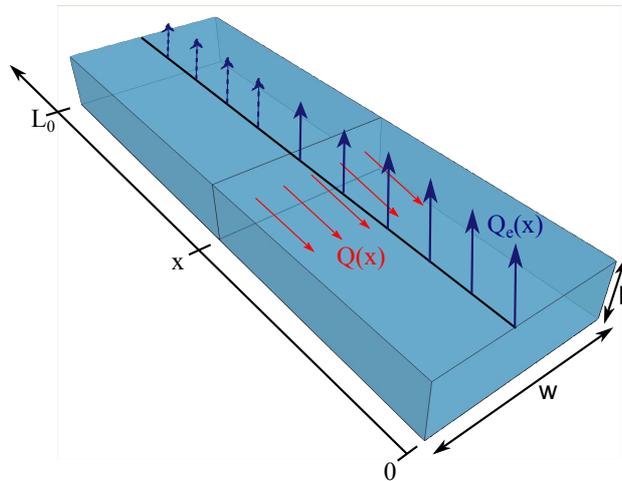


FIGURE 5.5 – Bilan des flux en fonction de la position dans le canal. Les flèches bleues symbolisent le flux de l'eau à travers la membrane et les flèches rouges le flux induit par la pervaporation.

Deux flux régissent l'évaporateur : le flux de solvant qui pervapore à travers la membrane (Q_e) ainsi que le flux de solution induit par la pervaporation (Q) qui convecte les solutés dans le canal depuis le réservoir. Ces flux s'écrivent de la façon suivante :

$$Q_e(x) = xwV_e, \quad (5.1)$$

$$Q(x) = -h w v(x), \quad (5.2)$$

avec w la largeur du canal, $v(x)$ la vitesse de l'écoulement le long de la zone d'évaporation et V_e la vitesse d'évaporation. En un point x , $Q_e(x) = Q(x)$ et la vitesse s'écrit alors :

$$v(x) = -\frac{V_e}{h}x = -\frac{1}{T_e}x. \quad (5.3)$$

La vitesse de l'écoulement dans la zone d'évaporation est linéaire avec un coefficient directeur de $V_e/h = 1/T_e$ avec T_e le temps d'évaporation. Ce temps correspond au temps qu'il faut pour vider le microévaporateur. Hors de la zone d'évaporation, la vitesse est constante :

$$v(x > L_0) = -V_0 = -\frac{V_e L_0}{h}. \quad (5.4)$$

Considérons les grandeurs typiques des canaux utilisés dans ce travail : $h = 50 \mu\text{m}$, $L_0 = 1 \text{ cm}$ et $w = 250 \mu\text{m}$. Expérimentalement, la valeur de la vitesse d'entrée (dans le réservoir) est égale à $V_0 = 5 \mu\text{m s}^{-1}$. Les vitesses d'évaporation et temps d'évaporation correspondants sont :

- $V_e = 25 \text{ nm s}^{-1}$
- $T_e = 2000 \text{ s}$

La vitesse de pervaporation (V_e) est faible mais la vitesse de l'écoulement est importante et dépend de L_0/h . En jouant sur ces paramètres, la vitesse d'évaporation et celle de l'écoulement peuvent être choisies pour contrôler les propriétés de transport du soluté.

En intégrant les deux relations de la vitesse de l'écoulement (Eq. 5.3 et 5.4), la trajectoire du liquide peut être obtenue et s'écrit de la façon suivante :

$$x(t) = L_0 \exp\left(-\frac{t}{T_e}\right) \text{ pour } x < L_0, \quad (5.5)$$

$$x(t) \propto -\frac{L_0}{T_e}t \text{ pour } x \geq L_0. \quad (5.6)$$

Après la description de l'écoulement induit par la perméation de l'eau à travers la membrane, nous nous intéressons au procédé de concentration des solutés dans le canal.

Concentration continue d'un soluté

Dans cette section commençons par décrire comment les solutés se concentrent dans le canal pour des solutions idéales. Les équations décrivant les écoulements dans le cas général sont ensuite décrites. Elles sont comme pour le modèle de la goutte confinée au nombre de deux : l'une qui décrit la vitesse dans le canal à l'aide de l'activité de la solution, l'autre qui quantifie les gradients de concentration à l'aide du coefficient de diffusion mutuel.

Principe de fonctionnement

Les solutés se concentrent à cause de l'écoulement induit par la perméation de l'eau à travers la membrane en PDMS. Le réservoir contient une solution diluée avec une fraction

volumique ϕ_0 de soluté qui ne passe pas à travers la membrane. Le flux d'entrée de la solution dans le canal (j_0) est égal à $j_0 = \phi_0 V_0$. Ce flux convecte le soluté au bout du canal où il s'accumule.

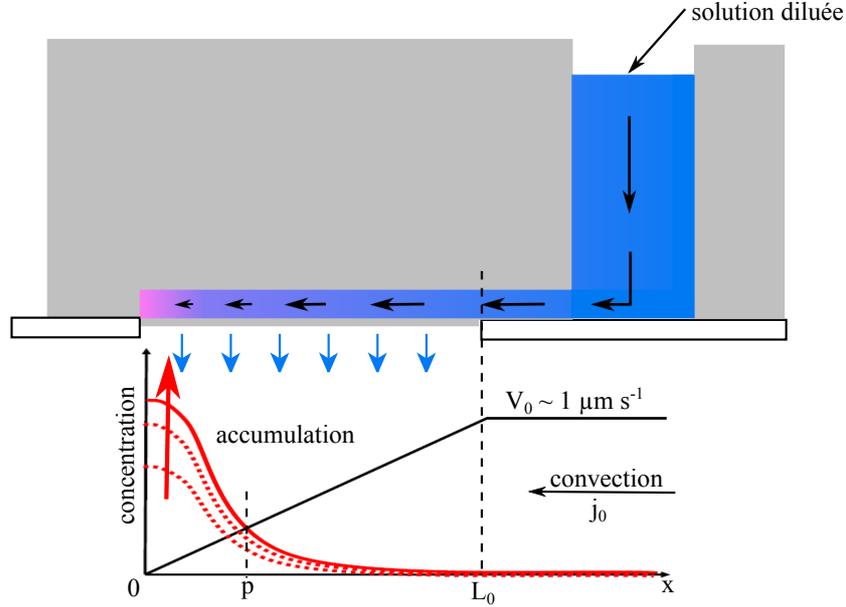


FIGURE 5.6 – Représentation d'un *microévaporateur simple*. Le graphique correspond aux profils de vitesse et de concentration qui ont lieu dans la zone d'évaporation. En rouge est représenté le profil de concentration dans le canal au cours du temps, en noir le profil de vitesse linéaire du soluté dans le canal.

Pour des solutions diluées, le profil de vitesse est linéaire dans la zone d'évaporation comme le montre le schéma sur la figure 5.6. Les solutés sont convectés jusqu'au bout du canal où ils s'accumulent. Cette convection dont le flux est noté j_c est alors en compétition avec la diffusion, dont le flux est noté j_d qui tend à homogénéiser le gradient formé. Ces deux flux s'écrivent de la façon suivante :

$$j_c = \phi(x)v(x), \quad (5.7)$$

$$j_d = -D \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (5.8)$$

avec D le coefficient de diffusion mutuel du binaire.

Le flux convectif et le flux diffusif sont égaux pour $x = p = \sqrt{T_e D}$ comme représenté sur la figure 5.6. Pour $x < p$ la diffusion domine la convection et à l'inverse, pour $x > p$ la convection domine la diffusion. Par la suite, nous nommerons p la zone d'accumulation du soluté. Un nombre de Péclet, qui compare le courant convectif induit à la diffusion est défini par :

$$\text{Pe} = \frac{V_0 L_0}{D} = \left(\frac{L_0}{p} \right)^2. \quad (5.9)$$

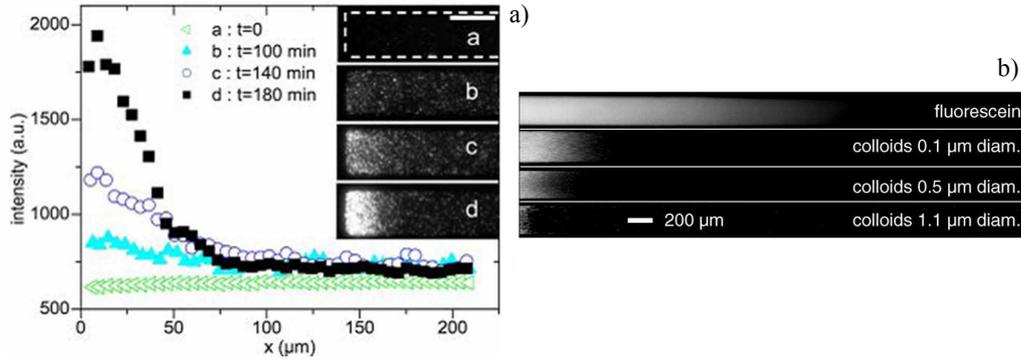


FIGURE 5.7 – a) Suivi de la concentration de traceurs fluorescents par mesure de l'intensité lumineuse. Les photographies montrent la concentration en colloïdes au bout du canal à quatre temps différents. Le graphique montre l'évolution du profil de concentration au cours du temps au bout du canal [115]. b) Concentration dans les mêmes conditions de solutions de colloïdes avec des tailles différentes et donc des coefficients de diffusion mutuels différents. Influence de la boîte d'accumulation p [54].

Lorsqu'une solution de colloïdes fluorescents se concentre, comme illustrée sur la figure 5.7 issue des travaux de Verneuil *et al.*, le suivi de la concentration peut être effectué par mesure de l'intensité lumineuse. Les photographies illustrent l'accumulation des colloïdes au bout du canal à quatre instants différents. L'intensité lumineuse témoigne de la concentration au cours du temps. Les profils de concentration sont représentés dans le canal à différents instants [115]. L'accumulation semble dans ce cas s'opérer dans les 50 premiers micromètres du canal. Cette zone correspond à la zone d'accumulation dont la longueur est p .

La figure 5.7.b met en évidence la concentration de différentes dispersions colloïdales avec des diamètres différents [54]. Plus le diamètre des colloïdes est important, plus le coefficient de diffusion est faible (Stokes-Einstein). La zone d'accumulation est donc comparativement plus grande pour la fluoresceïne que pour les colloïdes dont le diamètre est de $1.1 \mu\text{m}$.

L'accumulation du soluté a lieu dans un volume égal à pwh . Dans la zone où la convection domine, le soluté est convecté avec un débit égal à $wh\phi_0V_0$, ce qui implique une augmentation de la concentration qui s'écrit :

$$\frac{d\phi}{dt} \approx \frac{wh\phi_0V_0}{whp} = \frac{V_0\phi_0}{p} = \frac{L_0\phi_0}{pT_e}. \quad (5.10)$$

Cette relation permet de déterminer quels sont les paramètres influençant directement le taux de concentration du soluté : la longueur d'évaporation L_0 , la concentration initiale dans le réservoir ϕ_0 , le temps d'évaporation T_e qui dépend lui même de la géométrie du canal, et enfin, la taille de la zone d'accumulation définie par le coefficient de diffusion mutuel de la solution ainsi que par T_e .

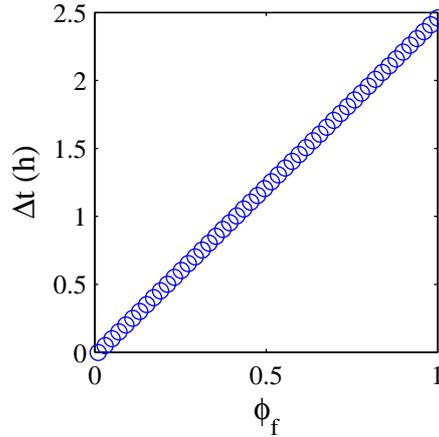


FIGURE 5.8 – Représentation du temps mis pour que la concentration au bout du canal atteigne ϕ_f , pour une solution avec $\phi_0 = 1\%$ et $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, dans un canal où $V_0 = 5 \mu\text{m s}^{-1}$ et $L_0 = 1 \text{ cm}$.

Cette relation (Eq. 5.10) permet également d'estimer le temps nécessaire pour concentrer une solution dans le microévaporateur. Soit une solution d'eau/P104, par exemple, avec une fraction volumique initiale $\phi_0 = 1\%$ et un coefficient de diffusion mutuel moyen $D \approx 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Pour un canal dont la longueur d'évaporation $L_0 = 1 \text{ cm}$ et la vitesse d'entrée $V_0 = 5 \mu\text{m s}^{-1}$, $T_e = L_0/V_0 = 2000 \text{ s}$ et $p = 0.45 \text{ mm}$. La figure 5.8 représente le temps nécessaire pour que la concentration au bout du canal atteigne ϕ_f . Dans ce cas, il faut 2.5 h pour que la concentration au bout du canal atteigne 100%.

Cas général

Dans le cas précédent, nous avons décrit la concentration des solutés dans le cas de solutions diluées dont l'activité est constante. Considérons maintenant le cas général où l'activité et le coefficient de diffusion mutuel varient avec la concentration.

Lorsque les solutés se concentrent, l'activité et le coefficient de diffusion de la solution déterminent la « forme » du profil de concentration établi dans le canal. La concentration du soluté ($\phi(x, t)$), ainsi que la vitesse d'écoulement en tout point du canal au cours du temps ($v(x, t)$) permettent de déterminer ces données grâce au modèle théorique développé par Schindler et Ajdari [121]. L'évolution de ces deux variables est gouvernée par des équations de diffusion et de convection comprenant le coefficient de diffusion mutuel $D(\phi)$ et l'activité de la solution $a(\phi)$. Ces deux coefficients dépendent tout les deux de la concentration.

Schindler et Ajdari ont écrit pour un canal unidirectionnel le jeu d'équations suivant :

$$\partial_x v(x, t) = -\frac{1}{T_e}(a(\phi) - a_w), \quad (5.11)$$

$$\partial_t \phi = -\partial_x (\phi v - D(\phi) \partial_x \phi). \quad (5.12)$$

Ces équations sont similaires à celles obtenues dans la cadre de la goutte confinée, mais simplifiées car le problème est unidirectionnel. Les conditions aux limites sont :

$$v(x=0) = 0, \quad (5.13)$$

$$\partial_x \phi = 0 \text{ en } x=0, \quad (5.14)$$

$$\phi v - D \nabla \phi = \phi_0 V_0 \text{ en } x=1. \quad (5.15)$$

Les équations 5.13 et 5.14 indiquent qu'au bout du canal le flux est nul. De façon similaire au chapitre 2, nous résolvons numériquement dans la suite du manuscrit ces équations.

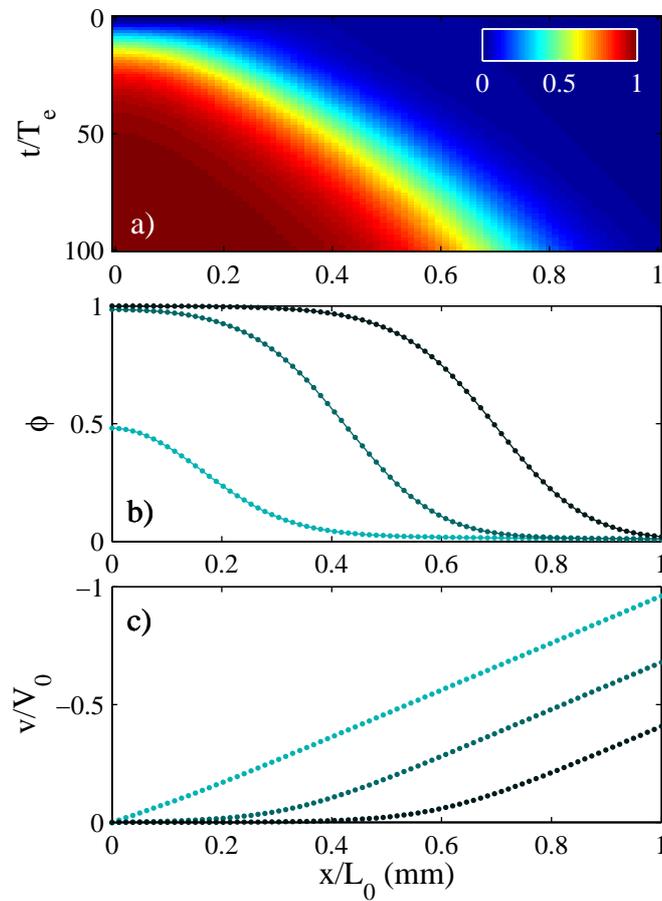


FIGURE 5.9 – Résolution numérique pour un canal avec $L_0 = 1$ cm, $V_0 = 5 \mu\text{m s}^{-1}$, rempli d'une solution d'eau/glycérol dont $D_0 = 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $a(\phi)$ est défini par l'équation 5.16. a) cartographie de la concentration dans le canal en cours du temps. En abscisse la position dans la zone d'évaporation adimensionnée par L_0 et en ordonnée le temps adimensionné par T_e . b) représentation de trois profils de concentration issus de la cartographie à $10 \times T_e$, $40 \times T_e$ et $80 \times T_e$ respectivement du plus clair au plus foncé . c) représentation de la vitesse dans le canal aux mêmes temps.

La dépendance en concentration de l'activité de la solution est importante car elle constitue la force motrice de l'évaporation. En effet les potentiels chimiques de chaque côté de la membrane sont égaux, alors la perméation du solvant s'arrête. L'évolution du coefficient de diffusion mutuel joue également un rôle important. Leng *et al.* ont réalisé le diagramme de phase d'un tensioactif (l'AOT) [55]. La place occupée dans le canal par chacune des phases est déterminée par le coefficient de diffusion mutuel de la phase et la vitesse des solutés.

La figure 5.9 représente la résolution numérique en notations adimensionnées d'un canal avec $L_0 = 1$ cm, $h = 50$ μm . Le canal est rempli d'une solution d'eau/glycérol avec une fraction volumique $\phi_0 = 1\%$ et une vitesse d'entrée $V_0 = 5$ $\mu\text{m s}^{-1}$. Nous prenons $D = 10^{-9}$ m^2s^{-1} . Dans ce cas nous avons donc $T_e = L_0/V_0 = 2000$ s, $p = \sqrt{DT_e} = 1.4$ mm et $\text{Pe} = V_0L_0/D = 50$. Pour la résolution nous utilisons l'activité du binaire eau/glycérol décrite dans le chapitre 2 (Eq. 2.53 page 38) :

$$a(\phi) = (1 - \phi)(1 + 0.8714\phi - 0.094\phi^2 + 1.009\phi^3). \quad (5.16)$$

La figure 5.9.a présente une cartographie de la concentration dans le canal en tout point de la zone d'évaporation et au cours du temps. À l'instant initial la concentration est la même en tout point du canal puis au fur et à mesure de la concentration un gradient de concentration se développe dans le canal.

La figure 5.9.b représente trois profils de concentration issus de la cartographie précédente. Ces profils correspondent à $10 \times T_e$, $40 \times T_e$ et $80 \times T_e$. La concentration dans le canal s'effectue en deux temps : dans un premier temps la concentration augmente au bout du canal comme le montre la courbe à $10 \times T_e$ dont la concentration au bout du canal est de 50%. Dans un second temps, à partir de $40 \times T_e$ la concentration au bout du canal atteint 100% et cette concentration progresse dans le canal « déplaçant » le gradient dans le canal vers le réservoir comme le montre la « translation » entre les deux profils de concentration à $40 \times T_e$ et $80 \times T_e$.

Enfin, la figure 5.9.c montre l'évolution de la vitesse dans la zone d'évaporation en fonction du temps. Cette vitesse a été calculée à partir de l'activité du système eau/glycérol. Dans ce cas nous retrouvons deux comportements ; le premier correspond au début du séchage lorsque l'activité de la solution est proche de 1, la vitesse est alors linéaire comme le montre les points correspondant à $10 \times T_e$. À mesure que le système se concentre, l'activité du système eau/glycérol influence la vitesse. Dans les chapitres précédents nous avons déterminé que la goutte confinée entre deux plaques s'évapore en deux temps : le premier où la goutte s'évapore « comme de l'eau » et l'écart à l'idéalité marqué par une déviation (Chap. 3 Fig. 3.6 page 51). Les profils de vitesse correspondant aux temps $40 \times T_e$ et $80 \times T_e$ sont composés de deux parties : la partie linéaire, l'activité n'a pas beaucoup d'influence et la solution se comporte « comme de l'eau » et la déviation à cette droite due à la chute de l'activité.

Un cas particulier de ce modèle a été décrit par Merlin *et al.* [50] pour une solution de colloïdes où l'activité de la solution est constante et où seul le coefficient de diffusion mutuel a une influence.

Établissement d'un gradient de concentration stationnaire

Créer un gradient de concentration stationnaire dans une puce d'évaporation est aisé. À l'issue d'une expérience de microévaporation, la solution dans le réservoir est prélevée et remplacée par de l'eau comme le montre le schéma à gauche sur la figure 5.10, après un certain temps Δt .

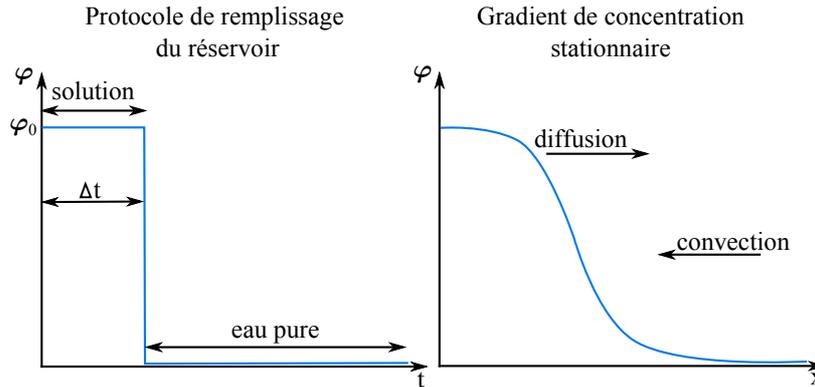


FIGURE 5.10 – À gauche, protocole de remplissage d'une puce. À droite, profil de concentration atteint lors du régime stationnaire dans le canal.

Une fois l'eau placée dans le réservoir et après un temps transitoire, un gradient stationnaire est formé du fait de la compétition entre la diffusion et la convection. Tant que le réservoir est alimenté en eau et dans une atmosphère stable (en température et humidité), le gradient de concentration n'évolue pas. Le profil dans le canal est de la forme schématisé sur la figure 5.10. Cette technique permet de travailler sur un même échantillon créé à partir de peu de matière avec divers outils d'analyse comme nous le verrons par la suite.

Dans une section précédente nous avons écrit le système d'équation décrivant les propriétés de transport et de concentration des solutés dans le canal (Eq. 5.11 et 5.12) d'après les travaux de Schindler *et al.* [121]. En régime stationnaire, le système d'équation est simplifié et s'écrit de la façon suivante :

$$\partial_x v(x, t) = -\frac{1}{T_e}(a(\phi) - a_w), \quad (5.17)$$

$$\phi v = D(\phi)\partial_x \phi. \quad (5.18)$$

Grâce à ce simple système d'équation, la mesure du champ de vitesse dans le canal nous permet de déterminer la dépendance en concentration de l'activité de la solution (Eq. 5.17). D'autre part, la mesure de la vitesse combinée à la mesure du champ de concentration permet de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion mutuel avec la concentration (Eq. 5.18).

5.1.3 Calibration du microévaporateur

L'un des intérêts majeur de la microévaporation est sa capacité à contrôler finement l'évaporation. Le contrôle de la concentration dans le canal est fonction de la vitesse d'écoulement dans le réservoir V_0 , qui dépend elle-même de la vitesse d'évaporation, de la zone d'évaporation ainsi que de la hauteur du canal d'après la relation 5.4. La mesure du taux d'évaporation ne peut pas être effectuée par mesure de la masse perdue. La masse d'eau dans un canal avec $w = 250 \mu\text{m}$, $h = 50 \mu\text{m}$, $L_0 = 1 \text{ cm}$ est égale à 125 ng. Il est donc difficile de mesurer avec précision une perte de masse de 125 ng au cours du temps.

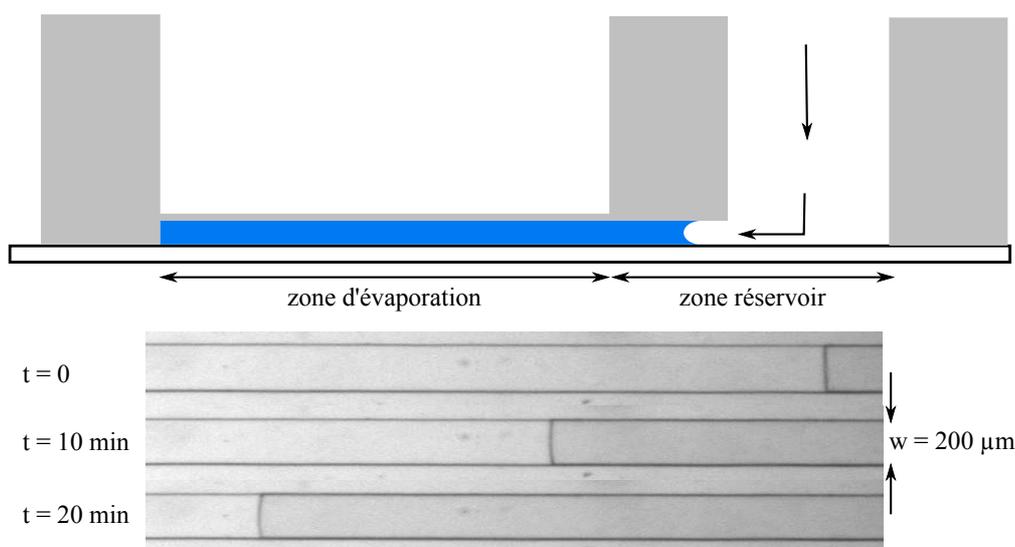


FIGURE 5.11 – Méthode de calibration d'un microévaporateur. Le réservoir au préalable rempli d'eau est séché et le ménisque air/eau se propage dans le canal. Les trois photographies représentent la position du ménisque à trois temps différents dans la partie réservoir.

Pour pallier cette difficulté, la méthode utilisée pour calibrer est la suivante : le réservoir est rempli d'eau millipore, puis lorsque tout le canal est rempli, le réservoir est asséché. Un ménisque air/eau se propage alors dans le canal comme schématisé sur la figure 5.11. La calibration s'effectue dans la partie réservoir, pour déterminer V_0 .

Pour cela le déplacement du ménisque air/eau est filmé. Les photographies de la figure 5.11 illustrent la progression du ménisque à trois instants. Une fois ce film réalisé l'analyse de l'intensité le long du canal permet de déterminer la position du ménisque en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.12 pour un microévaporateur dont $L_0 = 6900 \mu\text{m}$ et $h = 66 \mu\text{m}$. La vitesse d'entrée V_0 correspond au coefficient directeur de l'ajustement linéaire effectué sur la calibration dans la zone réservoir (Fig. 5.12.a). Pour ce microévaporateur la vitesse d'entrée est $V_0 = 1.36 \mu\text{m s}^{-1}$. Cela nous permet d'en déduire la vitesse et le temps d'évaporation : $V_e = V_0 h / L_0 = 13 \text{ nm s}^{-1}$ et $T_e = h / V_e = 5080 \text{ s} = 84 \text{ min}$.

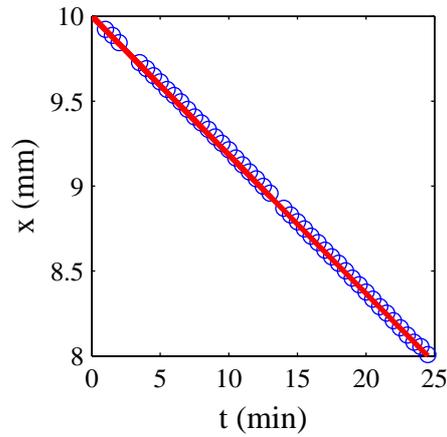


FIGURE 5.12 – Résultats obtenus lors de la calibration d’un microévaporateur avec $L_0 = 6900 \mu\text{m}$ et $h = 66 \mu\text{m}$. Déplacement du ménisque en fonction du temps dans la partie réservoir. L’ajustement linéaire en rouge donne $V_0 = 1.36 \mu\text{m s}^{-1}$.

Dans certains cas nous utilisons des puces avec plusieurs canaux en parallèles. Ces canaux peuvent avoir tous la même longueur ou des longueurs différentes. Dans le cas d’une puce avec plusieurs canaux de longueurs différentes en parallèles, la calibration doit être effectuée dans chacun des canaux. Ce type de puce permet d’étudier l’influence de différents paramètres en une seule expérience : la longueur d’évaporation, la vitesse d’entrée, ...

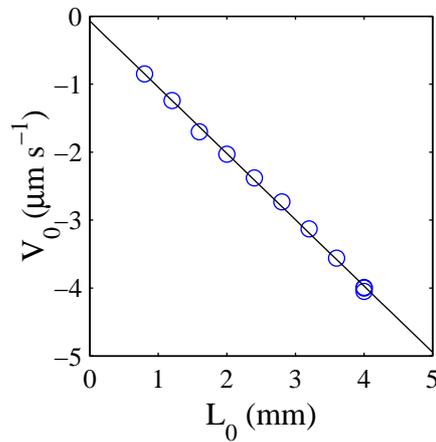


FIGURE 5.13 – Représentation de la vitesse d’entrée V_0 mesurée en fonction de la longueur d’évaporation en bleu. En noir ajustement linéaire des points expérimentaux.

La figure 5.13 représente pour une puce donnée formée de plusieurs canaux, l’évolution de la vitesse dans le réservoir en fonction de la longueur d’évaporation. La vitesse d’entrée

n'est pas proportionnelle à la longueur d'évaporation. La relation entre L_0 et V_0 s'écrit :

$$V_0 = -0,975 \cdot 10^{-3} L_0 - 7 \cdot 10^{-8}. \quad (5.19)$$

Quand $L_0 = 0$, cette vitesse n'est pas nulle mais égale à une vitesse appelée vitesse de fuite noté $V_f = 0.07 \mu\text{m s}^{-1}$. Cette vitesse correspond à la quantité de solvant évaporée par le bout du canal et indique que le microévaporateur n'est pas un système parfaitement idéal. Pour la suite nous négligerons cette vitesse qui est bien inférieure à la vitesse d'évaporation V_0 dans le canal. Nous pouvons donc maintenant étudier la propagation du front dense dans le canal puisque nous connaissons toutes les vitesses d'entrée pour tous les canaux.

Dans cette section nous avons décrit les équations régissant les écoulements au sein d'un microévaporateur. Deux types d'expériences peuvent être réalisés dans ces systèmes :

- l'étude de la concentration d'une solution en continu qui permet d'obtenir des informations sur la séquence de phase ainsi que sur la composition de la phase dense.
- l'étude d'un gradient de concentration stationnaire qui permet d'utiliser sur un même échantillon de nombreuses techniques d'analyse comme la microscopie confocale, la spectroscopie Raman confocale, la diffusion des rayons X aux petits angles. Dans la section suivante, nous illustrons avec le binaire eau/P104 les informations accessibles en réalisant ces deux types d'expérience.

5.2 Application au binaire eau/P104

Dans cette section nous utilisons l'outil décrit précédemment pour étudier le binaire eau/P104. Dans un premier temps le processus de concentration de la solution dans le canal est étudié. Puis la vitesse dans le canal est mesurée ainsi que les champs de concentration dans des canaux contenant des gradients de concentration stationnaires. Ces mesures permettent d'obtenir l'évolution du coefficient de diffusion mutuel avec la concentration et le diagramme de phase.

5.2.1 Description de la séquence de phases

Tout au long de cette section ainsi que dans les deux suivantes, nous illustrons les possibilités qu'offre le microévaporateur pour l'étude du système binaire eau/P104. Dans un premier temps, nous décrivons comment ce dernier se concentre. Dans un second temps, la relation entre la création et propagation d'un front dense dans les canaux et la vitesse d'entrée est présentée. Dans un troisième temps, nous décrivons comment étudier la nucléation de phases avec cet outil.

La puce utilisée ici présente plusieurs canaux de même longueur reliés à un réservoir commun. La parallélisation des canaux permet de vérifier que les phases ont la même disposition spatiale dans chacun. La figure 5.14 représente trois canaux de cette puce à 5 temps différents remplis avec une solution dont la fraction volumique initiale est égale à $\phi_0 = 1\%$.

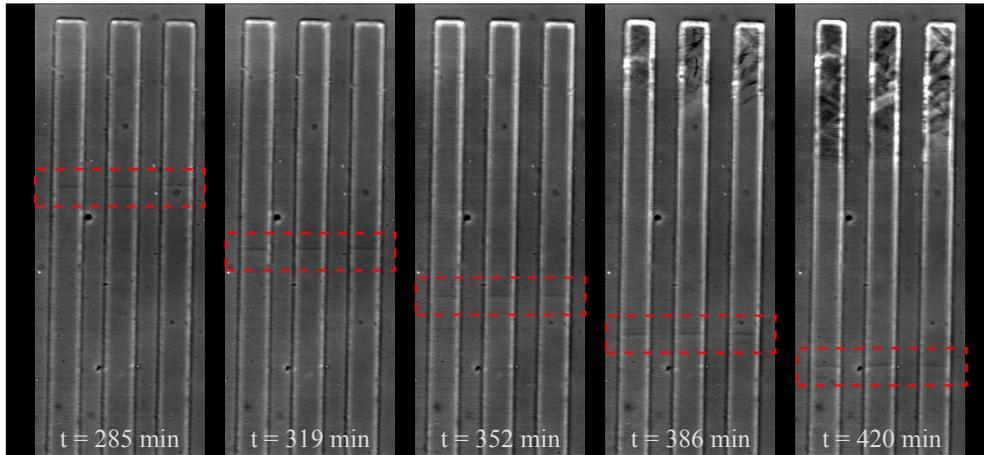


FIGURE 5.14 – Concentration dans un microévaporateur d’une solution d’eau/P104 initialement concentrée à 1%wt. Les canaux ont une largeur $w = 200 \mu\text{m}$ et la puce est observée avec un objectif $4\times$.

Les solutés se concentrent avec le temps. À $t = 285$ min nous observons l’apparition de la phase cubique dans chaque canal. Difficile à détecter, cette transition entre deux phases isotropes est encadrée en pointillés rouges sur la photographie. La position de cette transition de phase est identique dans chacun des trois canaux. Cela montre le bon contrôle de l’évaporation avec cet outil. Pour $t = 319$ min et $t = 352$ min, la transition entre la phase micellaire et la phase cubique progresse vers le réservoir. Ceci témoigne de la concentration qui continue dans les canaux. Enfin, à partir de $t = 386$ min, une phase biréfringente apparaît. Cette transition de phase correspond, d’après la littérature, à la transition entre la phase cubique et la phase hexagonale [82, 85]. Comme pour la première transition de phase, la séquence observée est rigoureusement la même dans chaque canal.

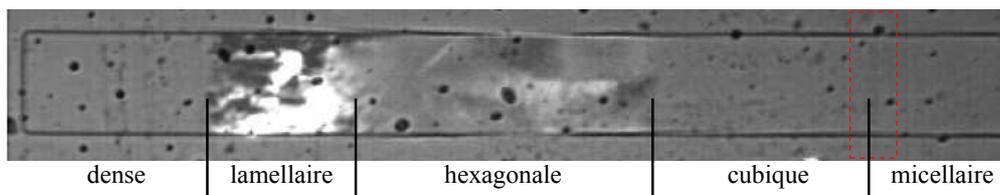


FIGURE 5.15 – Séquence des phases du binaire eau/P104 dans un canal.

À la fin de l’expérience, chaque canal présente une séquence de phases complète du système binaire comme le montre la photographie 5.15. Nous retrouvons alors les mêmes observations qu’avec la géométrie de la goutte confinée : une première transition entre deux phases isotropes micellaire et cubique, une seconde transition entre les phases cubique et hexagonale, une troisième transition entre les deux phases biréfringentes hexagonale et

lamellaire et enfin, une dernière transition entre la phase biréfringente lamellaire et la phase dite dense isotrope.

La concentration du binaire eau/P104 dans une série de canaux permet de retrouver toute la séquence de phase décrite dans la littérature et observée en goutte confinée. De plus, cet outil permet, en une seule photographie, d'observer la séquence complète des phases et avec possibilité d'étude des motifs biréfringents. Les deux phases biréfringentes sont ici très différentes l'une de l'autre. La séquence de phase qualitative donne une information supplémentaire : dans la phase hexagonale les parois du canal ne sont plus visibles. Cela correspond à une concentration du binaire pour laquelle l'indice de réfraction du PDMS est le même que celui de la solution aqueuse.

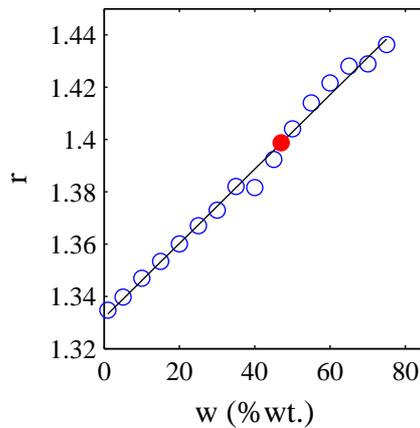


FIGURE 5.16 – Mesures de l'indice de réfraction de différentes formulations du binaire eau/P104 réalisées à température ambiante. Représentation en bleu des points obtenus et en noir de la régression linéaire de ces points. En rouge mesure de l'indice de réfraction du PDMS.

Afin d'avoir un repère supplémentaire dans la connaissance de notre système, nous avons mesuré avec un réfractomètre l'indice de réfraction de diverses formulations du binaire eau/P104 à température ambiante représenté sur la figure 5.16. La régression linéaire de ces mesures permet d'obtenir une relation entre la concentration et l'indice de réfraction pour le binaire eau/P104 à température ambiante et sur une plage de concentration allant de 0 à 80%wt. La relation est la suivante :

$$r(w(\%wt.)) = 1.421 \cdot 10^{-3}w + 1.3318. \quad (5.20)$$

L'indice du PDMS est de 1.3987 et correspond alors d'après cette relation (Eq. 5.20) à une concentration en P104 de 47%wt. À cette concentration la solution a donc le même indice de réfraction que celui de la matrice PDMS causant un « effacement » ponctuel du canal à cette concentration. Ce front, facilement identifiable, est utilisé dans la section suivante.

Cet outil permet donc en une simple observation de déterminer le nombre de phases présentes ainsi qu'un indice sur la nature des phases (isotrope ou biréfringente). Suivant le type de fluide étudié, d'autres phénomènes peuvent être étudiés comme par exemple

la nucléation d'une phase biréfringente dans la phase dense (Sec. 5.2.2) ou la démixtion de constituants d'un mélange, ... Dans la section suivante, nous nous intéressons à la croissance de la phase dense dans les canaux et aux modifications qu'elle entraîne sur le séchage.

5.2.2 Croissance de la phase dense

L'observation de la concentration d'une solution dans des microévaporateurs permet de connaître, comme dans la section précédente, la séquence de phases du système ou encore les propriétés de solubilité ... Pour le binaire eau/P104, la dernière phase, appelée phase dense, apparaît à de très hautes concentrations (vers 90%wt. d'après les mesures effectuées par spectroscopie Raman répertoriées dans le tableau 4.2 page 90). À ces concentrations, l'activité de la solution a beaucoup chuté d'après l'ajustement des données expérimentales réalisé avec un modèle de type Flory-Huggins (Eq. 4.8 Sec. 4.3.2 page 91) :

$$a(\phi) = (1 - \phi) \exp \left(\left(1 - \frac{1}{115}\right)\phi + 0.6\phi^2 \right). \quad (5.21)$$

Pour $\phi \approx 90\%$, $a = 0.4$. À cette activité, la perméation de l'eau est faible car $a(\phi = 90\%) \approx a_w$. La place occupée par la phase dense est donc une zone où l'activité est très faible voire nulle, et donc l'évaporation n'a plus lieu.

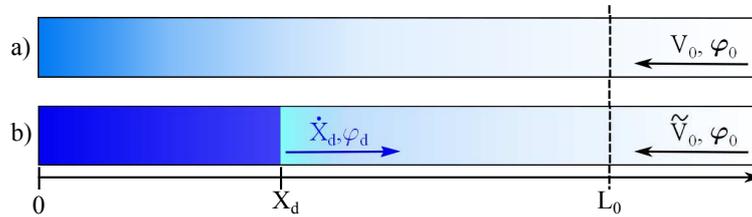


FIGURE 5.17 – Bilan de matière sur la zone d'évaporation entre le bout du canal et L_0 . a) canal lors de la concentration dans la zone dite stationnaire. b) croissance de la phase dense dans le canal.

La figure 5.17 illustre ces propos. En effet, lorsque les solutés se concentrent, la zone d'évaporation a pour longueur L_0 . Lorsque le bout du canal a atteint la concentration maximale, la dernière phase de ce système, la phase dense, croît dans le canal. Nous notons X_d la position de l'interface de la phase dense dans le canal et \dot{X}_d la vitesse de ce front. Lorsque la phase dense croît, l'évaporation n'a plus lieu sur L_0 mais sur $L_0 - X_d$ comme représenté sur la figure 5.17.b. La vitesse d'entrée V_0 est alors modifiée :

$$V_0 = \frac{V_e L_0}{h} \quad \text{en } X_d = 0, \quad (5.22)$$

$$\tilde{V}_0 = \frac{V_e}{h} (L_0 - X_d) \quad \text{pour } X_d > 0. \quad (5.23)$$

Le bilan massique du soluté sur la zone d'évaporation s'écrit alors :

$$\phi_d \dot{X}_d \approx \phi_0 \frac{V_e}{h} (L_0 - X_d). \quad (5.24)$$

En intégrant cette équation entre $X_d = 0$, $t = T_N$ et X_d , t on trouve l'expression suivante de la position du front dense dans le canal au cours du temps :

$$\ln \left(\frac{L_0 - X_d}{L_0} \right) = - \frac{\phi_0}{\phi_d} \frac{(t - T_N)}{T_e}, \quad (5.25)$$

$$X_d(t) = L_0 \left(1 - \exp \left(- \frac{\phi_0}{\phi_d} \frac{(t - T_N)}{T_e} \right) \right). \quad (5.26)$$

Le temps T_N correspond au temps nécessaire pour que la phase dense commence à croître.

L'accès à la position du front dense permet par exemple de calculer la concentration du front dense. Merlin *et al.* [50], à partir d'une solution colloïdale dont l'activité de la solution est constante avec la concentration et en utilisant cette méthode, ont mis en évidence la formation d'un état dense de colloïdes avec $\phi_d \approx 66\%$.

Suivi du front dense au cours du temps

Le suivi du front dense de la solution a été effectué dans une puce avec des longueurs d'évaporation différentes reliées à un réservoir commun. Cela permet d'étudier en une seule expérience l'influence de nombreux paramètres comme la longueur d'évaporation, la vitesse dans le réservoir, le temps d'évaporation, ... Après la calibration de la puce, les canaux sont remplis par une solution d'eau/P104 à 1%wt.

Les photographies sur la figure 5.18 représentent la puce à trois temps différents. À $t = 450$ min le front où l'indice de réfraction est le même que celui du PDMS (appelé par la suite le front « transparent ») se propage dans tous les canaux, la concentration maximale n'est pas atteinte partout. Par exemple, pour les canaux avec la plus petite longueur d'évaporation, le front transparent à ce temps est au bout du canal. Pour un canal, la phase dense nucléée. À $t = 1500$ min et $t = 2500$ min, la propagation des fronts est visible ainsi que la nucléation de la phase dense dans de nombreux canaux. Pour certains canaux à $t = 2500$ min, les phases les moins denses ne sont plus visibles dans la zone d'évaporation.

Pour la suite, nous suivons le front transparent sur huit canaux différents. Ce suivi a été effectué par une méthode similaire à celle utilisée pour détecter le ménisque dans la calibration des puces (Sec. 5.1.3). La position du front en fonction du temps est représentée sur la figure 5.18.a. Au début, la croissance du front est rapide puis ralentit avec le temps. Ceci est dû au fait que plus la phase dense croît, plus la longueur d'évaporation diminue.

La cinétique de séchage est directement liée à la longueur d'évaporation « raccourcie » par la phase dense $L_0 - X_d$, ainsi qu'au temps d'évaporation T_e . Cet effet est visible en adimensionnant les variables du graphique précédent, toutes les courbes se superposent en une seule. Cet adimensionnement est représenté sur la figure 5.18.b.

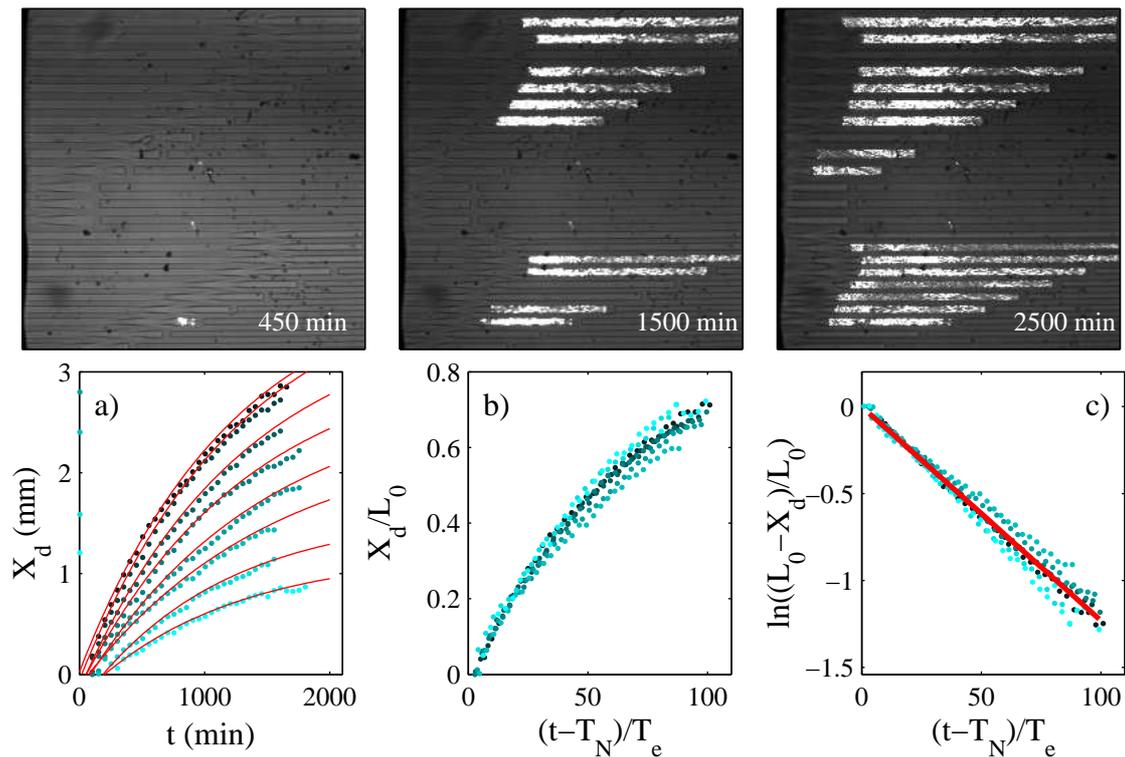


FIGURE 5.18 – Photographies de l'état de propagation des fronts à trois instants différents. a) Évolution du front « transparent » en fonction du temps dans huit canaux différents. Ajustement des données expérimentales avec la relation 5.24 b) Adimensionnement des points expérimentaux par L_0 et T_e . c) Représentation de la relation 5.25. Ajustement linéaire des données expérimentales en rouge.

La figure 5.18.c présente les points expérimentaux d'une autre façon puisque nous avons tracé $\ln((L_0 - X_d)/L_0)$ en fonction de $(t - T_N)/T_e$. Une droite est obtenue par l'ajustement de ces points. D'après la relation 5.25, le coefficient directeur de cette droite, représentée en rouge sur la figure, est égal à $-\phi_0/\phi_d = -0.0128$ dans ce cas. $\phi_0 = 0.96\%$ d'après la relation $\phi = w/(w + (1 - w)\rho_{P104}/\rho_{eau})$. Nous obtenons donc que pour ce système, la phase dense a une fraction volumique égale à $78 \pm 6\%$, ce qui correspond à la concentration d'apparition de la phase répertoriée dans le tableau 4.2 page 90.

Pour chaque canal, nous déduisons de l'ajustement linéaire les valeurs de ϕ_d et T_N . Nous utilisons alors ces valeurs pour chaque expérience dans la relation 5.24. Ce modèle simplifié est superposé en rouge à la figure 5.18.a sans variable d'ajustement. La concordance entre les expériences et ce modèle est très bonne, ce qui montre une nouvelle fois la robustesse de cet outil et le fin contrôle des paramètres d'évaporation et de concentration.

Dans la section suivante nous détaillons une technique pour déterminer la position du front à partir de la vitesse d'entrée. En effet, nous avons vu que dans la zone occupée par la phase dense, l'évaporation n'a plus lieu. Cette diminution de la zone d'évaporation influe directement sur la vitesse d'entrée du canal.

Suivi de la vitesse d'entrée avec un microscope confocal

La microscopie confocale permet d'observer des colloïdes sur une tranche d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur de fluide. Dans cette section, nous décrivons comment nous mesurons la vitesse d'entrée V_0 au cours du temps pendant la concentration du binaire eau/P104. Avant de mesurer la vitesse, nous discutons le choix de la taille des colloïdes utilisés pour cette expérience, puis de la méthode de suivi de ces particules.

Le choix de la taille des colloïdes utilisés se fait sur deux critères : la particule fluorescente ne doit pas sortir de la tranche d'observation trop rapidement et son déplacement par convection doit être supérieur à son déplacement par diffusion.

Estimons maintenant ces deux critères pour trois tailles de particules dont le rayon R_c est de 500, 250 et 100 nm.

- **Combien de temps faut-il avant que la particule sorte d'une tranche de fluide $e_c = 1 \mu\text{m}$?**

D'après la loi de Stokes-Einstein, plus la viscosité dans le milieu est grande, plus le coefficient de diffusion est faible. Nous basons alors nos calculs sur la plus basse viscosité du système (cas le plus défavorable), lorsque la viscosité est égale à celle de l'eau : $\eta = 10^{-3} \text{ Pa s}$ à $T = 22^\circ\text{C}$. Sur un intervalle de temps Δt_1 , la distance e_c parcourue par diffusion est égale à : $e_c = \sqrt{2D\Delta t}$. Donc pour un intervalle de temps supérieur à $\Delta t_1 = e_c^2/2D$, la particule sort du plan d'épaisseur e_c . C'est le premier critère de choix de la taille des colloïdes. Les valeurs sont inscrites dans le tableau 5.1

- **Quel est l'intervalle de temps à dépasser pour que le mouvement convectif des particules domine le mouvement diffusif ?**

Le second critère permet de vérifier que le déplacement mesuré par la convection (Δx_c) domine le déplacement induit par la diffusion (Δx_d). L'inégalité suivante doit

alors être vérifiée :

$$\Delta x_d = \sqrt{2D\Delta t_2} \ll \Delta x_c = v\Delta t_2, \quad (5.27)$$

$$\Delta t_2 \gg 2D/v^2. \quad (5.28)$$

La vitesse dans le réservoir des puces utilisées dans cette partie est $V_0 \approx 10 \mu\text{m s}^{-1}$. Pour le calcul du second critère nous choisissons $v = 1 \mu\text{m s}^{-1}$ pour connaître l'influence du déplacement apporté par la convection sur celui apporté par la diffusion à de si petites vitesses. Les temps correspondant aux trois tailles de colloïdes sont répertoriés dans le tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Estimation pour trois tailles de colloïdes des deux critères : Δt_1 le temps au delà duquel le colloïde sort de la tranche observée et Δt_2 le temps au delà duquel le déplacement apporté par la convection est supérieur au déplacement dû à la diffusion.

R_c (nm)	D (m^2s^{-1})	$\Delta t_1 = e_c^2/2D$ (s)	$\Delta t_2 = 2D/v^2$ (s)
100	$2.16 \cdot 10^{-12}$	0.23	4.32
250	$8.64 \cdot 10^{-13}$	0.58	1.73
500	$4.32 \cdot 10^{-13}$	1.16	0.86

Pour les trois tailles de colloïdes à notre disposition, ceux dont le rayon est $R_c = 500$ nm semblent le meilleur choix. En effet, ces colloïdes « sortent » de la tranche d'observation du fluide au-delà de 1.16 s et le déplacement lié à la convection domine celui lié à la diffusion pour une vitesse de $1 \mu\text{m s}^{-1}$ et pour un intervalle de temps supérieur à 0.86 s. En réalisant l'acquisition de 1000 images (à 30 images par seconde), nous avons une statistique correcte du nombre de colloïdes mesurés, chacun pouvant être suivi en moyenne par 30 images consécutives. Le temps total d'une acquisition de 1000 images est de 33 s. Du fait que les expériences de concentration durent plusieurs heures, nous considérons que sur les 33 s d'acquisition, le système chimique n'a pas changé.

Pour réaliser la mesure de V_0 en fonction du temps, un microscope confocal est utilisé (Observer.Z1 LSM 5 Live, Zeiss) avec un objectif Zeiss plan 63 \times à immersion huile dont l'ouverture numérique est 1.4. Le laser est focalisé dans le canal avant la zone d'évaporation. Le profil de vitesse dans ces géométries est maximum au centre du canal dans le sens de la hauteur, mais également dans la largeur. C'est à cet endroit que les mesures sont réalisées.

Les mesures au microscope confocal donnent une séquence d'images dont un exemple est représenté sur la figure 5.19. Sur ces trois images, on détecte à l'œil que les colloïdes se déplacent dans le sens du canal (sens des x) de droite à gauche, c'est-à-dire du réservoir vers le bout du canal. Nous pouvons également noter que le colloïde pointé « entre » dans le plan à $t = 0$ et en sort à $t = 3$ s. Un programme sur Matlab permet de déterminer avec précision le déplacement des particules au cours du temps [122]. Dans un premier temps, un traitement de l'image issue des expériences est réalisé :

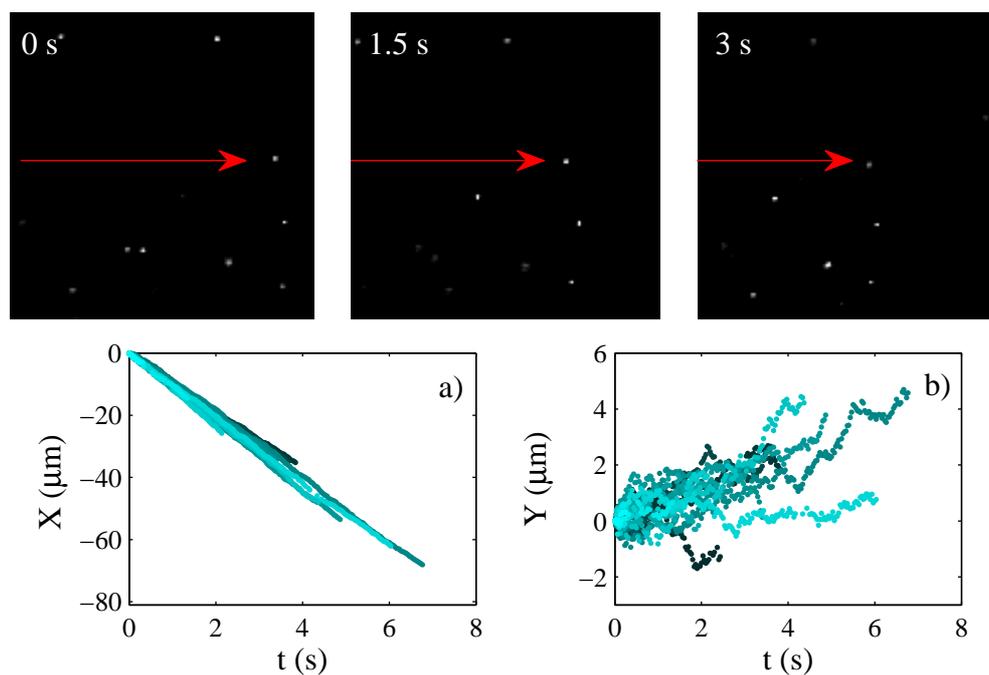


FIGURE 5.19 – Photographies brutes prises à trois instants différents dans le canal. La flèche rouge pointe un même colloïde aux trois instants. a) déplacement des particules dans le sens du canal en fonction du temps. b) déplacement des particules perpendiculairement au sens du canal en fonction du temps.

- L'image est dans un premier temps filtrée à l'aide de la fonction « bpass ». Deux options sont nécessaires : indiquer le nombre de pixel sur lequel la moyenne du bruit doit être faite et la taille d'une particule en pixel.
- L'image filtrée est alors analysée par la fonction « pkfnd » afin de donner une première estimation grossière de la position des colloïdes au cours du temps. À cette fonction, un seuil est ajouté en option afin d'éliminer des particules hors champ par exemple.
- Cette première estimation de la position des colloïdes est affinée par la fonction « cntrd » qui calcule le centre de la particule. Cette fonction de détection subpixel utilise le fait que l'intensité lumineuse d'un colloïde correspond à une gaussienne. Cette fonction permet également de retrouver le rayon de giration des colloïdes.

Après le traitement de l'image brute par ces trois fonctions, un fichier notant les positions de chaque particule à tous les instants est généré. La fonction « track » est alors utilisée pour suivre les particules. Cette fonction permet d'identifier la trajectoire de nombreux colloïdes. Deux options sont nécessaires : la première permet de filtrer les trajectoires trop petites pour éviter par exemple qu'une poussière soit considérée comme un objet à suivre. La seconde option permet de retrouver la position d'un colloïde qui a disparu pendant un certain nombre d'images à cause de son mouvement Brownien par exemple.

Cette analyse des expériences permet de tracer la trajectoire de chaque colloïde en fonction du temps. Les trajectoires sont représentées sur la figure 5.19. Le graphique a) représente le déplacement des colloïdes selon le canal, dans le sens des x et b) le déplacement dans le sens perpendiculaire, selon les y . À la vue de ces résultats les colloïdes sont donc bien convectés du réservoir vers le bout du canal. Leur vitesse perpendiculaire au canal correspond à leur mouvement brownien. L'ajustement linéaire de chacune des trajectoires permet de déterminer la vitesse d'entrée à cet instant : ici $V_0 = -10.3 \pm 0.9 \mu\text{m s}^{-1}$. Cette méthode permet donc d'obtenir avec une bonne précision la vitesse d'entrée du canal en fonction du temps.

Cette mesure à été réalisée en restant au même point toutes les 10 minutes pendant la concentration d'une solution d'eau/P104 avec une concentration massique initiale égale à 3%wt. La figure 5.20 représente l'évolution de la vitesse d'entrée avec le temps, et donc avec la progression de l'état dense.

La figure 5.20 représente la vitesse dans le réservoir en fonction du temps et la barre d'erreur qui correspond à la dispersion de la vitesse calculée pour tous les colloïdes détectés. Au début de cette section 5.2.2 page 115, nous avons vu le bilan de matière sur la zone d'évaporation contenant en partie la phase dense (Eq. 5.23). En combinant cette relation à celle du déplacement du front dense en fonction du temps (Eq. 5.24), nous obtenons la vitesse \tilde{V}_0 dans le réservoir en fonction du temps :

$$\tilde{V}_0 = V_0 \exp\left(-\frac{\phi_0}{\phi_d} \left(\frac{t - T_N}{T_e}\right)\right). \quad (5.29)$$

La superposition de cette relation aux données expérimentales est représentée en rouge sur la figure 5.20. L'ajustement est approximatif et ne donne qu'une tendance contrairement à la mesure du front dense par microscopie. Ceci est dû à deux paramètres : premièrement,

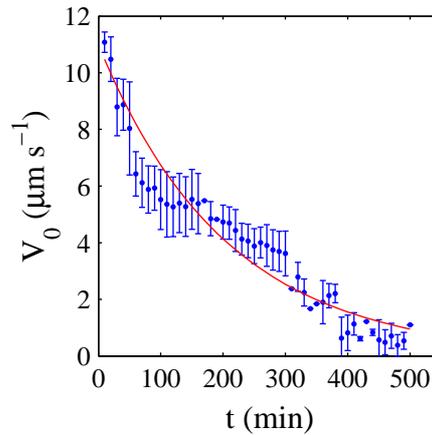


FIGURE 5.20 – Mesure de la vitesse dans le réservoir \tilde{V}_0 en fonction du temps. En bleu sont représentés les points expérimentaux et en rouge l'ajustement de ces valeurs.

il est difficile de mesurer des petites vitesses avec cette méthode ($v < 1 \mu\text{m s}^{-1}$) car les colloïdes bougent peu sur la fenêtre de temps étudiée et sortent du champ par diffusion. Deuxièmement, cette expérience dure 8 h et garder des conditions extérieures identiques tout le long est délicat. En effet, nous mesurons des vitesses d'entrée qui sont directement reliées à la vitesse d'évaporation, elle-même très sensible à l'humidité de la pièce. De faibles écarts entraînent une différence visible sur ce graphique. Cette méthode est donc très adaptée aux expériences plus courtes dans le temps ou à celles dont l'atmosphère environnante est mieux contrôlée.

Nous pouvons en revanche déduire de cette expérience que la vitesse dans le réservoir diminue avec la progression du front dense. La zone d'évaporation est réduite par la place occupée par la phase dense. Nous allons maintenant aborder un point non discuté jusqu'à présent, la nucléation d'une phase biréfringente dans la phase dense. Cet événement a été observé dans les canaux du microévaporateur mais également en goutte confinée entre deux plaques.

Premiers pas vers l'étude de la nucléation de la phase dense

Lors de l'étude du système eau/P104, que se soit dans la géométrie de la goutte confinée ou en microévaporateur, nous avons observé, dans certains cas, la nucléation d'une phase biréfringente dans la phase dense. Ce phénomène s'observe sur la figure 5.18. Dans cette section nous donnons des résultats préliminaires sur l'étude de la nucléation de la phase biréfringente. Pour cela nous utilisons des puces avec de nombreux canaux en parallèles. Dans certains cas, la nucléation de la phase biréfringente est observée. Cela transforme la phase dense isotrope en une phase dense fortement biréfringente.

La figure 5.21 illustre les observations réalisées sur deux types de puce au bout de 2400 min pour la photographie de gauche et 1400 min pour celle de droite. L'observation

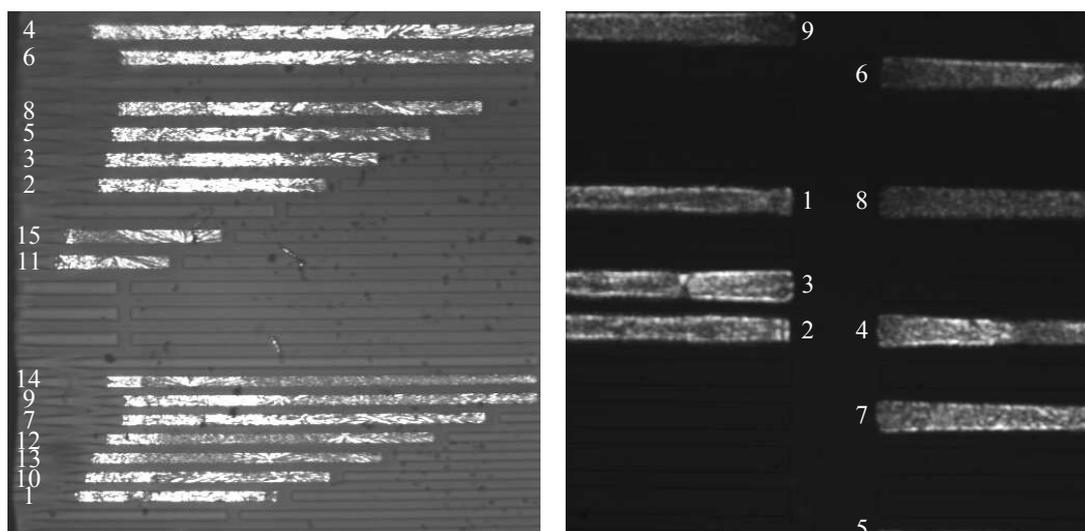


FIGURE 5.21 – Photographies de canaux à la fin d’une expérience entre polariseur et analyseur croisés. Les chiffres blancs indiquent l’ordre d’apparition de la nucléation de la phase dense. À gauche, photographie d’une puce avec différentes longueurs de canaux et $w_0 = 1\%wt.$ prise au bout de 2400 min d’évaporation. À droite, photographie d’une puce avec des canaux de même longueur et $w_0 = 3\%wt.$ prise au bout de 1400 min.

entre polariseurs et analyseurs croisés montre que cette phase n’a pas nucléé dans tous les canaux. Une étude statistique de la nucléation et de la croissance après nucléation est possible en concentrant dans de nombreux canaux en parallèles de même longueur afin de déterminer la fréquence d’apparition de cet évènement.

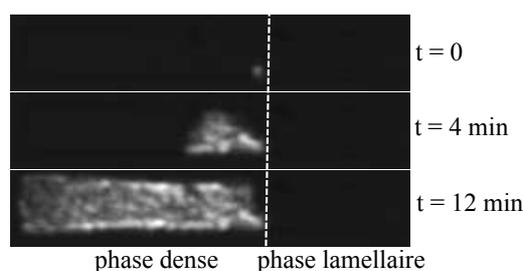


FIGURE 5.22 – Croissance après nucléation de la phase dense dans un canal à trois instants, observée entre polariseur et analyseur croisés.

Nous avons remarqué lors de ces expériences, que la nucléation apparaît à l’interface entre la phase dense et lamellaire comme le montre la figure 5.22. Une fois toute la phase nucléée, celle-ci se propage au fil de l’évaporation.

Dans cette section, nous avons étudié l’influence de la phase dense sur l’évaporation. La zone occupée par cette phase est une zone où l’évaporation n’a lieu que très faiblement.

Cela se répercute sur la vitesse d'entrée V_0 . Enfin, nous avons montré à l'aide de résultats préliminaires que cet outil peut permettre l'étude de la nucléation de phases. Dans la section suivante nous utilisons autrement le microévaporateur, en construisant un gradient de concentration stationnaire.

5.2.3 Étude d'un gradient de concentration stationnaire

Dans cette section, nous utilisons les microévaporateurs afin de construire un gradient de concentration stationnaire à partir de quelques microgrammes de soluté. La vitesse de l'écoulement dans ce gradient est analysée grâce à la microscopie confocale et le champ de concentration dans le canal est déterminé grâce à la spectroscopie Raman. Ces informations permettent d'obtenir un diagramme de phase quantitatif, mais également une mesure plus fine du coefficient de diffusion mutuel avec la concentration par rapport à la méthode en goutte confinée.

Mesure de la vitesse

Afin de mesurer l'activité de la solution, nous avons besoin de quantifier la vitesse en tout point du canal dans le gradient de concentration. Pour cela, une fois le gradient de concentration établi, nous introduisons dans le réservoir des colloïdes fluorescents afin de les suivre par microscopie confocale. Comme dans la section précédente, nous travaillons avec des particules d'un diamètre de $1 \mu\text{m}$ et nous nous plaçons en chaque point du canal au centre, de façon à mesurer la vitesse maximale. Pour une bonne statistique de la mesure de la vitesse, 1000 images sont acquises à 30 images par seconde. Comme le gradient est stationnaire, le temps d'acquisition n'est pas important.

Pour un canal au préalable étalonné, deux mesures sont réalisées : nous remplissons le canal d'eau et nous mesurons en tout point la vitesse dans celui-ci. Ensuite nous réalisons un gradient de concentration stationnaire. Une fois celui-ci établi, la vitesse en tout point est de nouveau mesurée. Afin de mettre en évidence l'effet significatif de l'état dense sur la vitesse dans le canal, nous avons choisi de travailler avec un état dense occupant la majeure partie du canal, après 27 h de concentration d'une solution initialement à 3%wt.

La figure 5.23 représente la vitesse en tout point du canal à $t = 0$ ainsi qu'à $t = 27$ h. À $t = 0$, seule l'eau est dans le canal. La vitesse d'entrée V_0 correspond aux vitesses mesurées avant la zone d'évaporation, dans la partie grisée. Ici nous avons donc une longueur d'évaporation $L_0 = 12.8$ mm et une vitesse d'entrée $V_0 = 11.9 \pm 0.6 \mu\text{m s}^{-1}$. La vitesse dans le canal en fonction de la position s'écrit :

$$v(x) = -8.5 \cdot 10^{-4}x + 1.1 \cdot 10^{-6}. \quad (5.30)$$

La vitesse de fuite ici est de $1.1 \mu\text{m s}^{-1}$. Le temps d'évaporation dans ce système est :

$$T_e = \frac{L_0}{V_0} = 1080 \text{ s}, \quad (5.31)$$

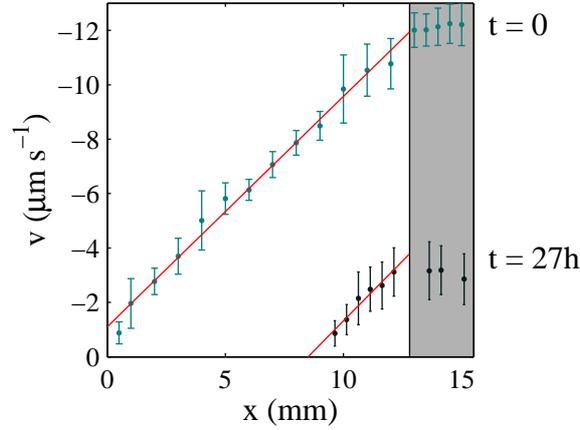


FIGURE 5.23 – Vitesse en fonction de la position dans le canal à deux temps : à $t = 0$, quand il n’y a que de l’eau et à $t = 27$ h quand le gradient est établi avec une grande partie du canal occupée par la phase dense. La partie grisée correspond à la zone sans évaporation. En rouge sont représentés les ajustements linéaires pour chacun des deux temps.

Après concentration et stabilisation du gradient de concentration par de l’eau, la mesure de la vitesse en tout point est reproduite. Cette fois, la vitesse d’entrée a considérablement chuté ($\tilde{V}_0 = 3.1 \pm 0.2 \mu\text{m s}^{-1}$), ce qui est cohérent avec la forte propagation du front dense visible sur la photographie de la figure 5.24 et avec ce que nous avons vu précédemment (Sec. 5.2.2). La vitesse dans le canal est également linéaire et de même pente. Elle s’écrit :

$$v(x) = -8.8 \cdot 10^{-4}x - 7.49 \cdot 10^{-6}.$$

Cette vitesse s’annule en $x = 8.5$ mm. Vérifions maintenant ces données avec la photographie du canal après les mesures effectuées.

La photographie montre l’ensemble du canal. La phase dense est observée entre polariseur et analyseur croisés. Elle s’étend jusqu’à $7500 \mu\text{m}$. Le motif des défauts biréfringents est représenté dans l’encadré rouge. La flèche bleue indique la transition entre la phase biréfringente et les phases isotropes. La vitesse ne s’annule donc pas à l’entrée de la phase dense. L’encadré rose représente la phase cubique à $x = 8.68$ mm et tous les colloïdes amassés avant cette phase à $x \approx 8.5$ mm. Cela signifie que la vitesse dans le canal peut être mesurée avant la phase cubique. La transition entre la phase micellaire et la phase cubique correspond à un saut de viscosité. Les colloïdes utilisés ici sont trop gros, ils ne pénètrent pas dans la phase cubique. Pour gagner en précision sur cette expérience, le profil de vitesse devrait être mesuré en deux temps : infiltrer des « gros » colloïdes pour mesurer les grandes vitesses puis infiltrer des colloïdes plus petits pour mesurer les phases plus visqueuses.

La figure 5.25 représente la résolution numérique des équations 5.17 et 5.18 pour le

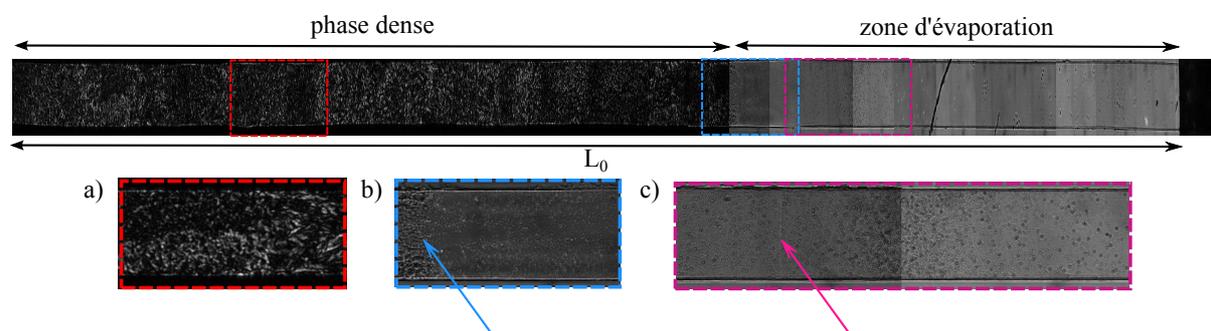


FIGURE 5.24 – Canal après 27 h de concentration d'une solution à 3%wt. La phase dense biréfringente occupe les 2/3 du canal. a) zoom sur la texture biréfringente de la phase dense. b) zoom sur la transition entre la phase biréfringente et la phase isotrope indiquée par la flèche bleue. c) zoom sur la phase cubique indiquée par la flèche rose ainsi que sur l'accumulation de colloïdes.

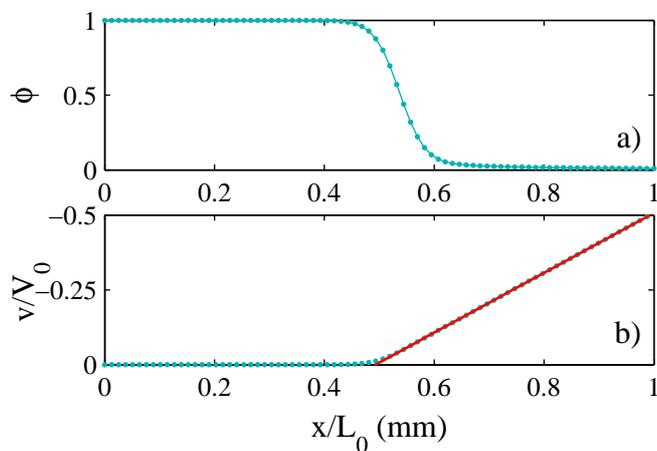


FIGURE 5.25 – Résolution numérique pour un canal avec $L_0 = 1$ cm, $V_0 = 5 \mu\text{m s}^{-1}$, rempli d'une solution d'eau/p104 dont $D_0 = 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $a(\phi)$ est défini par l'équation 5.32. a) représentation d'un profil de concentration à $60 \times T_e$. b) représentation de la vitesse dans le canal au même temps et l'ajustement en rouge de la partie linéaire.

binaire eau/P104 avec l'activité trouvée dans le chapitre 4, équation 4.16 page 94 :

$$a(\phi) = (1 - \phi) \exp\left(\left(1 - \frac{1}{118}\right)\phi + 0.6\phi^2\right), \quad (5.32)$$

Le profil de concentration est représenté sur la figure 5.25.a et le profil de vitesse correspondant sur la figure 5.25.b.

La mesure expérimentale de la vitesse dans le canal n'est pas assez précise pour permettre la détermination de l'activité de la solution avec la concentration. En effet, ce que nous avons mesuré au microscope confocal correspond à l'ajustement rouge sur la figure 5.25.b. Tant que l'activité est proche de 1, la vitesse est linéaire dans le canal. Puis dans 15% du canal se trouve le gradient de concentration. C'est sur cette étroite distance que l'activité chute. Cela implique donc de mesurer sur une très petite distance des vitesses très faibles. La méthode que nous venons de présenter ne permet donc pas de mesurer finement l'activité de la solution, en revanche elle permet de donner la partie linéaire de la vitesse.

Pour la détermination du coefficient de diffusion mutuel, nous utiliserons alors comme valeur de l'activité la relation trouvée avec l'ajustement de type Flory-Huggins. Dans la section suivante nous mesurons le profil de concentration au sein du canal, variable manquante pour pouvoir déterminer ce coefficient.

5.2.4 Mesure de la concentration

La mesure du gradient de concentration est nécessaire pour obtenir le coefficient de diffusion mutuel ou encore pour établir un diagramme de phase quantitatif du système étudié. Pour cela nous utilisons dans cette section la spectroscopie confocale Raman comme dans le chapitre 4 section 4.2 page 78. Ici nous voulons mesurer le signal Raman d'une solution confinée sur une hauteur de 50 μm . Pour cela nous utilisons un objectif 100 \times à immersion huile. Les caractéristiques du volume confocal sont données dans la section suivante.

La figure 5.26 représente le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce type d'expérience. Le microévaporateur sur lamelle est utilisé. Après établissement du gradient de concentration la séquence de phase représentée est observable dans le canal. Les mesures sont effectuées tous les 3 μm (taille du spot laser) dans le canal.

Mesure confocale dans un microcanal

Avant toute mesure le choix de l'objectif utilisé doit être décrit. Le montage optique couplé à l'objectif choisi (100 \times immersion huile) permet de travailler avec un volume confocal assez petit pour ne pas être pollué par le signal du PDMS mais qui permet tout de même de collecter suffisamment de signal. Pour mesurer cette grandeur nous avons dans le canal rempli d'eau mesuré le spectre Raman en tout point de la hauteur.

La figure 5.27 représente l'aire du pic de l'eau mesurée entre 3100 et 3600 cm^{-1} le long de la hauteur du canal. La hauteur du canal de 35 μm est bien retrouvée. Sur la figure de

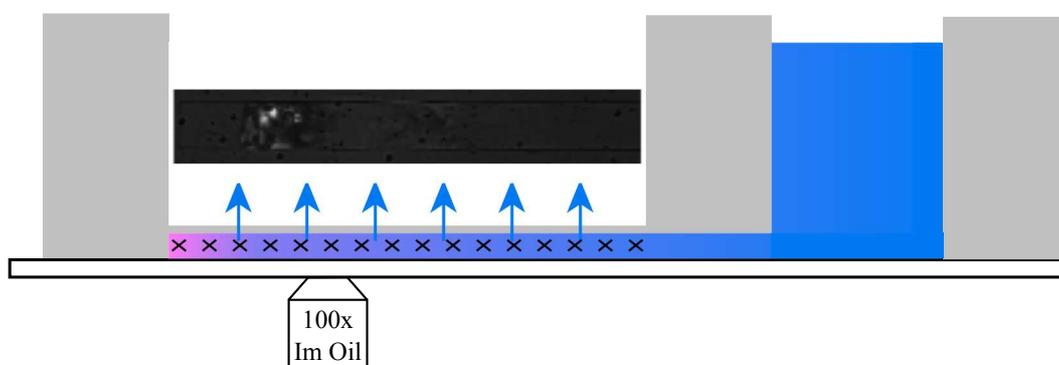


FIGURE 5.26 – Microévaporateur sur lamelle avec un exemple de séquence de phases. Les croix symbolisent les mesures prises dans le canal dont le pas n'est pas à l'échelle.

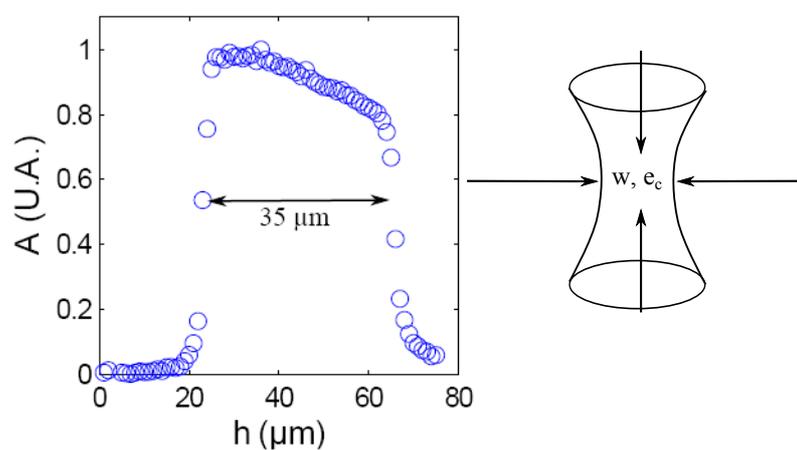


FIGURE 5.27 – Aire du pic de l'eau mesurée par spectroscopie Raman selon la hauteur du canal et schématisation du volume confocal correspondant.

0 à 20 μm le signal de l'eau est inexistant, c'est la membrane qui est alors balayée. Puis de 20 à 26 μm le signal de l'eau augmente, son aire croit jusqu'à atteindre un palier. Pour l'objectif 100 \times immersion huile cette distance est donc de 6 μm en hauteur. La même chose est observée en sortie du canal entre 64 et 70 μm . La diminution du palier représentant l'aire de l'eau dans le canal est dû au fait que progressivement nous nous éloignons de la distance de travail optimale de l'objectif et donc moins de signal est collecté.

Dans la suite de nos expériences nous utilisons cet objectif qui s'est révélé être le meilleur compromis de tous ceux que nous avons essayé. Nous nous placerons vers 40 μm afin de ne pas être pollué par le signal PDMS mais également d'avoir la meilleure intensité possible du signal. Contrairement à l'analyse du signal expliquée dans le chapitre 4, section 4.2.2 page 85, nous n'avons plus besoin de soustraire le signal du PDMS car ce dernier ne pollue plus nos mesures car le volume dans lequel est collecté le signal de la solution est à une dizaine de microns de la membrane en PDMS. Nous utilisons la librairie de spectres utilisée dans le chapitre précédent (Sec. 4.2.1 page 4.2.1). Les spectres bruts sont traités de façon équivalente : ligne de base, normalisation. La concentration associée à un spectre expérimental correspond au spectre de la librairie le plus proche. Comme nous travaillons avec un gradient de concentration stationnaire les temps d'acquisition peuvent donc être plus importants que précédemment de même pour le nombre de spectres pris en un point pour réaliser la moyenne des signaux collectés.

Champ de concentration et diagramme de phase

La figure 5.28 représente la séquence de phase étudiée dans le microcanal et le champ de concentration correspondant.

Ce profil de concentration donne plusieurs informations : tout d'abord la résolution spatiale du champ de concentration est très fine et contrairement aux mesures effectuées en goutte, à certaines transitions de phase des sauts de concentration sont observables. La transition entre la phase cubique et hexagonale indique un changement de pente, entre les phases hexagonale et lamellaire un décrochage de la concentration est observée et enfin entre les phases dense et lamellaire, un saut significatif de concentration est observé.

Une discontinuité est observée en $x = 1 \text{ mm}$. Cette discontinuité amène à un changement de pente. Deux hypothèses sont faites à ce sujet : ce point coïncide avec l'endroit où les indices de réfraction entre la solution et le PDMS sont égaux. Donc cette discontinuité est peut être due à un biais optique. L'autre hypothèse est qu'à cet endroit il y a un changement d'orientation de la phase hexagonale qui conduit à ce changement de pente. Une piste pour conclure sur ce point serait de stopper l'évaporation après la mesure (en inondant par exemple la zone d'évaporation). Les gradients se relaxeraient. Puis l'évaporation serait relancée pour que les gradients se reforment. Une nouvelle mesure en spectroscopie Raman serait alors effectuée. Si cet effet disparaît c'est que les phases se sont orientées dans la même direction. Cette expérience permettrait également pour l'ensemble des phases de mesurer la compressibilité et leur orientation.

Pour finir, cette méthode permet d'obtenir un diagramme de phase quantitatif comme le montrent les valeurs des transitions de phases répertoriées dans le tableau 5.2.

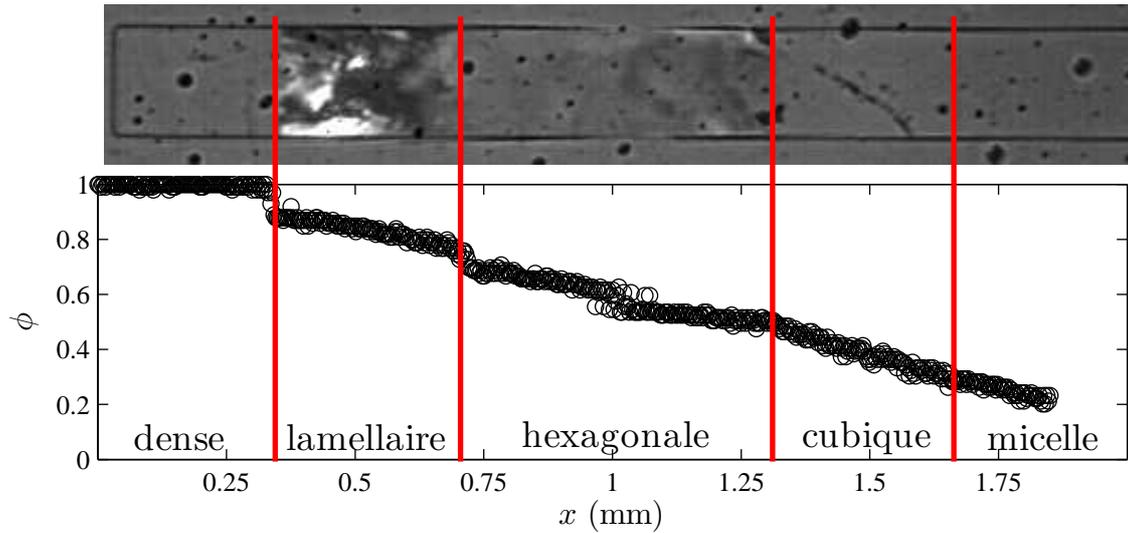


FIGURE 5.28 – photographie de la séquence de phases dans le canal étudiée par spectroscopie Raman. Le graphique représente la concentration en P104 en chaque point du canal. Les transitions de phases sont représentées avec des lignes rouges.

TABLE 5.2 – Fractions massiques des quatre transitions de phases du P104.

	micellaire/ cubique	cubique/ hexagonale	hexagonale/ lamellaire	lamellaire/ dense
microévaporateur Raman	27 ± 1	48 ± 1	70 ± 1	88 ± 1
goutte confinée Raman	28 ± 2	46 ± 2	68 ± 2	90 ± 4
Wanka <i>et al.</i> [82]	25 ± 5	40 ± 5	65 ± 5	88 ± 5
Svensson <i>et al.</i> [85]	27 ± 2	42 ± 2	67 ± 5	86 ± 2

La mesure des champs de concentration dans un microévaporateur par spectroscopie Raman permet d'établir des profils très résolus donnant diverses informations sur le diagramme de phases, la concentration autour des transitions de phases, des informations sur l'arrangement de ces dernières. Dans la dernière section nous utilisons ce profil pour déterminer le coefficient de diffusion mutuel.

5.2.5 Détermination du coefficient de diffusion mutuel

Pour déterminer le coefficient de diffusion mutuel nous reprenons les équations décrites dans la section 5.1.2 en régime stationnaire (Eq. 5.17 et 5.18) :

$$\partial_x v(x, t) = -\frac{1}{T_e}(a(\phi) - a_w), \quad (5.33)$$

$$\phi v = D(\phi)\partial_x \phi. \quad (5.34)$$

Pour calculer la vitesse nous utilisons le profil expérimental $\phi(x)$ obtenu sur la figure 5.28. L'activité correspondante à ce profil de concentration est alors calculé à partir de l'activité de l'eau/P104 (Eq. 5.32). L'activité calculée est intégrée sur toute la zone d'évaporation afin d'obtenir la vitesse en chaque point du canal.

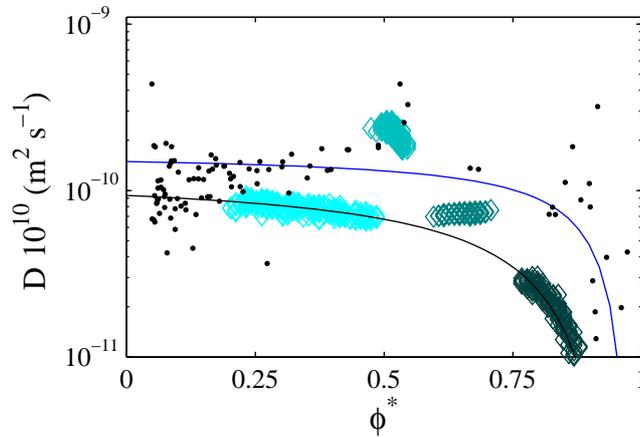


FIGURE 5.29 – Représentation du coefficient de diffusion mutuel avec la concentration. Les différents marqueurs symbolisent la provenance des résultats : (\diamond) correspond aux coefficients mesurés dans chaque tronçon de phase en microévaporateur, (\cdot) correspond aux coefficients mesurés avec la goutte confinée. L'ajustement bleu correspond à celui trouvé en goutte confinée et l'ajustement noir celui trouvé pour les points obtenus avec le microévaporateur.

Dans cette expérience l'humidité est $a_w = 0.3$. Le profil de concentration expérimental trouvé présente des discontinuités. Pour plus de précision nous choisissons d'analyser indépendamment chaque « tronçon » de phases en réalisant un ajustement avec un polynôme de degré 2 $\phi(x)$. Les résultats obtenus pour chaque tronçon sont représentés sur la figure 5.29.

Le premier point remarquable est que la dispersion des points est bien moins importante pour les mesures effectuées dans le microévaporateur que pour celles effectuées en goutte confinée. Quatre tronçons ont été choisis : la phase isotrope (micellaire et cubique), la phase hexagonale avant le point où les indices de réfraction sont égaux, la seconde partie de la phase hexagonale et la phase lamellaire. Les coefficients de diffusion mutuels trouvés pour les deux parties de la phase hexagonale ne suivent pas la tendance donnée par les phases

isotropes et dense. Peut-être que cet effet est dû à une organisation particulière de cette phase.

L'ajustement trouvé dans le chapitre précédent représenté ici en bleu ne convient plus, en ajustant les paramètres, nous obtenons l'ajustement noir qui suit parfaitement les mesures pour les phases isotropes et lamellaires. Nous trouvons :

$$D(\phi) = 1.3 \cdot 10^{-10} \exp\left(-0.33 \left(\frac{1}{1-\phi}\right)\right).$$

La mesure du coefficient de diffusion mutuel est plus fine avec cette méthode grâce à une meilleure résolution de la concentration qui permet d'observer les transitions de phases. Les coefficients de diffusion trouvés sont du même ordre de grandeur pour les deux méthodes. Les discontinuités observées comme expliqué plus haut sont probablement dues à l'organisation et l'orientation des phases.

Dans cette section, nous avons construit un gradient de concentration stationnaire. Sur un même gradient formé à partir de quelques microgrammes de solutés, nous avons mesuré la vitesse dans le canal ainsi que les champs de concentration. La mesure de la vitesse n'est pas suffisamment précise pour déterminer l'activité de la solution. En revanche, la mesure des champs de concentration permet d'établir un diagramme de phase quantitatif de la solution mais permet également d'observer des sauts de concentration à certaines transitions de phases. Enfin, cette mesure précise de la concentration permet la détermination de l'évolution du coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration.

5.3 Conclusion et perspectives : vers l'identification des phases

À la fin de ma thèse j'ai pu étudier l'eau/P104 au synchrotron SOLEIL sur la ligne SWING doté d'un faisceau de $200 \times 50 \mu\text{m}$ avec une énergie de 12 keV. Nous rapportons ici les résultats préliminaires de nos expériences. Nous avons réalisé des mesures dans un microévaporateur à double membrane tous les $20 \mu\text{m}$ le long de la zone d'évaporation. Les détails expérimentaux de cette expérience sont dans la publication [57].

Le signal diffusé est collecté sur un capteur situé à quelques mètres après l'échantillon. Ce signal correspond au spectre de diffraction des rayons X, $I(\vec{q})$. Nous soustrayons aux spectres bruts le spectre obtenu à l'entrée du canal, c'est-à-dire le spectre de l'eau. Les spectres soustraits contiennent alors seulement le signal du P104 en un point sans le signal de l'eau, du PDMS traversé et de l'air.

La figure 5.30 représente la signature en RX des différentes phases présentes dans le microévaporateur. Les premiers résultats montrent que pour chaque texture ou phase étudiée, les pics observés sont à des positions différentes et correspondent donc à des structures différentes. Nous sommes actuellement en train d'étudier plus précisément la position de chaque pic mais il semblerait que ces signatures correspondent aux phases identifiées dans la littérature [82, 85]

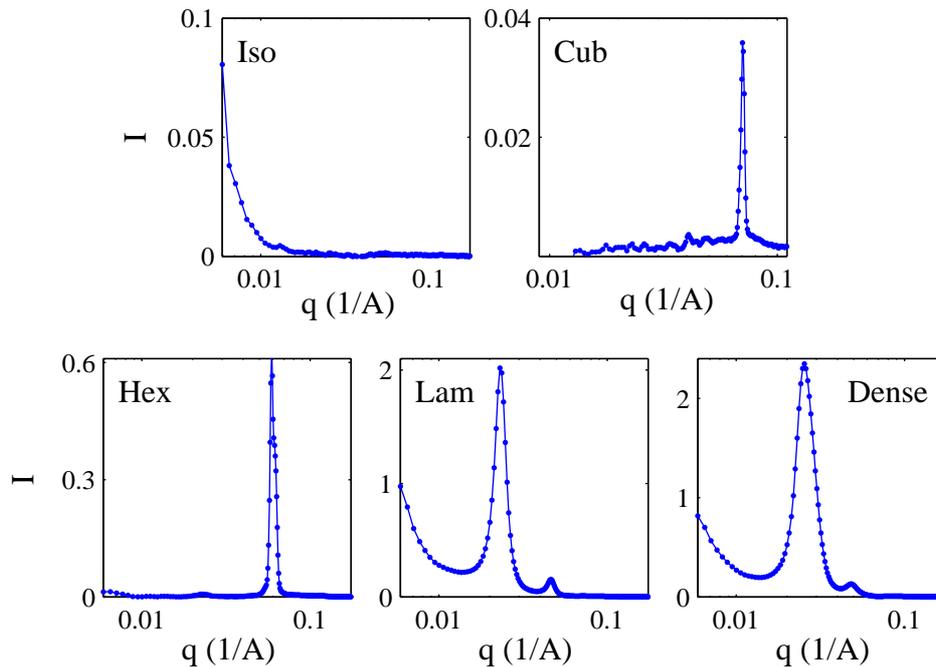


FIGURE 5.30 – Signatures en SAXS des différentes phases du binaire eau/P104.

La figure 5.31 est une représentation en deux dimensions des spectres pris tout au long de la zone d'évaporation. La représentation de la séquence de phases associée est accolée à la cartographie. Les intensités et les positions caractéristiques des phases permettent de retrouver le diagramme de phase. Un fait remarquable sur cette cartographie, que nous sommes toujours en train d'étudier, est le déplacement du pic correspondant à la phase hexagonale. Le déplacement de ce pic donne des informations sur la compressibilité de cette phase. Cette expérience, dont les résultats sont toujours à l'étude, semble être une voie prometteuse pour déterminer des diagrammes de phase et pour identifier les phases présentes.

Le microévaporateur est un outil qui permet de caractériser un fluide complexe. Diverses informations sont obtenues : la séquence de phases du mélange, la composition de la phase dense ainsi que son comportement dans le canal. Cet outil peut également permettre d'étudier la nucléation de phase de façon stochastique. Un des grands avantages du microévaporateur est qu'il permet d'établir un gradient de concentration stationnaire dans le canal. Sur ce gradient, de nombreuses analyses peuvent être réalisées comme la mesure de la vitesse et de la concentration dans le canal. Ces mesures nous ont permis de déterminer finement l'évolution du coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration. Enfin, des résultats préliminaires indiquent que la diffusion des rayons X aux petits angles peut permettre d'identifier les différentes phases et ainsi construire un diagramme de phase complet en une expérience.

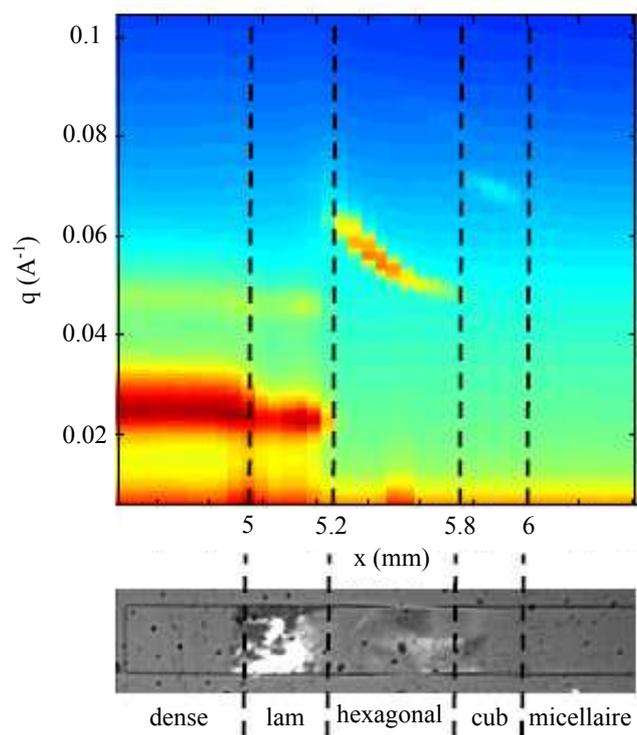


FIGURE 5.31 – Comparaison de la cartographie des spectres obtenus en SAXS en fonction de la position dans le canal avec la séquence de phase dans le microévaporateur.

Conclusions et perspectives

Le contrôle de l'évaporation du solvant d'une solution a été utilisé tout au long de ce travail pour concentrer des fluides complexes. Deux outils nous ont permis de mener une étude complète d'un fluide complexe modèle, le mélange binaire eau/P104. Dans cette conclusion, nous rappelons les principaux résultats de ce travail de thèse ainsi que les perspectives envisagées pour chacun de ces deux outils.

Conclusions

Le premier outil, très simple à mettre en place, confine une goutte de solution entre deux plaques ($h \approx 100 \mu\text{m}$). L'évaporation du fluide dans cette géométrie à deux dimensions est décrite par un modèle que nous avons développé dans le chapitre 2. Ce modèle est constitué de deux équations : la première décrit l'évolution de l'aire de la goutte au cours du temps et la seconde les gradients de concentration qui s'établissent tout au long du séchage. La confrontation de ce modèle avec des expériences permet de déterminer l'activité et le coefficient de diffusion mutuel de la solution en fonction de la concentration.

Pour des petites gouttes et des solutions de petites molécules (comme le glycérol), le séchage dans la goutte est homogène. L'observation de la séquence de séchage au microscope permet alors d'étudier la cinétique de séchage, de mesurer la concentration au cours du temps, l'activité de la solution et le coefficient de diffusion du solvant dans la phase gaz. Dans certains cas, cette méthode permet également d'établir un diagramme de phase.

Dans le cas où le séchage au sein de la goutte est hétérogène, une méthode d'analyse doit être utilisée pour mesurer les gradients de concentration établis sur le rayon. La méthode utilisée, la spectroscopie confocale Raman, permet de mesurer de façon précise la concentration localement. Ainsi, en combinant les données expérimentales au modèle décrit dans le chapitre 2, l'activité et le coefficient de diffusion mutuel ont été déterminés. Un ajustement des données expérimentales avec une loi de type Flory-Huggins nous a permis d'obtenir une relation décrivant l'activité du binaire eau/P104 en fonction de la concentration. Enfin, un diagramme de phase quantitatif du binaire a été établi.

Le second outil utilisé, appelé microévaporateur, est plus complexe à mettre en œuvre puisqu'il nécessite des étapes de microfabrication en salle blanche. Cet outil offre en revanche d'autres possibilités. Basé sur le principe de la pervaporation de l'eau à travers une membrane, le microévaporateur permet de concentrer des solutions à partir de quelques microgrammes de solutés. L'observation de la concentration du soluté dans un tel dispositif

donne des informations sur la séquence de phase, la concentration de la phase dense, ... De plus, un gradient de concentration stationnaire peut être établi dans un tel dispositif. Cela permet d'utiliser, sur un même échantillon obtenu à partir de quelques microgrammes de soluté, diverses méthodes d'analyse comme la microscopie confocale, la spectroscopie Raman, la diffusion des rayons X aux petits angles, ... Grâce à cet outil, nous avons pu observer des sauts de concentration lors de certaines transitions de phase, non visibles en goutte confinée. De plus, l'évolution du coefficient de diffusion mutuel en fonction de la concentration a pu être déterminée plus finement. Nos résultats montrent des discontinuités étonnantes pour la phase hexagonale. Enfin, des résultats préliminaires en SAXS montrent une identification possible des mésophases.

Perspectives

Les perspectives de ce travail sont nombreuses, nous avons ici répertorié quatre pistes pour lesquelles un travail préliminaire a été réalisé au cours de cette thèse.

Application de la méthode de la goutte confinée à des mélanges de tensioactifs industriels

Dans le domaine de la formulation de tensioactifs, de multiples constituants composent le mélange. La connaissance de ces fluides est alors compliquée. L'utilisation de la méthode de la goutte confinée entre deux plaques, facile à mettre en place et peu coûteuse, permet une étude qualitative du comportement du mélange. Dans l'optique d'élaborer des formulations en continu, la connaissance de la concentration pour laquelle il y a une démixtion ou une cristallisation est importante.

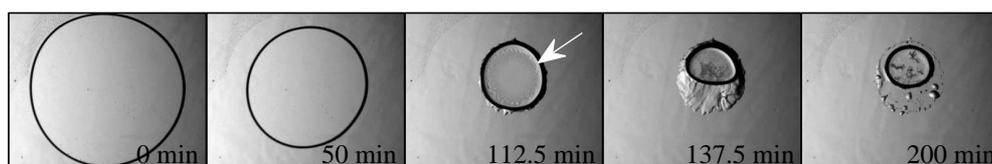


FIGURE 5.32 – Séquence de séchage d'un mélange industriel de tensioactifs.

La figure 5.32 montre un exemple de séquence de séchage d'une goutte d'un mélange industriel de tensioactifs dilué. Plusieurs informations intéressantes découlent de cette expérience : au début du séchage, la solution est homogène puis une démixtion apparaît au sein de la goutte (indiquée par la flèche blanche sur la figure). Puis, une partie du mélange « sort » de la goutte et forme un dépôt visqueux autour de la goutte. Enfin, à la fin du séchage, le sel présent dans cette solution commerciale cristallise. À partir de cette séquence, une étude au spectromètre Raman peut être envisagée afin d'identifier par exemple le ou les composants qui sont « sortis » de la goutte.

Stockage et évaporation de gouttes dans un dispositif microfluidique

Une autre piste de ce travail est de former une série de gouttes, de les stocker dans une puce microfluidique et d'observer leur évaporation à travers une membrane de PDMS. L'étude de l'évaporation d'une multitude de gouttes stockées dans une puce microfluidique permettrait de caractériser le diagramme d'état de différentes espèces. Nous avons réalisé quelques travaux préliminaires dans cette voie, pour le cas particulier du binaire eau/P104.

Le motif utilisé est un serpentín dans lequel nous formons des gouttes de solution aqueuse dans une phase continue d'huile silicone. Les gouttes sont stoppées dans le dispositif en bouchant l'entrée et la sortie. La puce, comprenant une membrane, permet au solvant des gouttes, l'eau, de s'évaporer.

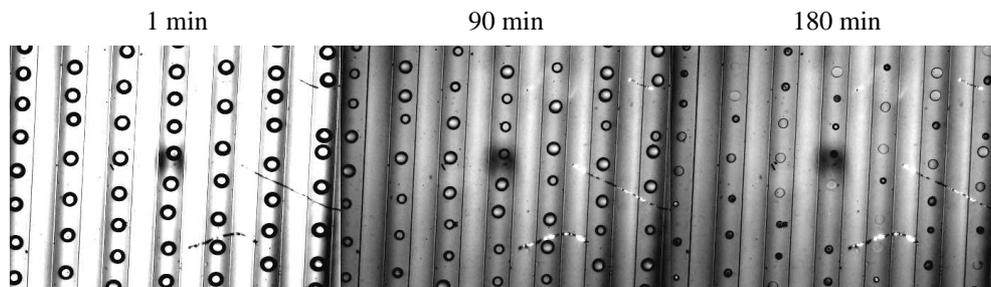


FIGURE 5.33 – Séquence d'image de l'évaporation de gouttes d'eau/P104 stockées dans une puce microfluidique.

La figure 5.33 présente l'évaporation d'une série de gouttes de solution eau/P104. Entre l'instant initial et $t = 90$ min, les gouttes s'évaporent, dans chacune des gouttes la solution est isotrope. Puis à $t = 180$ min, une série d'évènements est visible : les textures de certaines gouttes sont différentes des gouttes isotropes. Quelques gouttes ont « disparu » ce qui signifie que l'indice de réfraction de la solution est égal à l'indice de réfraction de l'huile silicone comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, puis certaines présentent subitement une forte biréfringence.

Enfin, un gradient de température pourrait être créé avec un module peltier. Cela permettrait d'étudier le diagramme de phase de solution en concentration et en température [53] ou encore de fabriquer des matériaux mésoporeux de taille contrôlée en silanisant les gouttes de solutions tensioactives concentrées. Cette perspective prometteuse demande encore de nombreux développements. En effet, le stockage des gouttes n'est pas une chose aisée du fait des pressions capillaires et hydrostatiques, les gouttes sont rarement stabilisées.

Étude de l'orientation et de la compressibilité des mésophases dans un microévaporateur

Concernant le microévaporateur, nous avons évoqué dans le chapitre 5 grâce aux analyses en spectroscopie Raman et aux résultats préliminaires en SAXS que l'orientation des phases et leur compressibilité pouvait être étudié grâce à cet outil. Pour cela, une expérience intéressante pourrait être menée en établissant un gradient de concentration dans un microévaporateur. Tout d'abord, la position des phases dans le canal est repérée et la concentration en spectroscopie Raman est mesurée sur toute la zone d'évaporation. Puis, l'évaporation est stoppée en inondant par exemple la membrane avec de l'eau. Le gradient alors formé, relaxe. Enfin, en « relançant » l'évaporation, le gradient se rétablit. C'est alors que les champs de concentration sont mesurés et la position des phases repérée. Si la position des phases est différente, cela donne des informations sur la compressibilité des phases. Cette expérience permettrait également de voir si le changement de pente observé en spectroscopie Raman pour la phase hexagonale disparaît. La même expérience couplée avec une analyse SAXS nous permettrait en plus d'avoir une idée sur l'organisation et l'orientation des phases.

Diagramme de phase quantitatif en microévaporateur en s'affranchissant de la méthode des abaques

La dernière piste envisagée est celle d'utiliser le microévaporateur pour construire des diagrammes de phase en s'affranchissant de la méthode des abaques (c'est-à-dire la construction d'une librairie de spectres comme présenté dans la chapitre 4. En effet, lorsque des solutés à très haute valeur ajoutée ou dont très peu de quantité est disponible (polymères avec des brins d'ADN greffés comme ceux que j'ai pu tester dans le cadre d'une ANR), la méthode des abaques en spectroscopie Raman ne peut être utilisée. Comme nous ne pouvons pas formuler une dizaine de solutions, l'analyse quantitative de ce type de solution doit être menée autrement. Plusieurs idées ont été envisagées comme l'introduction d'un traceur fluorescent qui permet de marquer les micelles. La mesure de l'intensité lumineuse dans le canal peut alors être utilisée pour déterminer la concentration.

Bibliographie

- [1] J. B. Madeline, M. Meireles, J. Persello, C. Martin, R. Botet, R. Schweins, and B. Cabane. From colloidal dispersions to colloidal pastes through solid-liquid separation processes. *Pure Appl. Chem.*, 77 :1369, 2005.
- [2] P. Podsiadlo, G. V. Krylova, A. Demortière, and E. V. Shevchenko. Multicomponent periodic nanoparticle superlattices. *J. Nanopart. Res.*, 13 :15, 2011.
- [3] C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan. Evaporation-induced self-assembly : Nanostructures made easy. *Adv. Mater.*, 11 :579, 1999.
- [4] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359 :710, 1992.
- [5] Jr Szoka and D. Papahadjopoulos. Procedure for preparation of liposomes with large internal aqueous space and high capture by reverse-phase evaporation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 75 :4194, 1978.
- [6] P. B. O'Donnell and J. W. McGinity. Preparation of microspheres by the solvent evaporation technique. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 28 :25, 1997.
- [7] A. V. Kabanov, E. V. Batrakova, and V. Y. Alakhov. Pluronic - block copolymers as novel polymer therapeutics for drug and gene delivery. *J. Control. Release*, 82 :189, 2002.
- [8] T. H. Young, Y. H. Huang, and L. Y. Chen. Effect of solvent evaporation on the formation of asymmetric and symmetric membranes with crystallizable EVAL polymer. *J. Membr. Sci.*, 164 :111, 2000.
- [9] Z. Gu and P. Alexandridis. Drying of films formed by ordered poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymer gels. *Langmuir*, 21 :1806, 2005.
- [10] P. Alexandridis, S. Z. Munshi, and Z. Gu. Evaporation of water from structured surfactant solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 :580, 2011.
- [11] S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell. Highly oriented and ordered arrays from block copolymers via solvent evaporation. *Adv. Mater.*, 16 :226, 2004.
- [12] M. Kimura, M. J. Misner, T. Xu, S. H. Kim, and T. P. Russell. Long-range ordering of diblock copolymers induced by droplet pinning. *Langmuir*, 19 :9910, 2003.

- [13] J. Hahn and S. J. Sibener. Cylinder alignment in annular structures of microphase-separated polystyrene-b-poly(methyl methacrylate). *Langmuir*, 16 :4766, 2000.
- [14] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827, 1997.
- [15] V. Dugas, J. Broutin, and E. Souteyrand. Droplet evaporation study applied to DNA chip manufacturing. *Langmuir*, 21 :9130, 2005.
- [16] A. M. Cazabat and G. Guéna. Evaporation of macroscopic sessile droplets. *Soft Matter*, 6 :2591, 2010.
- [17] C. Monteux, A. Tay, Y. Elmaallem, T. Narita, and F. Lequeux. Drying and advancing droplets of polymer solutions. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 166 :33–37, 2009.
- [18] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the microfluidic flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21 :3963, 2005.
- [19] R. Zheng. A study of the evaporative deposition process : Pipes and truncated transport dynamics. *Eur. Phys. J. E*, 29 :205–218, 2009.
- [20] B. Widom. Line tension and the shape of a sessile drop. *J. Phys. Chem.*, 99 :2803, 1995.
- [21] E. Rio, A. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat. Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying. *Langmuir*, 22 :3186, 2006.
- [22] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E*, 62 :756, 2000.
- [23] G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. P. Kavehpour, F. Lequeux, and L. Limat. Evaporation of a sessile droplet : Inside the coffee stain. *J. Colloid Interface Sci.*, 370 :155, 2012.
- [24] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, and A. G. Yodh. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature*, 476 :308–311, 2011.
- [25] H. Hu and R. G. Larson. Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*, 21 :397, 2005.
- [26] O. Touazi, E. Chénier, F. Doumenc, and B. Guerrier. Simulation of transient rayleigh-bénard-marangoni convection induced by evaporation. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 53 :656, 2010.
- [27] H. Hu and R. G. Larson. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *J. Phys. Chem. B*, 110 :7090, 2006.
- [28] E. Xu, J. Luo, and D. Guo. Criterion for reversal of thermal marangoni flow in drying drops. *Langmuir*, 26 :1918, 2010.
- [29] T. Okubo, K. Kimura, and A. Tsuchida. Drying dissipative patterns of colloidal crystals of silica spheres on a cover glass at the regulated temperature and humidity. *Colloid. Polym. Sci.*, 286 :621, 2008.

- [30] C. Monteux and F. Lequeux. Packing and sorting colloids at the contact line of a drying drop. *Langmuir*, 27 :2917, 2011.
- [31] A. G. Marin, H. Gelderblom, D. Lohse, and J. H. Snoeijer. Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :085502, 2011.
- [32] J. Yu, L. Gao, Q. Yan, D. Shen, and C. C. Wong. In-situ microscope observation of the growth of 2d colloidal crystals in a sessile drop. *J. Cryst. Growth*, 318 :1129–1133, 2011.
- [33] K. A. Baldwin, M. Granjard, D. I. Willmer, K. Sefiane, and D. J. Fairhurst. Drying and deposition of poly(ethylene oxide) droplets determined by pécelet number. *Soft Matter*, 7 :7819, 2011.
- [34] X. Ma, Y. Xia, E. Q. Chen, Y. G. Mi, X. R. Wang, and A. C. Shi. Crust effect on multiscale pattern formations in drying micelle solution drops on solid substrates. *Langmuir*, 20 :9520, 2004.
- [35] Z. Lin. Controlled evaporative assembly of polymers from confined solutions. *J. Polym. Sci., Part B*, 48 :2552, 2010.
- [36] S. S. Rao and C. O. Bennett. Velocity profile in the stefan diffusion tube. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6 :477, 1967.
- [37] S. Whitaker. Velocity profile in the stefan diffusion tube. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6 :476, 1967.
- [38] M. Abkarian, J. Nunes, and H. A. Stone. Colloidal crystallization and banding in a cylindrical geometry. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :5978, 2004.
- [39] F. Chauvet, P. Duru, S. Geoffroy, and M. Prat. Three periods of drying of a single square capillary tube. *Phys. Rev. Lett.*, 103, 2009.
- [40] F. Chauvet, P. Duru, and M. Prat. Depinning of evaporating liquid films in square capillary tubes : Influence of corners' roundedness. *Phys. Fluids*, 22, 2010.
- [41] M. Ishii, H. Nakamura, H. Nakano, A. Tsukigase, and M. Harada. Large-domain colloidal crystal films fabricated using a fluidic cell. *Langmuir*, 21 :5367, 2005.
- [42] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.*, 11 :2132, 1999.
- [43] B. Gates, D. Qin, and Y. Xia. Assembly of nanoparticles into opaline structures over large areas. *Adv. Mater.*, 11 :466, 1999.
- [44] L. Goehring, W. J. Clegg, and A. F. Routh. Solidification and ordering during directional drying of a colloidal dispersion. *Langmuir*, 26 :9269, 2010.
- [45] F. Clément and J. Leng. Evaporation of liquids and solutions in confined geometry. *Langmuir*, 20 :6538, 2004.
- [46] L. Pauchard, M. Mermet-Guyennet, and F. Giorgiutti-Dauphiné. Invagination process induced by 2d desiccation of colloidal solutions. *Chem. Eng. Process.*, 50 :483, 2011.

- [47] J. Leng. Drying of a colloidal suspension in confined geometry. *Phys. Rev. E*, 82 :021405, 2010.
- [48] C. L. Hansen, M. O. A. Sommer, and S. R. Quake. Systematic investigation of protein phase behavior with a microfluidic formulator. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 101 :14431, 2004.
- [49] J. W. Hong and S. R. Quake. Integrated nanoliter systems. *Nat. Biotechnol.*, 21 :1179, 2003.
- [50] A. Merlin, J.-B. Salmon, and J. Leng. Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals. *Soft Matter*, 8 :3526, 2012.
- [51] C. H. J. Schmitz, A. C. Rowat, S. Koster, and D. A. Weitz. Dropspots : a picoliter array in a microfluidic device. *Lab Chip*, 9 :44, 2009.
- [52] J. U. Shim, G. Cristobal, D. R. Link, T. Thorsen, and S. Fraden. Using microfluidics to decouple nucleation and growth of protein crystals. *Cryst. Growth Des.*, 7 :2192–2194, 2007.
- [53] P. Laval, N. Lisai, J.-B. Salmon, and M. Joanicot. A microfluidic device based on droplet storage for screening solubility diagrams. *Lab Chip*, 7 :829, 2007.
- [54] J. Leng, B. Lonetti, P. Tabeling, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microevaporators for kinetic exploration of phase diagrams. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 2006.
- [55] J. Leng, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microfluidic exploration of the phase diagram of a surfactant/water binary system. *Langmuir*, 23 :2315, 2007.
- [56] P. Moreau, J. Dehmoune, J.-B. Salmon, and J. Leng. Microevaporators with accumulators for the screening of phase diagrams of aqueous solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 95, 2009.
- [57] A. Merlin, J. Angly, L. Daubersies, C. Madeira, S. Schroder, J. Leng, and J.-B. Salmon. Time-resolved microfocused small-angle x-ray scattering investigation of the microfluidic concentration of charged nanoparticles. *Eur. Phys. J. E*, 34 :1, 2011.
- [58] B. Cabane and S. Hénon. *Liquides : Solutions, dispersions, Émulsions, gels*. Échelles (Paris). Belin, 2007.
- [59] F. P. Incropera, D. P. DeWitt, and T. L. Bergman. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer 5th Edition*. John Wiley and Sons, 2001.
- [60] E. L. Cussler. *Diffusion : Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 1997.
- [61] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley International edition. J. Wiley, 2007.
- [62] J. C. Slattery. *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge University Press, Cambridge Series in Chemical Engineering, 1999.
- [63] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2007.

- [64] T. R. Marrero and E. A. Mason. Correlation and prediction of gaseous diffusion-coefficients. *AIChE J.*, 19 :498, 1973.
- [65] B. Selva. Travaux de simulations par éléments finis menés par Bertrand Selva. discussion privée, 2012.
- [66] P. Arnaud, F. Rouquérol, and G. Chambaud. *Chimie physique : exercices résolus*. Sciences Sup. Dunod, 2002.
- [67] D. D. Joseph, A. Huang, and H. Hu. Non-solenoidal velocity effects and Korteweg stresses in simple mixtures of incompressible liquids. *Physica D*, 97 :104, 1996.
- [68] L. Daubersies and J-B. Salmon. Evaporation of solutions and colloidal dispersions in confined droplets. *Phys. Rev. E*, 84, 2011.
- [69] M. L. Sheely. Glycerol viscosity tables. *Ind. Eng. Chem.*, 24 :1060, 1932.
- [70] G. D'Errico, O. Ortona, F. Capuano, and V. Vitagliano. Diffusion coefficients for the binary system glycerol and water at 25°C, a velocity correlation study. *J. Chem. Eng. Data*, 49 :1665, 2004.
- [71] G. Ternström, A. Sjöstrand, G. Aly, and Å. Jernqvist. Mutual diffusion coefficients of water + ethylene glycol and water + glycerol mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 41 :876, 1996.
- [72] N. Rashidnia and R. Balasubramaniam. Measurement of the mass diffusivity of miscible liquids as a function of concentration using a common path shearing interferometer. *Exp. Fluids*, 36 :619, 2004.
- [73] A. N. Kirgintsev and A. V. Luk'yanov. Water vapor pressure in a water-glycerin system at 25°C. *Russ. Chem. Bull.*, 11 :1393, 1963.
- [74] L. Ninni, M. S. Camargo, and A. J. A. Meirelles. Water activity in polyol systems. *J. Chem. Eng. Data*, 45 :654, 2000.
- [75] C. Marcolli and T. Peter. Water activity in polyol water systems : New unific parameterization. *Atmos. Chem. Phys.*, 5 :1545, 2005.
- [76] O. Glatter, G. Scherf, K. Schillén, and W. Brown. Characterization of a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) triblock copolymer (EO27-PO39-EO27) in aqueous solution. *Macromolecules*, 27 :6046–6054, 1994.
- [77] I. R. Schmolka. A review of block polymer surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54 :110, 1977.
- [78] R. L. Henry and I. R. Schmolka. Burn wound coverings and the use of poloxamer preparations. *Crit. Rev. Biocompat.*, 5 :207, 1989.
- [79] I. R. Schmolka. A comparison of block copolymer surfactant gels. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 68 :206, 1991.
- [80] I. R. Schmolka. Physical basis for poloxamer interactions. *Ann. New York Acad. Sci.*, 720 :92–97, 1994.

- [81] P. Alexandridis, T. Nivaggioli, and T. A. Hatton. Temperature effects on structural properties of pluronic P104 and F108 PEO-PPO-PEO block copolymer solutions. *Langmuir*, 11 :1468, 1995.
- [82] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht. Phase-diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous-solutions. *Macromolecules*, 27 :4145–4159, 1994.
- [83] P. Alexandridis, T. Nivaggioli, and T. A. Hatton. Erratum : Temperature effects on structural properties of pluronic P104 and F108 PEO-PPO-PEO block copolymer solutions. *Langmuir*, 11 :2847, 1995.
- [84] P. Alexandridis and T. A. Hatton. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block-copolymer surfactants in aqueous-solutions and at interfaces - thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids Surf., A*, 96 :1, 1995.
- [85] B. Svensson, P. Alexandridis, and U. Olsson. Self-assembly of a poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) block copolymer (pluronic P104, (EO)27(PO)61(EO)27) in the presence of water and xylene. *J. Phys. Chem. B*, 102 :7541, 1998.
- [86] P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, and T. A. Hatton. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions : Thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules*, 27 :2414–2425, 1994.
- [87] T. Nivaggioli, B. Tsao, P. Alexandridis, and T. A. Hatton. Microviscosity in pluronic and tetronic poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymer micelles. *Langmuir*, 11 :119–126, 1995.
- [88] L. Pauchard and C. Allain. Stable and unstable surface evolution during the drying of a polymer solution drop. *Phys. Rev. E*, 68 :528011, 2003.
- [89] G. Toussaint, H. Bodiguel, F. Doumenc, B. Guerrier, and C. Allain. Experimental characterization of buoyancy- and surface tension-driven convection during the drying of a polymer solution. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 51 :4228, 2008.
- [90] H. Bodiguel and J. Leng. Imaging the drying of a colloidal suspension. *Soft Matter*, 6 :5451, 2010.
- [91] D. Axelrod, D. E. Koppel, and J. Schlessinger. Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics. *Biophys. J.*, 16 :1055, 1976.
- [92] F. Lanni and B. R. Ware. Modulation detection of fluorescence photobleaching recovery. *Rev. Sci. Instrum.*, 53 :905, 1982.
- [93] J. White and E. Stelzer. Photobleaching GFP reveals protein dynamics inside live cells. *Trends Cell Biol.*, 9, 1999.
- [94] Y. Jaluria. *Natural convection : heat and mass transfer*. Pergamon Press, 1980.
- [95] B. Selva, L. Daubersies, and J.-B. Salmon. Solutal convection in confined geometries : Enhancement of colloidal transport. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :198303, 2012.

- [96] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :977, 2005.
- [97] P. Oswald and M. S. Jean. *Rhéophysique : Ou comment coule la matière*. Belin, Echelles (Paris), 2005.
- [98] E. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, Savoirs actuel, 2001.
- [99] R. A. Yotter, L. A. Lee, and D. M. Wilson. Sensor technologies for monitoring metabolic activity in single cells – Part I : Optical methods. *IEEE Sens. J.*, 4 :395, 2004.
- [100] R. A. Yotter and D. M. Wilson. Sensor technologies for monitoring metabolic activity in single cells – Part II : Nonoptical methods and applications. *IEEE Sens. J.*, 4 :412, 2004.
- [101] H. Lu, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen. Photochemical reactions and on-line UV detection in microfabricated reactors. *Lab Chip*, 1 :22, 2001.
- [102] C. Hany, H. Lebrun, C. Pradere, J. Toutain, and J. C. Batsale. Thermal analysis of chemical reaction with a continuous microfluidic calorimeter. *Chem. Eng. J.*, 160 :814, 2010.
- [103] T. Park, M. Lee, J. Choo, Y. S. Kim, E. K. Lee, D. J. Kim, and S. H. Lee. Analysis of passive mixing behavior in a poly(dimethylsiloxane) microfluidic channel using confocal fluorescence and Raman microscopy. *Appl. Spectrosc.*, 58 :1172, 2004.
- [104] S. E. Barnes, Z. T. Cygan, J. K. Yates, K. L. Beers, and E. J. Amis. Raman spectroscopic monitoring of droplet polymerization in a microfluidic device. *Analyst*, 131 :1027, 2006.
- [105] F. Sarrazin, J.-B. Salmon, D. Talaga, and L. Servant. Chemical reaction imaging within microfluidic devices using confocal Raman spectroscopy : The case of water and deuterium oxide as a model system. *Anal. Chem.*, 80 :1689, 2008.
- [106] J.-B. Salmon, A. Ajdari, P. Tabeling, L. Servant, D. Talaga, and M. Joanicot. In situ Raman imaging of interdiffusion in a microchannel. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :094106, 2005.
- [107] J. Dambrine, B. Geraud, and J.-B. Salmon. Interdiffusion of liquids of different viscosities in a microchannel. *New J. Phys.*, 11, 2009.
- [108] Z. Gu and P. Alexandridis. Osmotic stress measurements of intermolecular forces in ordered assemblies formed by solvated block copolymers. *Macromolecules*, 37 :912, 2004.
- [109] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. Cornell University Press, 1953.
- [110] F. Doumenc, B. Guerrier, and C. Allain. Mutual diffusion coefficient and vapor-liquid equilibrium data for the system polyisobutylene + toluene. *J. Chem. Eng. Data*, 50 :983, 2005.

- [111] J. Price and R. A. Cairncross. Optimization of single-zone drying of polymer solution coatings using mathematical modeling. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78 :149, 2000.
- [112] J. Lebowitz, M. S. Lewis, and P. Schuck. Modern analytical ultracentrifugation in protein science : A tutorial review. *Protein Sci.*, 11 :2067, 2002.
- [113] S. S. L. Peppin, J. A. W. Elliot, and M. G. Worster. Pressure and relative motion in colloidal suspensions. *Phys. Fluids*, 17 :1, 2005.
- [114] D. R. Paul. Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis. *J. Membrane Sci.*, 241 :371, 2004.
- [115] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan. Permeation-induced flows : Consequences for silicone-based microfluidics. *Europhys. Lett.*, 68 :412, 2004.
- [116] R. Dangla, F. Gallaire, and C. N. Baroud. Microchannel deformations due to solvent-induced pdms swelling. *Lab Chip*, 10 :2972, 2010.
- [117] G. C. Randall and P. S. Doyle. Permeation-driven flow in poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 102 :10813, 2005.
- [118] J. M. Watson and M. G. Baron. The behaviour of water in poly(dimethylsiloxane). *J. Membrane Sci.*, 110 :47, 1996.
- [119] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.*, 70 :4974, 1998.
- [120] A. Merlin. *Cinétiques de concentration de suspensions colloïdales par évaporation microfluidique : de la solution diluée aux cristaux colloïdaux*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010.
- [121] M. Schindler and A. Ajdari. Modeling phase behavior for quantifying micro-pervaporation experiments. *Eur. Phys. J. E.*, 28 :27, 2009.
- [122] J. C. Crocker and D. G. Grier. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *J. Colloid Interface Sci.*, 179 :298, 1996.