THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Energétique et transferts

Présentée et soutenue par :

M. FLORIAN CORNE

le mardi 10 septembre 2019

Titre :

Microfluidique et cinétique de transfert de matière: application à un procédé d'extraction liquide-liquide réactive d'actinide

---

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

Directeur(s) de Thèse :

M. LAURENT PRAT

MME NATHALIE RAIMONDI

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE CASTEL, UNIVERSITÉ LORRAINE

Mme VIOLAINE ATHES, AGROPARISTECH

Membre(s) du jury :

M. JEAN-PIERRE SIMONIN, CNRS PARIS, Président

M. ALASTAIR MAGNALDO, CEA MARCOULE, Membre

M. FLAVIE SARRAZIN, SOLVAY PESSAC, Invité

M. LAURENT PRAT, TOULOUSE INP, Membre

Mme ANNE LELIAS, CEA MARCOULE, Invité

Mme NATHALIE RAIMONDI, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

REMERCIEMENTS

Bonjour (ou bonsoir) et bienvenue dans mes remerciements ! Une des premières pages de ce manuscrit que vous allez lire, simplement car vous avez tapé mon nom sur internet et que vous êtes curieux, ou bien, vous êtes vraiment intéressé par la microfluidique et la cinétique de transfert (…mais pas de cachotterie entre nous… je vous ai démasqué !).

Commençons…

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres de mon jury : Violaine ATHÈS-DUTOUR, Nathalie DI MICELI-RAIMONDI, Anne LÉLIAS, Christophe CASTEL, Jean-Pierre SIMONIN, Laurent PRAT et Alastair MAGNALDO. Merci d'avoir accepté de relire ce travail de thèse et pour les discussions fortement intéressantes le jour de la soutenance.

Je ne peux que mentionner mes directeurs de thèse, Nathalie et Laurent, ainsi que mes encadrants, Anne et Alastair, sans qui ces travaux de thèse n'auraient été ce qu'ils sont. J'ai énormément appris à vos côtés, vous avez su me guider tout en me laissant une autonomie digne de ce nom. Encore merci…

Je ne crois pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation…

Une thèse c'est, bien entendu, un travail personnel mais au cours de trois ans vous rencontrez tant de personnes, dont certaines resterons gravées dans votre mémoire, que cela devient vite un sujet collectif. Non pas car ils ont travaillé à votre place mais parce qu'ils ont éclairé (parfois éteint) votre lanterne, échangé quelques mots autour d'une boisson, ou tout simplement aidé lorsqu'il le fallait.

Je souhaite particulièrement mentionner le temps, extrêmement bon, passé au Laboratoire de Conception des Procédés d'Extraction et l'ensemble de ses membres bienveillants. La majeure partie de mes recherches se sont déroulées entre le bâtiment 181 (le bureau, etc.) et l'installation G1 (les expériences) mais ce n'est pas pour autant que vais oublier les personnes fortement sympathiques des laboratoires L16 et L28 de l'installation ATALANTE.
Comme mentionné précédemment, G1 fut le fief expérimental de mes années de thèse et notamment le laboratoire CA (#lacave)… Ah… ! Entre les [redacted] et le [redacted] ainsi que les expérimentations auditives… Que de souvenirs ! Bref.

Pour terminer ce paragraphe, je veux mentionner la très bonne ambiance au bâtiment 181 entre le LCPE et LILA (seconde sphère ?). Merci pour les nombreuses discussions au palier du bureau 15 ! (P.S : Dominique, tu peux prendre ma chaise).

Néanmoins, certaines personnes doivent être citées individuellement : Isabelle D., Eugen A, Cécile M., Christian S., Giles B., Franck V., Pauline M-L., Philippe M., Fabrice C., Laurent G., Florence C., Patricia D., Hervé R., Laurent S., Tojo R., Xavier H., Jean D., Binh D., Marielle C., Stéphane G., Marie-Christine C. et Manuel M.. Merci pour votre aide et les petits moments de joie.

Damien, Aléxiane, Valentin, Ella, Audrey, que la force soit avec vous !
Amandine, le train est en gare ! Je garde en mémoire nos réunions sur Toulouse et les chocolats !
And the icing on the cake, Clémence. Merci ! Que ce soit pour P. MB, le parpaing, ou encore les bons et « mauvais » moments au bureau. Nous avons bien rigolé !

Bien entendu, un grand merci à l'ensemble de mes amis sur Marseille et ma famille pour m'avoir poussé à toujours aller plus loin, toujours haut, toujours plus fort ! (C'est peut-être Fort Boyard ça…).

Et on démarre une autre histoire…

RESUME

Le présent manuscrit fait état d'une technique microfluidique innovante d'étude du transfert de matière appliqué au système uranium(VI)-HNO_3 / TBP-TPH, pour le recyclage du combustible usé. Ce système chimique a grandement été étudié pour la détermination des cinétiques de transfert d'uranium(VI). Toutefois, seule la cinétique globale incluant les phénomènes d'advection-diffusion et de réaction chimique a été établie. La composante chimique a souvent été approchée mais la forte contribution des résistances diffusionnelles, lors de l'extraction dans les outils de détermination utilisés, ne permet pas de correctement la déterminer. Grâce à la miniaturisation inhérente au dispositif microfluidique développé lors de cette étude et à la mise en œuvre des phases à grande vitesse, la contribution de ces résistances est réduite voire négligée et la cinétique chimique est supposée atteignable.

Les études préliminaires réalisées en microscopie confocale ont confirmé la stabilité de l'interface liquide-liquide dans la profondeur du micro-canal et le long de l'écoulement, malgré les fortes vitesses. Nos expériences ont montré que même avec des temps de séjour compris entre 8 ms et 35 ms, l'extraction d'uranium(VI) intervient de façon quantifiable. Cela a mis en évidence une très forte homogénéisation en phases en fonction des concentrations initiales d'uranium(VI). De plus, nos études en régime chimique confirment une réaction d'extraction du premier ordre envers l'uranium(VI).

Ces observations semblent être confirmées par les modélisations en 2D sous COMSOL et Scilab, car elles permettent la correspondance avec les données expérimentales qu'en admettant la présence de l'effet Marangoni massique. Dans le cas de l'extraction d'une solution d'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$, la prise en compte de cet effet a conduit à déterminer que les vitesses radiales des phases sont suffisamment élevées, 0,2 $m.s^{-1}$. Ainsi, nous avons considéré pour cette expérience que les concentrations d'uranium(VI) en sortie de microsystème sont équivalentes aux concentrations interfaciales. En tenant compte de ces données, la constante cinétique chimique du système uranium(VI)-HNO_3 3 M / TBP-TPH a pu être estimée vers $3{,}2 \times 10^{-4}$ $m.s^{-1}$.

TABLE DES MATIERES

Nomenclature 14

Introduction 18

1. Modélisation et acquisition de données pour l'extraction liquide-liquide réactive : état de l'art 20

1.1. Cinétique du transfert de matière : les bases 21

1.1.1. Les différents phénomènes 21

1.1.2. La cinétique de transfert de matière 22

1.1.3. Modélisation des transferts de matière non réactif 24

1.1.4. Réactions interfaciales et volumiques 27

1.1.5. Conclusions 29

1.2. Intérêt potentiels des microsystèmes pour améliorer l'extraction 30

1.2.1. La microfluidique à façon ou commerciale 31

1.2.2. Caractérisation de l'extraction en microfluidique, quelques outils simples 32

1.2.3. Intensification du transfert de matière 33

1.2.4. Influence de la géométrie 35

1.2.5. Les « instabilités » hydrodynamiques 38

1.2.6. L'extraction à contre-courant 39

1.2.7. Conclusions 39

1.3. L'hydrodynamique des études de cinétique en microfluidique 40

1.3.1. Les écoulements en micro-canal 40

1.3.2. Pertes de charge en écoulement continu 44

1.3.3. Conclusion 50

1.4. Le transfert de matière en microsystème 50

1.4.1. Détermination des constantes de transfert en microsystème 51

1.4.2. Conclusions 57

1.5. Analyses en ligne miniaturisées 58

1.6. La modélisation numérique des réactions d'extraction 60

1.7. Conclusions 63

2. Écoulements stratifiés à hautes vitesses : approche numérique et développement du banc expérimental 64

2.1. Système chimique pour les études de cinétiques 65

2.1.1. Coefficients de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) et de l'acide nitrique ... 65
2.1.2. Constantes cinétiques de l'uranium(VI) et de l'acide nitrique ... 67
2.1.3. Coefficients de distribution de l'uranium(VI), de l'acide nitrique et du TBP ... 71
2.2. Approche numérique ... 72
2.2.1. Transfert de matière en écoulements co-courant parallèles ... 72
2.2.2. Développement mathématique ... 73
2.2.3. Justification du dispositif microfluidique à hautes vitesses de phases ... 78
2.2.4. Conclusion ... 79
2.3. Développement du banc expérimental ... 80
2.3.1. Puces microfluidiques ... 80
2.3.2. Pompe à pression et mesure des débits ... 81
2.3.3. Accessoires et visualisation du réacteur d'extraction ... 82
2.4. Conclusions ... 83

3. Présentation et validation du protocole expérimental ... 84
3.1. Processus d'acquisition des données cinétiques ... 84
3.2. Caractéristiques des phases ... 86
3.2.1. Réalisation d'une expérience d'extraction à haute vitesse de phase ... 87
3.3. Stabilité de l'interface liquide-liquide dans le micro-canal – Étude en microscopie confocale ... 89
3.4. Qu'en est-il de la pression de compensation ? ... 93
3.4.1. Étude à 50 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) ... 96
3.4.2. Étude de sensibilité à concentration variable d'uranium(VI), 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ ... 98
3.4.3. Détermination expérimentale de l'épaisseur des films de diffusion ... 100
3.5. Conclusions ... 105

4. Expériences d'extraction liquide-liquide à hautes vitesses de phases ... 106
4.1. Extraction d'une solution d'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$ à HNO_3 3 M ... 106
4.1.1. Identification de la constante cinétique globale ... 107
4.1.2. Simulation du phénomène ... 109
4.1.3. Conclusions ... 119
4.2. Extraction d'une solution d'uranium(VI) à 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) à 3 M HNO_3 ... 119
4.2.1. Identification des constantes cinétiques globales d'extraction ... 119

4.2.2. Simulation du phénomène 121
4.2.3. Conclusions 122
4.3. Ordres partiels de la réaction d'extraction de l'U(VI) par le TBP 122
4.3.1. Les ordres partiels dans la littérature 123
4.3.2. Ordre partiel par rapport à l'uranium(VI) 124
4.3.3. Ordre partiel par rapport à l'acide nitrique 125
4.3.4. Ordre partiel par rapport au TBP 126
4.3.5. Comparaison des ordres partiels calculés avec la littérature 127
4.4. Conclusions 129

5. Perspectives d'etudes pour la compréhension de l'accélération du transfert 130
5.1. Les phénomènes possibles dans le microsystème d'étude 130
5.1.1. Facteur d'accélération réactionnelle-Rappel 130
5.1.2. Effets Marangoni [38-39, 131] 132
5.2. Quel est le phénomène présent ? 133
5.2.1. Réaction en phase organique, hypothèse H4 133
5.2.2. Effet Marangoni massique 135
5.2.3. Conclusions 140
5.3. Cinétiques globales ou cinétique(s) chimique(s) ? 140

Conclusions & Perspectives 144

Annexes 148
A.1. Montage expérimental 148
A.2. Incertitudes de mesures 149

Références 154

NOMENCLATURE

LETTRES LATINES

$\mathbf{a}$	Aire interfaciale spécifique d'échange (m^{-1})
$\mathbf{Bo}$	Nombre de Bond
$\mathbf{C}$	Concentration molaire ($mol.L^{-1}$)
$\mathbf{C}$	Nombre de Poiseuille (Éq. 28)
$\mathbf{Ca}$	Nombre Capillaire
$\mathbf{D}$	Coefficient de diffusion molaire ($m^2.s^{-1}$)
$\mathbf{D_c}$	Coefficient de distribution
$\mathbf{d_g}$	Diamètre d'une goutte (m)
$\mathbf{d_{hc}}$	Diamètre hydraulique du micro-canal (m)
$\mathbf{d_t}$	Pas de temps (s)
$\mathbf{d_x}$	Pas de longueur (m)
$\mathbf{d_y}$	Pas de largeur (m)
$\mathbf{d_z}$	Pas de hauteur (m)
f	Coefficient de perte de charge linéaire
$\mathbf{g}$	Accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)
$\mathbf{Ha}$	Nombre de Hatta
$\mathbf{h_c}$	Hauteur du micro-canal (m)
$\mathbf{J, N}$	Densité de flux de matière ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
$\mathbf{K}$	Constante cinétique globale ($m.s^{-1}$)
$\mathbf{k}$	Coefficient de transfert de matière individuel ($m.s^{-1}$)
$\mathbf{k_e}$	Constante cinétique chimique ($m.s^{-1}$)
$\mathbf{k_L a}$	Coefficient de transfert de matière volumique (s^{-1})
$\mathbf{L}$	Longueur caractéristique du système (m)
$\mathbf{L_c}$	Longueur du micro-canal (m)
$\mathbf{l_c}$	Largeur du micro-canal (m)
$\vec{\mathbf{n}}$	Vecteur normal
$\mathbf{P_e}$	Pression d'entrée (Pa)
$\mathbf{P_c}$	Pression de compensation (Pa)
$\mathbf{Pe}$	Nombre de Peclet
$\mathbf{Q}$	Débit volumique ($m^3.s^{-1}$)
$\mathbf{r}$	Densité de flux de la réaction chimique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
$\mathbf{Re}$	Nombre de Reynolds
$\mathbf{R_{hyd}}$	Résistance hydraulique ($Pa.s.m^{-3}$)

$\mathbf{R_i}$	Terme de réaction chimique
$\mathbf{s}$	Vitesse du renouvellement de l'interface ($m.s^{-1}$)
$\mathbf{S, A}$	Surface (m^2)
$\mathbf{t}$	Temps (s)
$\mathbf{t_{diffusion}}$	Temps de diffusion (s)
$\mathbf{t_{exp}}$	Temps d'exposition (s)
$\vec{\mathbf{u}}$	Vecteur vitesse ($m.s^{-1}$)
$\mathbf{u}$	Vitesse ($m.s^{-1}$)
$\mathbf{V}$	Volume (m^3)
$\mathbf{We}$	Nombre de Weber

LETTRES GRECQUES

α_c	Rapport d'aspect du micro-canal
$\Delta\rho$	Différence de masse volumique ($kg.m^{-3}$)
ΔP	Différence de pression en amont et aval du micro-canal (Pa)
Δ	Fonction mathématique gradient
∇	Fonction mathématique laplacien
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
ν	Viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$)
δ	Epaisseur du film fin liquide (m)
γ	Tension interfaciale ($N.m^{-1}$)
ρ	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
τ	Temps de séjour (s)
τ_c	Temps caractéristique de la cinétique chimique (s)
τ_p	Contrainte de cisaillement du fluide par rapport à une paroi du micro-canal (Pa)
τ_R	Temps réactionnel (s) (Éq. 37)
τ_s	Temps de séjour (s)

INDICES

aq,a	Aqueux
CL	Couche Limite
cond	Conduite
org,o	Organique
ini	Initiale

int, i	Interface
n	Série de solutions
s	Sortie
x	Coordonnée suivant la longueur
y	Coordonnée suivant la largeur
z	Coordonnée suivant la profondeur
0	Initial

SIGLES

CMPO	Octyl(phenyl)-*N*,*N*-diisobutylcarbamoylethylphosphine oxide
DIAMEX	DIAmide EXtraction
DMDBTDMA	*N*,*N*-diméthyl *N*,*N*-dibutyl tétradécyl malonamide
D2EHPA	Di(2-ethylexyl) acide phosphorique
FAC	Fonctionnement aqueux continu
FOC	Fonctionnement organique continu
HTTA	Thénoyl trifluoro acetone
NHD	Normal Hydrocarbon Diluent
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PUREX	Plutonium Uranium(VI)Refining by EXtraction
$\mathbf{Rdt_{ext}}$	Rendement d'extraction
RLC	Résistance (R), Inductance (L), Capacité (C)
SANEX	Séparation des Actinides par EXtraction
TALSPEAK	Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction for Aqueous Komplexes
TBP	TriButyl Phosphate
TPH	TétraPropylène Hydrogéné

INTRODUCTION

Le développement et l'exploitation d'un nouveau procédé industriel d'extraction liquide-liquide demande une connaissance approfondie des données hydrodynamiques, thermodynamiques et chimiques des différentes étapes qui le composent. Parmi ces paramètres se trouvent le transfert de matière qui peut dépendre des réactions chimiques et des transports physiques des espèces au sein des phases correspondant à l'advection[1] et à la diffusion moléculaire. Un procédé chimique peut donc être contrôlé cinétiquement suivant deux *scenarii* :

1- Les transports physiques en phase gouvernent le transfert de matière car la réaction chimique est beaucoup plus rapide que ces derniers. Le procédé est alors optimisé par une amélioration des mélanges en phases (physique et/ou thermodynamique) ;
2- Inversement, la réaction chimique est maintenant l'étape contrôlant le procédé. Toute agitation en phase est dorénavant inutile et le seul levier d'optimisation est un paramètre thermodynamique.

La connaissance des cinétiques du transfert de matière est donc essentielle au fonctionnement et optimisation d'un procédé. Leur implémentation dans un code de calcul couplant modélisation et expérimental favorise aussi bien, une diminution des coûts initiaux, qu'une meilleur gestion du procédé.

Ces cinétiques sont établies suivant différentes catégories. Globales, elles regroupent l'ensemble des transports physiques des espèces et les réactions chimiques. Individuelles et chimiques, elles correspondent respectivement à l'advection-diffusion propre à chaque phase et à la réaction chimique.

À l'échelle macroscopique, les dispositifs classiques (cellule membranaire rotative, cellule de Nitsch, goutte unique) permettent l'étude de l'ensemble de ces cinétiques qu'elles soient globales, individuelles et chimiques. Dans le cas de ces deux dernières, l'établissement des constantes cinétiques qui leur sont propres n'est pas aisée par ces méthodes classiques et leur détermination demande soit une connaissance très fine du système chimique mis en jeu, soit de poser de nombreuses hypothèses.

L'objectif du travail de cette thèse est alors de proposer et de développer une méthode d'acquisition de la constante cinétique de la réaction chimique, donnée nécessaire à l'établissement d'un procédé chimique. Étant de plus en plus utilisée pour l'étude des phénomènes de transfert, la microfluidique est envisagée comme une alternative aux techniques classiques car elle semble apporter une solution quant à l'analyse des phénomènes couplés grâce à la réduction des distances de diffusion moléculaire et à un comportement

[1] Ce terme correspond au transfert d'une quantité d'un élément donné (*e.g.* un élément chimique) par la vitesse d'un milieu. Il ne faut pas le confondre avec la convection, représentant les mouvements internes d'un fluide générés par un échange de chaleur entre deux entités.

hydrodynamique connu. Pour ce faire, nous allons travailler avec le système chimique uranium(VI)-HNO_3 / TBP-TPH largement décrit dans la littérature. Ce système est notamment utilisé dans le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction), pour le retraitement du combustible nucléaire usé. Le confinement du milieu réactionnel inhérent aux outils microfluidiques et les faibles quantités de produits requises pour l'acquisition de données permettent une manipulation de l'uranium(VI) plus sûre et moins onéreuse qu'à l'échelle macroscopique. Notre démarche scientifique a donc eu pour objectif de réduire au maximum la contribution du transfert de matière sur la cinétique globale de l'extraction liquide-liquide en faisant circuler des fluides très rapidement (proche du mètre par seconde) afin d'accéder à la mesure de la cinétique chimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente de façon plus détaillée le contexte de l'étude et les modèles disponibles dans la littérature pour représenter les transferts de matière. Un état de l'art concernant l'usage des microréacteurs pour l'acquisition de données thermodynamiques et cinétiques en systèmes diphasiques est présenté, permettant de mener une réflexion quant au choix des puces microfluidiques et aux conditions opératoires adaptées à l'acquisition de ces données cinétiques.

La méthodologie expérimentale basée sur des écoulements liquide-liquide stratifiés co-courant circulant à vitesses élevées et utilisée dans le cadre de ces travaux est ensuite présentée. Une résolution analytique simplifiée de l'équation de transport du soluté pour définir les paramètres opératoires est réalisée. Le pilote microfluidique développé permettant de mettre en œuvre une première étude d'extraction réactive d'uranium(VI) en solution nitrique par un solvant organique composé de TBP (TriButyl Phosphate) et de TPH (TétraPropylène Hydrogéné) est présenté.

La méthode de validation du protocole expérimental est détaillée dans le chapitre 3. Elle s'assure de l'obtention des données fiables de rendement d'extraction en sortie de puce en fonction des conditions opératoires étudiées.

Les expériences d'extraction réalisées sont ensuite décrites dans le chapitre 4 ainsi que l'analyse des résultats obtenus. Les constantes cinétiques globales, le modèle appliqué pour déterminer les cinétique(s) chimique(s) et les ordres partiels de réaction calculés à partir des résultats sont présentés et discutés.

Le dernier chapitre de ce manuscrit discute des phénomènes pouvant accélérer le transfert de matière dans les conditions expérimentales étudiées, la diffusion comme la réaction chimique ne semblant pas suffisantes pour expliquer les résultats obtenus.

1. MODELISATION ET ACQUISITION DE DONNEES POUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE REACTIVE : ETAT DE L'ART

L'extraction liquide-liquide réactive, ou extraction par solvant, est une technique séparative largement utilisée dans le domaine industriel. Elle met en jeu deux phases liquides immiscibles : une solution d'alimentation aqueuse contenant un ou des éléments d'intérêt (solutés) et un solvant organique afin d'extraire (préférentiellement ou non) ces solutés [1-5]. Cette technique est notamment utilisée dans les usines de La Hague, en France, afin de retraiter le combustible nucléaire usé suivant le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction), Figure 1. Ce combustible aqueux usé contient de l'uranium, du plutonium, des actinides mineurs ainsi que des produits de fission, dont les quantités varient suivant le type de combustible initial et le taux de combustion en sortie de réacteur. L'objectif est alors de séparer avec des rendements, supérieurs à 99 %, l'uranium(VI) et le plutonium(IV) des autres éléments afin de les réutiliser dans des nouveaux combustibles.

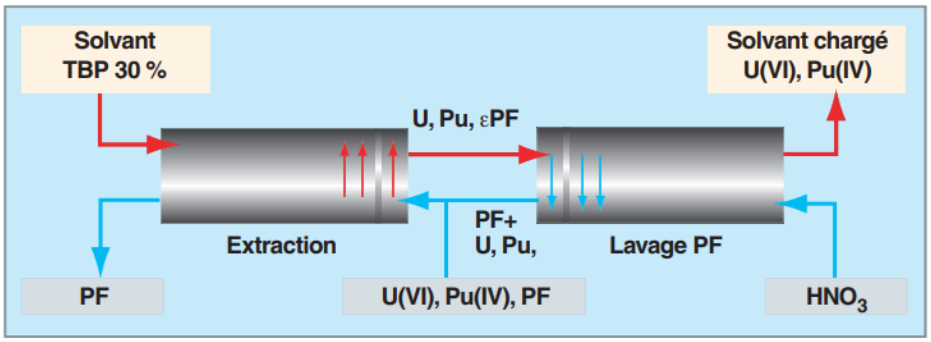


Figure 1. Schéma de l'étape de co-extraction de l'U(VI) et du Pu(IV) du procédé PUREX. PF : Produit de Fission.

Source : http://www.cea.fr/Documents/monographies/Proc%C3%A9d%C3%A9-PUREX.pdf

Tout développement d'un nouveau procédé demande l'acquisition de données thermodynamique afin de comprendre et modéliser les mécanismes en jeu. Dans un procédé d'extraction liquide-liquide réactive, les constantes cinétiques apparentes, intrinsèques, ou des réactions chimiques sont essentielles. Ces dernières sont nécessaires lors des étapes de dimensionnement de l'usine. En effet, si le transfert de matière global est limité par les mécanismes de transport, nous pouvons donc dire que nous travaillons avec la constante cinétique globale, l'extraction peut alors être améliorée expérimentalement suivant un paramètre géométrique et/ou opératoire (physique et/ou thermodynamique) (*e.g.* colonne d'extraction plus grande et/ou agitation, température). En revanche, si le transfert de matière est contrôlé par la chimie, la constante cinétique chimique est donc celle utilisée, l'unique voie d'amélioration de l'extraction repose sur un critère opératoire thermodynamique (*e.g.* température). Dans les deux cas, la compréhension, la modélisation et l'optimisation de

l'opération d'extraction liquide-liquide réactive nécessite la connaissance de la cinétique chimique intrinsèque de la réaction. À l'échelle macroscopique et dans le cas de réactions rapides comme celles mises en œuvre dans le procédé PUREX, cette donnée est difficilement accessible en raison des performances limités des appareils, notamment le régime de transfert de matière et aires interfaciales produites. La microfluidique est donc potentiellement une solution grâce à ses avantages liés à la réduction d'échelle. Cependant, est-ce que cela sera suffisant ? C'est ce qu'établit ce premier chapitre de thèse.

1.1. Cinétique du transfert de matière : les bases

1.1.1. Les différents phénomènes

Le transfert de matière dans l'extraction liquide-liquide réactive dépend de différents phénomènes [4, 6-7] que schématise la Figure 2 :

- la diffusion moléculaire des espèces au sein des phases et au niveau des interfaces, induite par le mouvement brownien ;
- le mécanisme chimique au niveau des interfaces ;
- le transport advectif, dû à l'écoulement du fluide, des espèces dans les phases ;
- les réactions volumiques.

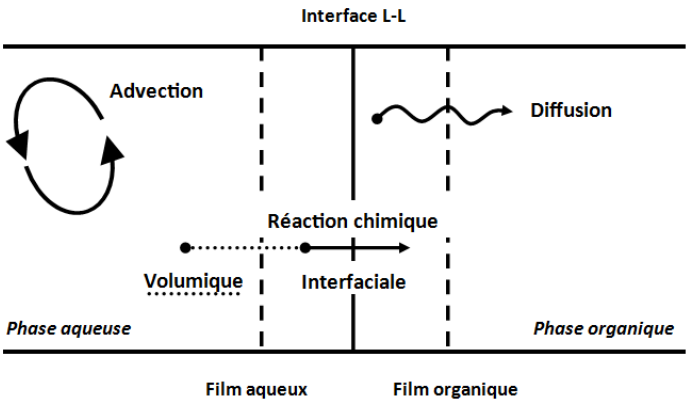


Figure 2. Représentation arbitraire des différents phénomènes pouvant intervenir dans le transfert de matière avec réaction : advection, diffusion, réaction chimique interfaciale et volumique.

Attention, la réaction chimique interfaciale ne doit pas être considérée comme une réaction chimique effectuée sur un plan, donc une simple surface séparant la phase aqueuse et organique, mais dans un volume de mélange intime de ces dernières.

Quelles que soient les solutions mises en jeu dans une opération d'extraction liquide-liquide, le transport de matière est représenté par la loi de Fick, exprimant la densité de flux de matière diffusif, $\overrightarrow{J_D}$ (Éq. 1). En se plaçant dans le cas simplifié de fluides immobiles où aucune réaction chimique n'a lieu, les phénomènes d'advection sont inexistants et le flux de matière varie de la manière suivante :

$$\overrightarrow{J_{Di}} = -D_i \nabla C_i \qquad \text{Éq. 1}$$

avec D_i, le coefficient de diffusion moléculaire, ∇C_i le gradient de concentration de l'espèce i.

Si une réaction chimique intervient, l'équation du transfert prend en compte ce flux supplémentaire et s'écrit selon l'Eq. 2.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla.(-D_i \nabla C_i) = R_i \qquad \text{Éq. 2}$$

avec C_i, la concentration de l'espèce i et R_i le terme de réaction de l'espèce i.

En se plaçant alors dans un fluide en mouvement, l'équation de transport doit prendre en considération le transfert par advection, Éq. 3 :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla.(-D_i \nabla C_i) + \vec{u}.\nabla C_i = R_i \qquad \text{Éq. 3}$$

Selon la nature des systèmes chimiques mis en œuvre et les outils dans lesquels l'opération d'extraction liquide-liquide est réalisée, l'ensemble de ces phénomènes peut intervenir. Toutefois, certains seront limitants, définissant alors des régimes cinétiques. Sans advection et dans l'hypothèse où la diffusion moléculaire est limitante devant la réaction chimique, le transfert est considéré comme diffusionnel ; dans le cas contraire il sera chimique. Néanmoins, toujours en état stationnaire, il arrive que ces deux mécanismes interviennent de façon équivalente.
Il est également à noter qu'à mesure que les réactifs sont consommés, la cinétique chimique est plus lente mais le flux diffusionnel est également plus faible car la force motrice interfaciale tend vers 0. Le régime prépondérant au cours de l'extraction peut donc évoluer.

1.1.2. La cinétique de transfert de matière

Dans n'importe quels procédés, à l'échelle du laboratoire comme à l'échelle industrielle, la connaissance des cinétiques des différents mécanismes de transfert de matière, englobant ici de manière générale les phénomènes de réaction et de transport, est une donnée essentielle pour la compréhension, l'optimisation et l'extrapolation de ces derniers. En effet, si le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire, il est alors possible de jouer sur les

paramètres géométriques des différents composants du procédé et/ou sur les conditions opératoires (temps de chauffe, agitation, etc.). Par contre, quand la chimie est l'étape à contrôle du transfert de matière, seules les conditions opératoires thermodynamiques peuvent être modifiées. Par exemple, une agitation plus forte n'augmentera pas la constante cinétique chimique car elle est intrinsèque au soluté considéré.
Quel que soit le mécanisme de transfert, la détermination du flux transféré nécessite de connaître la concentration du soluté au sein des phases, à proximité de l'interface et à l'interface. Ces deux dernières sont complexes à déterminer expérimentalement puisqu'elles dépendent de l'hydrodynamique du système et de la nature du système d'extraction, avec ou sans réaction chimique.

Afin de simplifier la résolution de l'équation de transfert, des coefficients phénoménologiques, appelés coefficients de transfert de matière sont introduits dans le code de calcul PAREX$^+$. Ces constantes cinétiques globales ou apparentes, K, sont représentées à l'aide de la loi de composition des résistances au transfert [4], suivant une cinétique d'ordre 1 par rapport au soluté, comme étant une somme de constantes individuelles, k, de transfert, Éq. 4 :

- advectionnelles et diffusionnelles pour les phases aqueuses et organiques respectivement k_a et k_o ;
- et de cinétique chimique, k_e, lorsqu'une réaction chimique est présente. Nous verrons au §1.1.4 que la réaction peut avoir lieu soit en phase homogène, soit à l'interface ou dans les films de diffusion situés de part et d'autre de l'interface.

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_e} + \frac{1}{D_c\, k_o} \qquad \text{Éq. 4}$$

avec K_a la constante cinétique globale en phase aqueuse et D_c le coefficient de distribution du soluté entre les phases organique et aqueuse.
Dans cette thèse nous nous intéresserons plus particulièrement à la constante cinétique chimique, k_e.

De façon analogue, l'Éq. 5 est obtenue pour exprimer la constante cinétique globale en phase organique K_o.

$$\frac{1}{K_o} = \frac{1}{k_o} + \frac{D_c}{k_e} + \frac{D_c}{k_a} \qquad \text{Éq. 5}$$

K_a et K_o englobent de manière moyenne tous les transferts qu'ils soient diffusifs, advectifs (laminaires ou turbulents) et réactifs, et permettent de modéliser le flux de transfert de matière, $\vec{J}$, où le gradient de concentration du soluté représente la force motrice du transfert et $\vec{n}$ le vecteur normal unitaire à l'interface, Éq. 6.

$$\vec{J} = -K\Delta C.\vec{n} \qquad \text{Éq. 6}$$

Pour déterminer ces coefficients de transfert de matière, différents modèles sont disponibles dans la littérature, selon la nature des écoulements. Les modèles globaux basés sur la théorie du double film, de la couche limite, de la pénétration et du renouvellement de l'interface sont les plus courants [4, 6-10]. Des modèles synthétiques correspondant à des modèles intermédiaires aux trois précédents existent également [7].

La partie suivante est consacrée à la présentation des principaux modèles utilisés dans la compréhension des phénomènes de transfert de matière dont celui du double film, modèle le plus couramment employé et que nous utiliserons également au cours de nos travaux de recherche.

1.1.3. Modélisation des transferts de matière non réactif

- *Modèle des films et de la couche limite [4, 6-7, 10-11]*

Émis en 1924, le modèle du double film [12] est toujours d'actualité et reste le plus largement utilisé pour l'étude du transfert de matière [13]. Il considère que l'interface entre les deux fluides est constituée d'un film stagnant de part et d'autre où le transfert s'effectue seulement par diffusion moléculaire (Figure 3). Au-delà de ce film, la concentration en soluté est supposée homogène, tandis qu'elle est considérée comme variable dans l'épaisseur des films et l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface. La résistance au transfert d'une phase est donc uniquement localisée au niveau de ce double film.

Le coefficient de transfert de matière individuel k ($m.s^{-1}$) est alors considéré comme étant inversement proportionnel à l'épaisseur du film, δ (Éq. 7).

$$k = \frac{D}{\delta} \qquad \text{Éq. 7}$$

avec D correspondant au coefficient de diffusion moléculaire ($m^2.s^{-1}$).

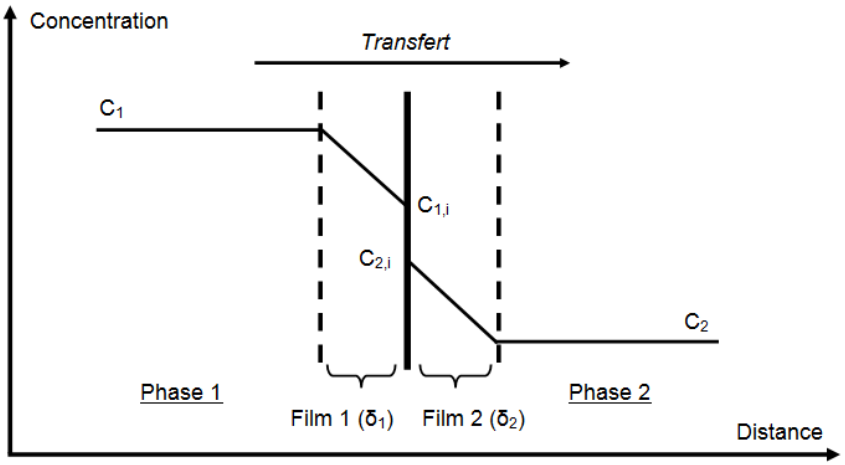


Figure 3. Transfert de matière suivant la théorie du double film.

Le modèle de la couche limite complète le précédent en considérant que les films circulent à une vitesse dépendante de l'hydrodynamique du système, en induisant une résistance au transfert toujours contenue au niveau des deux films.

Dans le cas de ce modèle, l'épaisseur de la couche limite est déterminée à l'aide des corrélations faisant intervenir plusieurs nombres adimensionnels que sont les nombres de Sherwood (Sh - Éq. 8), de Reynolds (Re - Éq. 9) et de Schmidt (Sc - Éq. 10).

$$Sh = \frac{K\,L}{D} = \frac{L}{\delta} \qquad \text{Éq. 8}$$

$$Re = \frac{\rho\,u\,L}{\mu} \qquad \text{Éq. 9}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho\,D} \qquad \text{Éq. 10}$$

avec K une constante du transfert de matière (globale, individuelle ou chimique), L la longueur caractéristique du système, D le coefficient de diffusion moléculaire du soluté, u, ρ et μ correspondant respectivement à la vitesse, la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide.

Pour rappel, le nombre de Sherwood représente le rapport du flux de matière total sur celui par diffusion moléculaire ; le nombre de Reynolds compare l'influence des forces d'inertie et des forces visqueuses; le nombre de Schmidt compare l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique et l'épaisseur de la couche de diffusion massique.

- *Modèle de la pénétration et du renouvellement de l'interface*

Le modèle de la pénétration [8] considère le transfert de matière comme un mouvement continu d'éléments fluides qui sont amenés par advection jusqu'à l'interface et qui y séjournent pendant un temps donné relativement court, nommé temps d'exposition, t_{ex}. Durant cet intervalle, le soluté s'accumule et est transféré par diffusion moléculaire entre les deux phases. Puis, par advection, les éléments de fluide retournent au sein de la phase où ils transfèrent le soluté aux autres éléments de fluide. Les postulats pour ce modèle sont :

- le cœur de la phase est parfaitement agité ;
- les éléments qui se déplacent jusqu'à l'interface sont seulement soumis à un mécanisme de transfert de type diffusionnel unidirectionnel ;
- les temps de contacts sont tels que le profil stationnaire des concentrations n'est pas établi ;
- l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface.

Le coefficient de transfert de matière individuel, k, est donné par la relation suivante :

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi . t_{ex}}} \qquad \text{Éq. 11}$$

La différence du modèle du renouvellement de l'interface [9] avec celui de la pénétration vient du temps d'exposition des éléments fluides qui est propre à chaque population d'éléments. Ce temps est alors défini par une fonction de probabilité, F(t) (Éq. 12), faisant intervenir la vitesse de renouvellement de l'interface, liée à l'hydrodynamique de l'écoulement, et les temps d'exposition, t_{ex} :

$$F(t) = s\, e^{-st_{ex}} \qquad \text{Éq. 12}$$

avec s la vitesse du renouvellement de l'interface.
Le coefficient de transfert de matière individuel suivant la théorie du renouvellement de l'interface est alors défini par :

$$k = \sqrt{Ds} \qquad \text{Éq. 13}$$

Supposant un transfert uniquement convectif du soluté, ces deux modèles sont valables lorsque le temps de renouvellement de l'interface est plus rapide que le temps de diffusion moléculaire au sein des phases [14].

- *Bilan sur les modèles du transfert de matière*

Le modèle des films est généralement applicable pour des temps de transfert longs, et le modèle de la pénétration pour des temps de transfert courts. Ils ont été appliqués tant dans le cas de flux continus que de flux segmentés [15]. Par ailleurs, des modèles spécialement développés pour les écoulements segmentés existent [7] mais ils ne seront pas abordés dans ce manuscrit de thèse. Pour les écoulements continus laminaires, le modèle des films semble plus approprié car le mouvement des fluides est a priori unidirectionnel, parallèle à l'interface et sans flux advectif du sein des phases vers l'interface. Il faut toutefois noter que le transfert des espèces peut perturber ce mouvement unidirectionnel.

1.1.4. Réactions interfaciales et volumiques

Comme mentionné au paragraphe 1.1.2, les coefficients de transfert englobent l'ensemble des transferts qu'ils soient diffusionnels, advectifs et réactionnels. Une constante de transfert supplémentaire est alors introduite : la constante cinétique chimique, k_e. Lorsque l'extraction liquide-liquide met en jeu des réactions chimiques, les zones réactionnelles peuvent être situées soit à l'interface, soit dans les films diffusionnels, soit en phase homogène, soit dans plusieurs de ces volumes en fonction des cinétiques des différents transferts.

Les points qui suivent vont présenter deux de ces cas, en considérant deux éléments A et B respectivement dans les phases liquides 1 et 2, où A diffuse de la phase 1 vers la phase 2 pour réagir avec B suivant la vitesse :

$$r = k_r C_{A,2} C_{B,2}^n \qquad \text{Éq. 14}$$

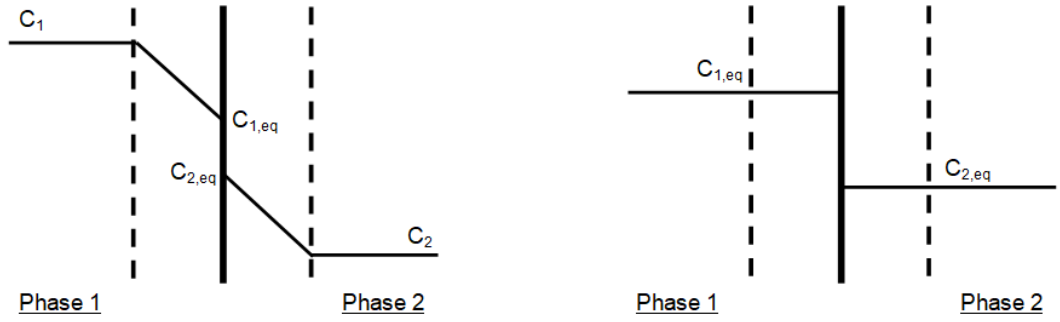
avec k_r la constance cinétique, $C_{A,2}$ et $C_{B,2}$ correspondant respectivement aux concentrations de A et B dans la phase 2.

- *Réaction interfaciale [4, 16]*

Ici, deux configurations sont possibles :

- si la réaction est très rapide, 1,1x10^{-4} m.s^{-1} [4], devant la cinétique de diffusion, l'équilibre chimique est réalisé au niveau de l'interface et aucune autre résistance que celle due à la diffusion n'entre en jeu ;
- inversement, si elle est très lente, 1,1x10^{-6} m.s^{-1} [17], devant la diffusion moléculaire, les concentrations extraites de part et d'autre de l'interface sont en équilibre chimique.

La Figure 4 schématise les profils de concentration du soluté, C_1, et du produit, C_2, suivant une réaction interfaciale très rapide et très lente, avec la théorie du double film.



Réaction interfaciale très rapide **Réaction interfaciale très lente**

Figure 4. Profils des concentrations du soluté et du produit au niveau de l'interface liquide-liquide suivant la théorie du double film, avec une réaction interfaciale très rapide et très lente.

- *Réaction volumique [4, 10, 16, 18]*

Une réaction volumique est une réaction chimique se situant dans le film liquide d'épaisseur, δ, (de part et d'autre de l'interface, Figure 3) et/ou au sein de la phase où se situe l'extraction.
L'étude de la zone réactionnelle, en film ou en phase, se fait par le biais du critère adimensionnel de Hatta, Ha [10]. Celui-ci met sous forme adimensionnelle des équations de transfert diffusif dans le film avec la prise en compte de la transformation chimique, Éq. 15 :

$$\mathrm{Ha}^2 = \frac{\delta^2\, k\, C_{B,2}^n}{D_A} = \frac{k_r\, C_{B,2}^n D_A}{k_{A,2}^2} \qquad \text{Éq. 15}$$

avec $k_{A,2}$le coefficient de transfert de l'espèce A en phase 2.

De manière simplifiée, le nombre de Hatta représente le rapport du flux maximal de réactif consommé par la réaction dans le film sur le flux maximal de réactif transféré au sein du film, Éq. 16 :

$$\mathrm{Ha} = \frac{\text{flux maximal de réaction/diffusion}}{\text{flux maximal transférable par le film}} \qquad \text{Éq. 16}$$

Soit, lorsque la réaction est infiniment rapide devant le transfert, le critère de Hatta est élevé, $\mathrm{Ha} >> 1$. La réaction a donc lieu uniquement dans le film liquide en phase 2 et la cinétique de transfert globale est accélérée par la réaction. La concentration en réactif A dans la phase réactionnelle au-delà du film est nulle. La diffusion du réactif B dans le film peut être limitante.

Au contraire, quand le transfert en phase liquide est rapide par rapport à la réaction, Ha est alors faible (Ha << 1). La réaction chimique s'effectue donc essentiellement dans la phase 2 au-delà du film et la réaction chimique n'accélère pas le transfert de matière.

La Figure 5 représente cinq profils de concentration des espèces A et B en fonction de la théorie du double film et suivant différentes valeurs du critère de Hatta. Elle permet de bien illustrer le fait que plus le critère de Hatta tend vers l'infini, plus la réaction chimique se déroule essentiellement dans le film liquide et favorise la consommation des deux réactifs.

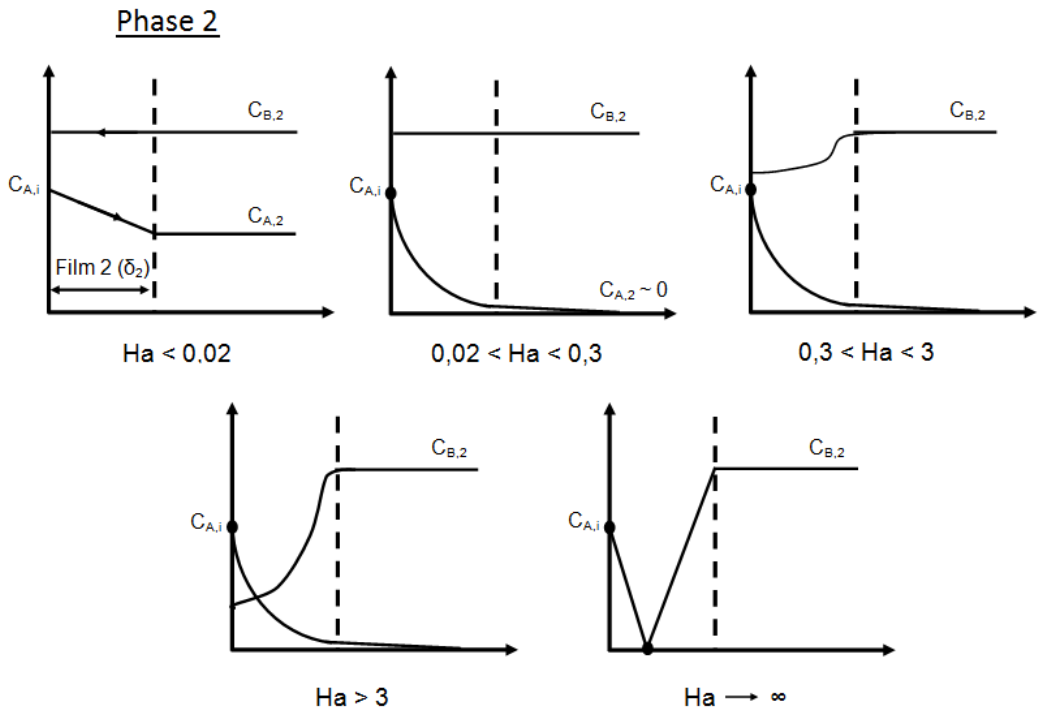


Figure 5. Profils des concentrations des espèces A et B au voisinage de l'interface et en phase 2, avec l'application la théorie du double film suivant différentes valeurs du critère de Hatta.

1.1.5. Conclusions

À l'échelle macroscopique, le transfert de matière peut être évalué au moyen des coefficients de transfert de matière issus de théories simplificatrices (théories du double film, du renouvellement de l'interface, etc.). Ils considèrent que les phases sont parfaitement agitées et que leurs volumes sont très grands devant ceux des couches limites ou devant la pénétration du soluté. L'étude du transfert de matière se complexifie lorsque l'extraction est accompagnée d'une réaction chimique. En effet, la réaction peut se localiser :

- soit à l'interface, induisant une résistance interfaciale qui ralentit la cinétique de transfert globale ;

- soit en phase, où elle peut être ralentie par le transfert ou limitante lorsque la réaction est très lente par rapport au transfert (elle se produit dans le film et la masse de fluide), le mécanisme global d'extraction réactive étant alors limité par la cinétique de réaction.

Comme mentionné précédemment, la détermination de ces cinétiques passe par l'établissement d'hypothèses pour identifier la contribution de chaque phénomène sur la cinétique globale d'extraction réactive. Or, les paramètres expérimentaux relatifs aux dispositifs industriels ne permettent pas d'accéder à l'ensemble des constantes de transfert et les transferts de matière limitent souvent le procédé d'où une difficulté pour connaître la cinétique intrinsèque de la réaction. Cette information est cependant indispensable pour modéliser, concevoir ou envisager une modification du procédé industriel (appareil ou conditions opératoires) et maintenir un objectif de production (pureté des effluents, débit traité, etc.). La miniaturisation des procédés apporte une solution à ces problèmes grâce à ses caractéristiques intrinsèques, que nous aborderons dans le point suivant, et, de surcroît, améliore les transferts de matière (voir §1.4.1) permettant ainsi d'envisager la mesure des cinétiques de réactions très rapides jusqu'ici inatteignables en appareils d'acquisition de données de taille conventionnelle (de quelques centaines de mL à quelques litres).

1.2. Intérêt potentiels des microsystèmes pour améliorer l'extraction

La miniaturisation des systèmes d'extraction présente bien des avantages pour l'étude des cinétiques de transfert, avec un fin contrôle des conditions hydrodynamiques, l'absence de turbulences et la réduction des distances de diffusion moléculaire. Toutefois, l'absence de turbulence, ou du moins de mouvement tangentiel à la direction principale de l'écoulement, peut sembler défavorisant dans une étape d'extraction liquide-liquide car limitant la régénération de l'interface. Différents auteurs se sont alors penchés sur cette question afin de créer des mouvements advectifs dans des dispositifs microfluidiques, tout en observant les résultats d'extraction et en les comparant avec ceux de l'échelle macroscopique. Mais avant de s'intéresser à cela, une petite introduction sur les types de systèmes microfluidiques existant est nécessaire.

Selon la nature du microsystème utilisé et les propriétés des phases mises en contact, les écoulements intervenant au cours de l'extraction seront dispersés ou continus. Les écoulements dispersés correspondent à des gouttes ou des slugs (bouchons), Figure 6 a) et b), et les écoulements continus, quant à eux, se traduisent par la mise en œuvre de flux annulaires ou bien stratifiés, Figure 6 c) et d).

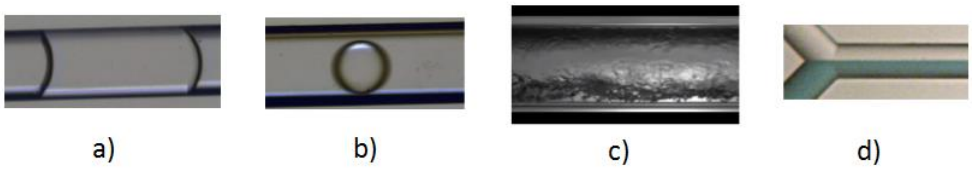


Figure 6. Écoulements présents dans les dispositifs microfluidique.

1.2.1. La microfluidique à façon ou commerciale

Lorsque la littérature dans le domaine de la microfluidique est explorée, et cela depuis son essor, deux grandes familles de dispositifs se distinguent :

- les commerciaux, pouvant être comparés à des outils « clef en main », directement utilisables, fabriqués suivant des cahiers des charges bien précis et avec leurs lots d'accessoires (parfois à des prix prohibitifs) allant du micro-filtre pour alimentation au générateur de pression ;
- et ceux à façons qui sont similaires à la tendance « DIY » (Do It Yourself), plus clairement : faites le vous-même ou par une entreprise spécialisée ! Ici, les dispositifs microfluidiques sont généralement réalisés avec des fibres capillaires en verre ou par moulage de polymères. Des connecteurs issus des techniques d'analyses chromatographiques sont, aussi, souvent utilisés (faibles diamètres de tubes, faibles débits, etc.). Néanmoins, cela n'exclut pas la possibilité de faire fabriquer une puce microfluidique suivant son propre cahier des charges, côtes, etc. Néanmoins, cette technique s'avère assez coûteuse.

En exemple concret de « fait maison », les récents travaux de Breisig *et al.* [19] font état d'un procédé innovant de formation de gouttes utilisant les propriétés de mouillabilité des deux phases avec un jeu de fibres poreuses hydrophiles et hydrophobes. L'appareillage dispose alors de deux parties indépendantes : une pour la génération et l'autre pour la séparation, Figure 7.

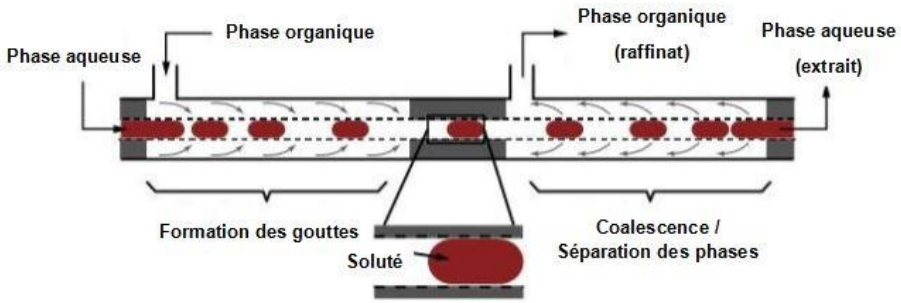


Figure 7. Procédé de Breisig et al. [19].

Le système chimique choisi met en jeu l'extraction de l'acide acétique chargé dans l'huile de paraffine par de l'eau. L'augmentation du rendement d'extraction lié au débit de la phase dispersée est observée. Ceci est dû à la création de vortex internes dans les gouttes résultant de l'augmentation des vitesses des phases, améliorant le transfert de matière.

Concernant l'utilisation d'une puce microfluidique commerciale, cette thèse sert d'exemple avec un dispositif Dolomite®. Les nombreux avantages et justification des choix des matériels sont présentés dans le chapitre suivant.

1.2.2. Caractérisation de l'extraction en microfluidique, quelques outils simples

Comme à l'échelle macroscopique, l'extraction en microfluidique est régie par des équilibres de distribution présentés sous forme de coefficients de distribution, Éq. 17, traduisant l'affinité chimique d'un soluté entre les deux phases pour un système extractant spécifique. Plus la valeur de ce coefficient est élevée, $D_{c,i}$, meilleure est l'extraction par une phase organique du soluté initialement présent dans une phase aqueuse.

$$D_{c,i} = \frac{C_i^{org,eq}}{C_i^{aq,eq}} \qquad \text{Éq. 17}$$

avec $D_{c,i}$ correspondant au coefficient de distribution du soluté i à l'équilibre thermodynamique, $C_i^{org,eq}$ et $C_i^{aq,eq}$ aux concentrations respectives du soluté i dans les phases organique et aqueuse.

L'extraction liquide-liquide est aussi caractérisée par le temps de contact des phases. À débit fixé, plus le temps de contact sera long, plus la quantité de soluté transférée sera importante et cela jusqu'à saturation de la phase extractante. Le calcul du temps de contact des phases est défini comme le rapport du débit d'une phase sur le volume de cette dernière, soit pour la phase aqueuse, Éq. 18 :

$$\tau_{s,aq} = \frac{Q_{aq}}{L_c\, h_c\, l_{c,aq}} \qquad \text{Éq. 18}$$

avec $\tau_{s,aq}$ correspondant au temps de séjour en phase aqueuse (s), Q_{aq} le débit de phase aqueuse ($m^3.s^{-1}$), L_c et h_c à la longueur (m) et profondeur (m) du micro-canal et $l_{c,aq}$ représentant la largeur de la phase aqueuse dans le micro-canal (m). En pratique, il est intéressant de faire varier le temps de séjour dans l'appareil pour obtenir des lois cinétiques. Pour ce faire, de nombreux auteurs ont ainsi étudié l'influence du temps de séjour sur l'extraction, en faisant varier soit la longueur des canaux, soit le débit de chacune des phases qui peut être modifié en faisant varier la vitesse d'injection, pour des flux stratifiés comme

segmentés. Dans le cas d'une extraction liquide-liquide réactive limitée par la réaction chimique, modifier le temps de séjour en jouant sur les débits ou sur la longueur de l'appareil ne doit pas modifier le rendement d'extraction. Quand le transfert de matière est non négligeable, le rendement d'extraction peut être différent, la vitesse des fluides ayant un impact sur la cinétique du transfert de matière (couche limite réduite en augmentant la vitesse).

1.2.3. Intensification du transfert de matière

Qu'il soit dispersé ou stratifié, l'écoulement en microfluidique présente l'avantage d'augmenter significativement l'aire interfaciale spécifique d'échange (m^2 d'interface par m^3 d'appareil) entre les phases favorisant ainsi l'extraction par rapport aux systèmes classiques [20]. La durée de contact (ou temps de séjour) entre les phases est cependant réduite, celle-ci devenant extrêmement courte du fait de la réduction d'échelle. En effet, les microréacteurs sont généralement de petites longueurs (inférieur à 1 m pour des canaux de diamètre inférieurs à 1 mm) car les pertes de charge peuvent être limitantes, celles-ci étant inversement proportionnelles au diamètre du tube au carré en régime laminaire à vitesse moyenne d'écoulement fixée.

De façon majoritaire, les expériences microfluidiques mettant en jeu des flux segmentés montrent une grande efficacité avec des pourcentages d'extraction élevés atteints en quelques secondes, alors que les appareils conventionnels nécessitent *a minima* plusieurs minutes [21]. Cette intensification du transfert est considérée comme lié à l'augmentation de l'aire interfaciale spécifique d'échange et aux phénomènes de recirculation interne dans les gouttes et dans la phase continue permettant un renouvellement très rapide des interfaces.
Xu *et al.* [22] présente ainsi l'étude de l'extraction de l'acide succinique en phase organique (n-butanol) vers une phase aqueuse d'hydroxyde de sodium dans des puces en flux à co-courant de diamètres hydrauliques de 270 µm et 530 µm. Les résultats montrent une diminution du temps de transfert du soluté par la réduction du diamètre de goutte. Les temps de transfert mesurés varient de 0,4 s à 4 s, les vitesses de transfert du soluté étant globalement améliorés d'un facteur 10 à 1000 par rapport aux extracteurs conventionnels.

Dans le cas des flux parallèles, les études réalisées vont dans le même sens. Les travaux menés par Mariet *et al.* [23] ou Hotokezaka *et al.* [24] dans le domaine du nucléaire en sont de parfaits exemples : l'extraction à co-courant de l'uranium(VI) par le TBP dans une puce Y-Y indique, d'une part, qu'en augmentant le temps de contact entre les deux phases les performances d'extraction obtenues sont similaires à celles en batch (95 %) pour des temps de séjour beaucoup plus courts (1,5 s). D'autre part, l'expérience réalisée avec le même système chimique, toujours avec une puce Y-Y, et suivie par microscopie confocale a montré que

l'atteinte de l'équilibre chimique nécessite 1 s alors qu'un système classique demande plusieurs minutes pour obtenir 96 % de rendement.

Les travaux de F.H Kriel *et al.* [25] sur la cinétique d'extraction du platine, par exemple, se sont concentrés sur l'influence du rapport des débits des phases à co-courant ainsi que sur leur temps de séjour (de 0,5 à 8 s). Les puces utilisées, de géométrie Y-Y, présentent des diamètres de micro-canaux différents mais de longueurs identiques. Il a alors été montré, que la réduction d'échelle du canal ne modifie pas les performances de l'extraction, les résultats étant similaires à ceux de l'échelle macroscopique.

De la même manière, Ban *et al.* [23] ont étudié l'extraction à co-courant de l'américium(III) dans l'acide nitrique 3 M par le CMPO dilué dans le n-dodécane, dans une micro-puce de géométrie Y-Y avec des canaux asymétriques. Ils ont notamment calculé le rapport des concentrations d'américium(III) en sortie de microsystème (organique sur aqueux), où la valeur atteint 1,2 après 6,7 s et 8,7 s en temps de contact respectivement pour les phases organique et aqueuse. En comparaison, avec un système batch classique et un temps de contacts de l'ordre de la minute, ce même rapport est approximativement de 40. Suivant le système d'extraction étudié, les rendements d'extraction pourront être alors bien inférieurs à ceux de l'échelle macroscopique du fait de temps de séjour plus faibles, l'utilisation de plusieurs micro-puces en série sera donc préconisée [24].

1.2.4. Influence de la géométrie

La géométrie des puces utilisées pour réaliser des expériences d'extraction liquide-liquide est très variable. La Figure 8 présente les modèles standards les plus connus.

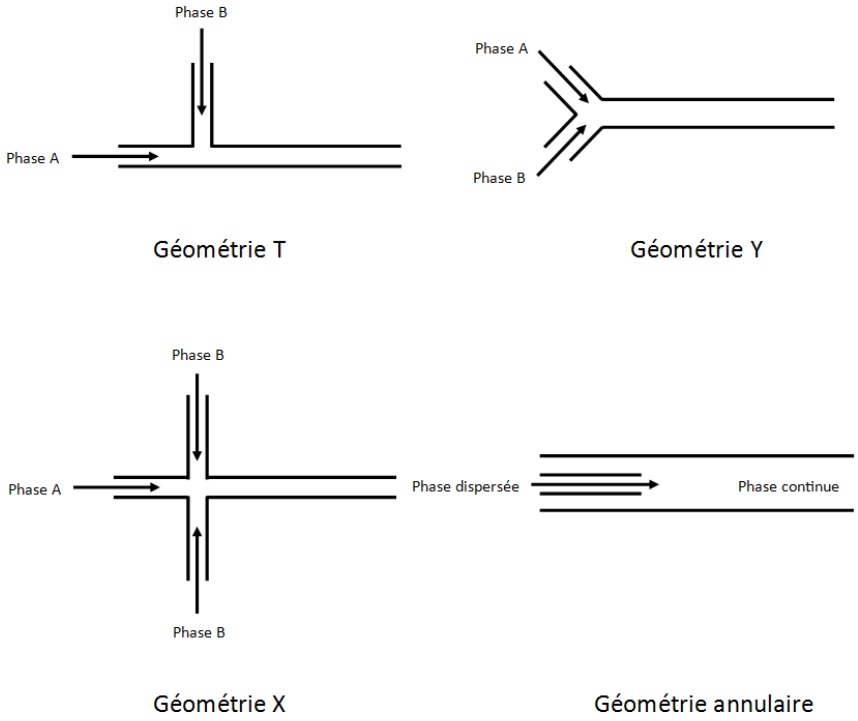


Figure 8. Géométries standards en microfluidique.

Selon la dimension du canal, sa linéarité ou la présence de coudes, une disposition circulaire, le transfert de matière sera plus ou moins impacté.

Burns et Ramshaw [26] ont montré que les circulations internes aux gouttes permettent d'améliorer le transfert de matière et d'obtenir des performances réactionnelles similaires à celles en diffusion moléculaire pure dans des micro-canaux de largeur inférieure (entre 110 µm et 200 µm). Par ailleurs, plus la vitesse des phases est élevée, meilleur sera le transfert de matière du fait de l'augmentation des circulations internes [27].

L'article de K.K.Singh *et al.* [28] compare les performances d'extraction de l'acide succinique par le n-butanol avec trois micro-puces : une puce avec jonction en T avec et sans serpentin ainsi qu'une puce présentant des zones de mélange, par rapport aux extracteurs conventionnels (mélangeur - décanteur et l'extracteur centrifuge annulaire). Quel que soit le dispositif, les rendements d'extraction sont équivalents pour des temps de séjour similaires. La réduction d'échelle permet donc ici d'uniquement réduire les volumes mis en jeu et l'encombrement des appareils d'extraction. Implicitement, il y a donc une forte baisse des volumes de production, où ce point peut être décisif sur l'utilisation des puces microfluidiques

dans certaines industries. L'assemblage de microsystème en parallèle peut être une solution potentielle mais comme les études de Lomel *et al.* [29] et de Saber *et al.* [30] le décrive, de nouvelles problématiques sont générées telles que le nombre de puce microfluidique nécessaire et le contrôle de la distribution des fluides pour assurer une uniformité de débits dans chaque puce.

Plusieurs équipes ont choisi d'utiliser des colorants afin d'étudier visuellement les phénomènes de transfert dans les gouttes, comme Wang *et* al. [31] et notamment Mary *et al.* [32]. Pascaline Mary a réalisé une étude sur l'extraction et la désextraction de deux colorants dans une micro-puce de géométrie en croix pour la génération de la dispersion suivi d'un mélangeur passif en zigzag (Figure 9.a). Les gouttes aqueuses générées étaient sphéroïdes (Figure 9.b). Les résultats indiquent qu'une fréquence de génération des gouttes élevée peut impacter le transfert de matière, car elles interagissent entre elles et non de façon isolée. Elles permettent d'obtenir un appauvrissement régulier du soluté à l'interface de la goutte, augmentant, de ce fait, la cinétique de transfert. Néanmoins, dans le cadre de l'étude de Mary *et al.* [32], l'utilisation du mélangeur passif a été inefficace sur le processus de transfert car ce dernier était gouverné par la diffusion moléculaire dans la dimension transversale de la goutte.

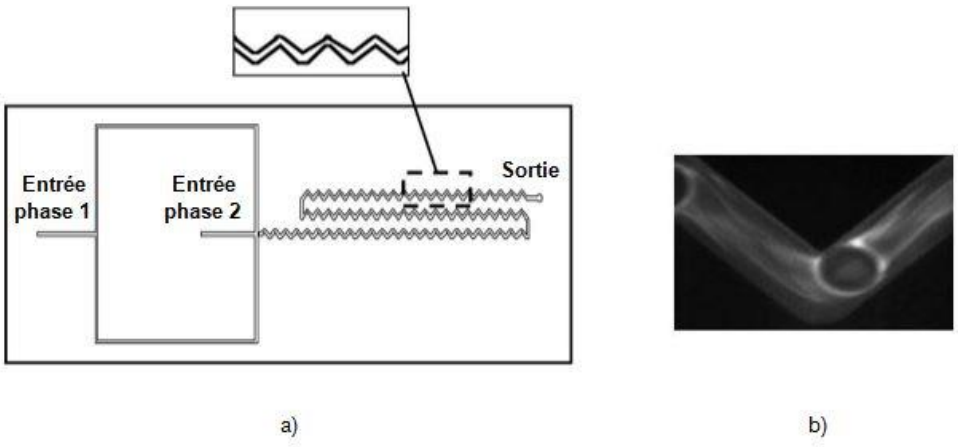


Figure 9. a) Schéma d'une puce microfluidique avec a) un mélangeur passif en zigzag et b) photographie d'une goutte dans le circuit [32].

D'autres auteurs se sont également penchés sur la conception des puces en développant des systèmes présentant une courbure particulière des canaux.

Zhang *et al.* [33] ont étudié l'extraction du cobalt et du nickel d'une solution de sulfate par le Cyanex 272 en générant un flux dispersé par un micro-mélangeur passif hélicoïdal à flux inversés (Figure 10). Ce montage repose sur le principe de l'écoulement de Dean [34] qui, à faible vitesse et en régime permanent, se développe dans des conduites présentant une grande

courbure. De manière simplifiée, cet écoulement est causé, d'une part, par la force centrifuge dans la courbure de la conduite, lorsque le fluide à une trajectoire curviligne, qui tend à pousser radialement le fluide vers l'extérieur et, d'autre part, à la force causée par les gradients de pression internes au fluide. En résulte la création de recirculations transverses à l'écoulement principal, améliorant, de ce fait, les transferts qu'ils soient thermiques et/ou massiques.

Les essais réalisés avec des débits égaux pour les phases continue et dispersée permettent d'obtenir une variation du débit total allant de 24 $mL.h^{-1}$ à 480 $mL.h^{-1}$, conduisant alors à une diminution des temps de séjour de 300 s à 15 s.

Les taux d'extraction déterminés dans ces conditions sont plus élevés malgré des faibles temps de séjour, vers les 30 s, par rapport aux 10 min nécessaires en système batch classique. De plus, dans le cas de ce système chimique, l'extraction du cobalt est améliorée de 76 % en seulement 60 s de temps de contact.

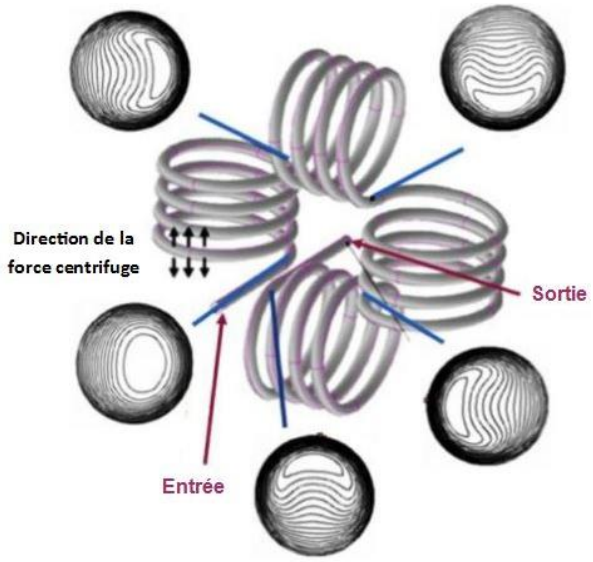


Figure 10. Principe du micro-mélangeur passif hélicoïdal à flux inversés [35]. Sont représentées dans les différentes sphères les lignes de courant internes pour les quatre étapes de mélange.

L'impact de la torsion d'un capillaire linéaire a également été observé sur le rendement d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA (Di(2-ethylexyl) acide phosphorique) dans les travaux de Jafari *et al*. [36].

Les résultats présentent une augmentation de la quantité de matière transférée d'une phase à l'autre lorsque la torsion du micro-canal est plus élevée. Les taux d'extraction sont de 96 % pour une torsion de 360°, alors que dans le même micro-canal sans torsion ils atteignent seulement 76 %. Cette amélioration significative peut être contrebalancée lorsque les temps de séjours diminuent. Par ailleurs, l'utilisation d'un tel système induit la détérioration de l'écoulement par la torsion, conduisant ainsi à la perte du contrôle précis de l'aire interfaciale.

Ce type de système ne peut donc pas s'appliquer à la détermination des cinétiques de transfert où la connaissance de l'aire interfaciale est primordiale.

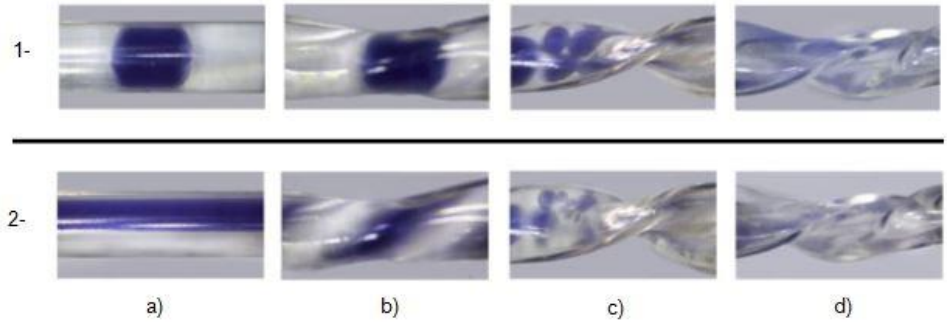


Figure 11. Influence du facteur de torsion du tube sur un écoulement 1- en goutte et 2- stratifié, pour un débit de phase aqueuse et organique de 10 mL.h^{-1} [36].

1.2.5. Les « instabilités » hydrodynamiques

Comme nous venons de le voir, la force centrifuge dans les canaux microfluidiques permet de créer des vortex de Dean [33], améliorant grandement le transfert de matière. Toutefois, il existe d'autres phénomènes, ou « instabilités » hydrodynamiques, ayant un effet similaire.

Le plus connu est certainement l'effet Marangoni thermique et/ou massique, où respectivement une différence locale de température ou de concentration va engendrer une variation de la tension interfaciale, résultant en la création de forts mouvements advectifs [16, 37-39]. À l'échelle microfluidique certains auteurs font référence à ce phénomène [6, 40], d'autres le prennent en considération dans le transfert de matière mais sans étudier les cinétiques [41]. Par ailleurs, l'utilisation de modèles de transfert de matière plus complexes que celui du double film est préconisée pour la bonne prise en compte des phénomènes Marangoni [42].

Il existe aussi les écoulements dispersés de type Taylor, largement utilisés dans bon nombre d'applications telles que le biomédicale, les échangeurs de chaleur et bien entendu, l'ingénierie chimique [43]. Cet écoulement ne va pas être détaillé ici mais sa valeur ajoutée réside dans l'alternance des gouttes (longueur supérieure au diamètre de la conduite) de phase gaz avec celle de phase liquide (aqueuse ou organique). En effet, la phase gaz circulant à une vitesse plus élevée que la phase liquide, des instabilités hydrodynamiques vont se former après son passage, donc dans la phase liquide, formant ainsi des mouvements advectifs qui viennent améliorer les flux (transfert de matière, thermique, etc.) [44-45].

1.2.6. L'extraction à contre-courant

Les effets gravitaires, facilitant les mises en contact à contre-courant à grande échelle, sont généralement négligeables à très petite échelle, ce qui explique que les écoulements diphasiques sont, la plus part du temps, co-courant en microfluidique. Toutefois, le recours au contre-courant a également été envisagé pour améliorer les performances de l'extraction à l'échelle microfluidique, conformément à ce qui est réalisé en colonne à l'échelle industrielle afin d'augmenter le nombre d'unités de transfert au sein d'un même appareil.

La mise en œuvre de flux stratifiés à contre-courant nécessite la stabilisation des écoulements. Certains auteurs ont proposé l'utilisation des phénomènes capillaires, en utilisant une série de plots micrométriques à espacement régulier entre les deux fluides, permettant ainsi de générer une interface centrée et stable dans la longueur du micro-canal [46]. Ce type de support, plots ou membrane, dans le cadre de notre application n'est pas recommandé car l'aire interfaciale d'échange doit être uniforme entre les essais et connue. De plus, la vitesse des phases sera aussi moins importante, favorisant alors la prépondérance des phénomènes de transport par rapport à la réaction.

En revanche, Li *et al.* ont pu réaliser l'extraction de nitrate de zirconium, Zr, comme d'acide nitrique, par le TBP 30% dans le kérosène en utilisant plusieurs étages de microréacteurs [47-48]. L'efficacité d'extraction du Zr avec ce système est supérieure à 90% pour des temps de séjours de l'ordre de quelques secondes, lorsqu'il faut plusieurs minutes pour atteindre des performances équivalentes avec un mélangeur-décanteur. Il faut toutefois noter que dans chaque microréacteur, l'écoulement se fait en flux segmentés co-courant. Le contact multi-étagé à contre-courant est obtenu en séparant les deux phases en sortie de chaque appareil, et en envoyant ces dernières dans deux appareils différents (un vers l'appareil en amont, l'autre vers l'appareil en aval).

1.2.7. Conclusions

Globalement, les microsystèmes d'extraction présentent des rendements d'extraction supérieurs à leurs équivalents macroscopiques pour des temps de contact inférieurs, montrant très souvent l'intensification des phénomènes de transfert liés à la miniaturisation des procédés. Les auteurs ont joué d'ingéniosité pour maximiser les transferts de matière que ce soit avec des fines émulsions ou des géométries induisant de forts mouvements de recirculation dans les phases. Il faut mentionner que ces dispositifs microfluidiques s'orientent vers l'échelle de production de laboratoire et non industrielle, à cause des micro-volumes voire milli-volumes extraits par rapport à des mètres cubes. Néanmoins, ils restent d'excellent outils d'acquisition de données car ils permettent de réduire les coûts des expériences (peu de volumes utilisés, sécurité accrue) et facilitent la mesure de cinétique grâce au confinement géométrique. La

connaissance et la maîtrise de l'hydrodynamique ainsi que la diminution des limitations liées aux transferts de matière et de chaleur, tout en permettant la mesure sur de très faibles temps de séjour, sont des atouts majeurs pour ce type d'étude.

1.3. L'hydrodynamique des études de cinétique en microfluidique

Comme mentionné au §1.2, la microfluidique présente deux types d'écoulements, l'écoulement continu (stratifié ou annulaire) et l'écoulement dispersé. Le choix a été fait pour cette thèse de travailler en écoulement continu stratifié, car il donne lieu à des profils de vitesse simples à représenter et modéliser, unidirectionnel dans l'hypothèse où le transfert de matière n'impacte pas l'écoulement. De plus, elle permet la maîtrise de l'aire interfaciale qui peut être maintenue constante quelles que soient les conditions de débits contrairement à l'écoulement dispersé. Ces deux points permettent d'envisager une analyse des données d'extraction plus simple. Enfin, l'écoulement stratifié facilite la séparation des phases au sein du microsystème, en sortie de ce dernier, et cela sans avoir recours à un équipement supplémentaire où le transfert de matière pourrait continuer à se produire, venant complexifier l'étude cinétique. Suivant ces prérequis, les points ci-dessous vont principalement s'axer sur l'écoulement continu et sur les pertes de charge engendrées par cet écoulement, bien que son analogue dispersé ait été abordé.

1.3.1. Les écoulements en micro-canal

À l'échelle macroscopique trois régimes d'écoulement se distinguent : laminaire, intermédiaire et turbulent. Ils sont déterminés par le nombre de Reynolds représentant le rapport entre les effets inertiels et les effets visqueux du fluide, le tout proportionnel au diamètre du canal, Éq. 19 :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho\, u\, d_{hc}}{\mu} \qquad \text{Éq. 19}$$

avec ρ la masse volumique, u la vitesse linéaire du fluide, d_{hc} correspondant au diamètre hydraulique de la conduite et μ la viscosité dynamique du fluide (pour rappel : $d_h = 4A/P$; A définissant la section de passage et P le périmètre mouillé).
Généralement, la frontière entre les régimes d'écoulement laminaire et intermédiaire correspond à un nombre de Reynolds de 2000 ; l'écoulement turbulent étant considéré pour des valeurs plus élevées oscillant entre 2000 et 10 000 [49-50].

Dans les microsystèmes, le diamètre des micro-canaux étant de l'ordre de la centaine de micromètre, le nombre de Reynolds varie généralement entre 1 et 100 [6, 20, 50-51]. Les

écoulements sont donc essentiellement laminaires et les champs de vitesses évoluent de façon continue et ordonnée en fonction du temps et de l'espace [20, 51-52]. L'analyse des phénomènes du fait de l'absence de turbulences est facilitée et les interfaces comme les aires interfaciales sont précisément contrôlées.

Selon les propriétés des solutions étudiées, des débits appliqués, de la géométrie des puces microfluidiques et du traitement des surfaces, il est possible de mettre en œuvre des écoulements dispersés (génération de gouttes ou de slugs) ou continus (flux stratifiés ou annulaires), notamment en faisant varier les paramètres suivants :

- le rapport des débits d'entrée des phases ainsi que leur vitesse respective ;
- la géométrie de mise en contact des fluides dans la puce microfluidique ;
- les caractéristiques physico-chimiques des fluides : masse volumique (ρ) viscosité (μ) et tension interfaciale (ɣ) ;
- les caractéristiques du micro-canal : c'est-à-dire sa longueur, L_c, son diamètre hydraulique, d_{hc}, ainsi que son traitement de surface (hydrophile ou hydrophobe).

En effet, en jouant sur la prépondérance des forces interfaciales, inertielles et visqueuses des fluides, il est possible de favoriser un écoulement par rapport à l'autre. Cette sélection est due au fait que :

- les forces interfaciales tendent à minimiser l'énergie interfaciale, c'est-à-dire réduire au maximum l'interface entre les deux phases ;
- les forces inertielles, *a contrario* des précédentes, vont augmenter la taille de l'interface dans la direction du flux ;
- les forces visqueuses, permettent d'obtenir une interface lisse en dissipant l'énergie de perturbation à l'interface.

- *Écoulements continus*

Deux types d'écoulements continus existent : les flux annulaires ou stratifiés [6, 51, 53].

L'écoulement annulaire se traduit par un fluide A circulant contre les parois du micro-canal et contenant en son centre le fluide B (système diphasique), Figure 12. Dans ce cas, l'interface de séparation des fluides se situe au niveau du périmètre du flux B. Cet écoulement est généré lorsque les vitesses des fluides sont élevées, rendant sa stabilisation plus délicate par rapport à l'écoulement stratifié [51].

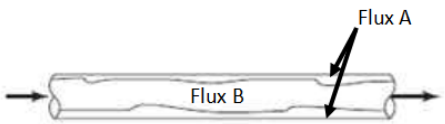


Figure 12. Flux annulaire.

En comparaison, l'écoulement stratifié est favorisé par une faible tension interfaciale ainsi qu'un fort rapport des viscosités des fluides [51]. Il se présente sous la forme de deux phases, parfaitement séparées par une interface linéaire dans la longueur du micro-canal, Figure 13. b. Généralement, cet écoulement est obtenu dans des puces présentant une géométrie de type Y (Figure 13. a) ou H. De ce fait, lorsque l'interface est correctement centrée dans le micro-canal et que la puce possède la même géométrie en entrée qu'en sortie, la séparation est facilitée.
La stabilité d'une interface dans un écoulement multiphasique est caractérisée par le nombre de Weber, We, Éq. 20 :

$$We = \frac{\rho\, u^2\, d_{hc}}{\gamma} \qquad \text{Éq. 20}$$

avec ρ la masse volumique du fluide, u la vitesse du fluide et γ la tension interfaciale.

Ou bien, Éq. 21 :

$$We = Re \times Ca \qquad \text{Éq. 21}$$

avec Re et Ca les nombres adimensionnels de Reynolds et Capillaire (définit à l'équation 22, §1.3.1).

Ce nombre adimensionnel exprime les forces inertielles en fonction des forces de tension interfaciale. Il est notamment utilisé pour paramétrer le processus de formation des gouttes ainsi qu'étudier leur comportement en microsystème [54]. De ce fait, lorsqu'il est supérieur à 1 les forces d'inertie sont prépondérantes, l'écoulement est considéré désordonné et turbulent à l'interface. A l'inverse, lorsque les forces interfaciales prédominent ($We < 1$), l'interface est estimée stable et l'écoulement continu est favorisé.

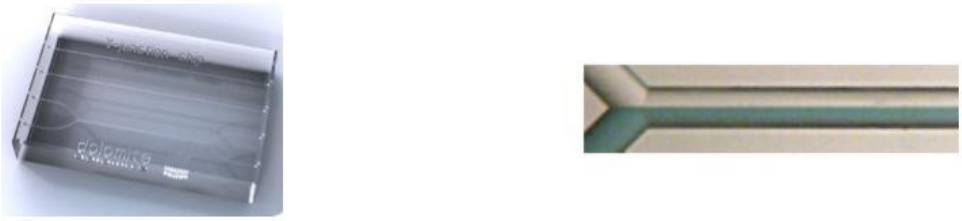


Figure 13. a) Puce microfluidique avec une géométrie Y (dolomite®) b) Photographie d'un flux stratifié (dolomite®).

- *Écoulements dispersés*

De manière générale les écoulements dispersés peuvent-être obtenus suivant trois géométries de micro-puce : co-courant, jonction en T et flux focalisé, Figure 14.

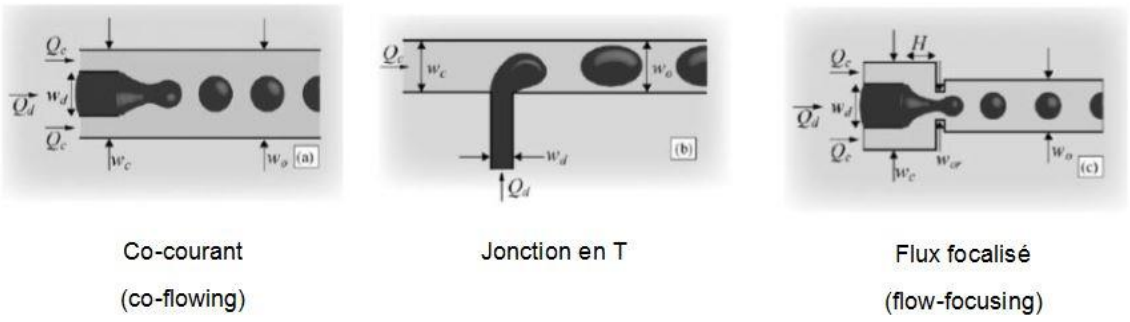


Figure 14. Géométries de micro-puces pour l'écoulement dispersé [55].

Ces écoulements sont caractérisés par la génération de gouttes ou de slugs (bouchons) dans une phase continue. La différence entre goutte et slug provient du diamètre de la goutte par rapport au diamètre du micro-canal. En effet, lorsque celui-ci est supérieur, la goutte est écrasée contre les parois et se nomme alors slug, Figure 15. a. Inversement, quand il est inférieur, la goutte garde sa sphéricité, Figure 15. b. Il est à noter que dans un micro-canal à paroi hydrophiles, la formation de gouttes aqueuses dans une phase continue organique est difficile et conduira dans la plupart des cas à la formation de slugs.

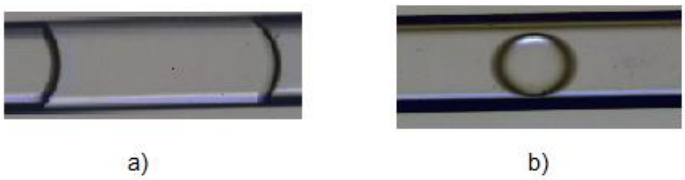


Figure 15. Essais réalisés dans une puce microfluidique en géométrie T pour un système eau / TBP-TPH avec la génération a) de slugs (phase organique continue) et b) de gouttes (phase aqueuse continue).

La formation de la goutte est obtenue par le cisaillement de la phase dispersée par la phase continue. Celle-ci est favorisée par une augmentation de la tension interfaciale entre les deux phases, une diminution de la vitesse linéaire entre les fluides et un faible rapport des viscosités. Cependant, il dépend également des propriétés physico-chimiques des fluides ainsi que de la géométrie de la puce (T ou X). La rupture des gouttes est souvent liée au nombre Capillaire, Ca, Éq. 22 :

$$\mathrm{Ca} = \frac{\mu\, u}{\gamma} \qquad \text{Éq. 22}$$

avec μ la viscosité dynamique, u correspondant à la vitesse du fluide et γ à la tension interfaciale.

Ce dernier compare les forces de cisaillement s'exprimant en fonction de la vitesse caractéristique du système, aux forces de tension interfaciale. Lorsqu'il est inférieur à 1, il y a prédominance des forces de tension interfaciale favorisant la production de gouttes. Inversement, quand il est supérieur à 1, les forces de viscosité sont plus grandes, ce qui tend à étirer l'interface, et à la formation d'un écoulement annulaire ou stratifié.

1.3.2. Pertes de charge en écoulement continu

- *Différentes approches pour évaluer les pertes de charge*

En monophasique, l'écoulement étant laminaire et avec les faibles dimensions des microsystèmes, le fluide s'écoulant dans les micro-canaux présente un profil de vitesse du type Poiseuille (profil de vitesse parabolique) (Éq. 23) ; souvent caractérisé par sa résistance hydraulique, $\mathrm{R_{hyd}}$, Éq. 24 [56].

$$\left(\frac{\partial^2 \mathrm{u}}{\partial \mathrm{x}^2}+\frac{\partial^2 \mathrm{u}}{\partial \mathrm{y}^2}\right)=\frac{\Delta \mathrm{P}}{\mu \mathrm{L_c}} \qquad \text{Éq. 23}$$

$$\mathrm{R_{hyd}}=\frac{\Delta \mathrm{P}}{\mathrm{Q}} \qquad \text{Éq. 24}$$

avec u correspondant à la vitesse du fluide, $\Delta \mathrm{P}$ la perte de charge (différence de pression entre l'amont et l'aval du micro-canal) et Q le débit dans le micro-canal.

Sachant que le fluide côté parois est soumis à une condition de non glissement (vitesse nulle), $\mathrm{R_{hyd}}$ dépend alors du périmètre P et de la section de passage A du fluide dans le micro-canal. Cette dépendance peut être introduite par un facteur adimensionnel de correction géométrique, Γ:

$$\Gamma=\frac{\mathrm{R_{hyd}}}{\mathrm{R^*_{hyd}}}=\frac{\Delta \mathrm{P}}{\mathrm{Q}}\frac{\mathrm{A}^2}{\mu\, \mathrm{L_c}} \qquad \text{Éq. 25}$$

avec $\mathrm{R^*_{hyd}}=\mathrm{A}^2/\mu\, \mathrm{L_c}$, où μ correspond à la viscosité dynamique du fluide et $\mathrm{L_c}$ la longueur du micro-canal.

La perte de charge est donc exprimée de la manière suivante, Éq. 26 :

$$\Delta P = \Gamma \, R_{hyd}^{*} \, Q \qquad \text{Éq. 26}$$

Néanmoins, la détermination du facteur de correction géométrique passe par l'application de formules mathématiques relativement complexes [56]. Suivant le degré de précision voulu dans l'étude, il sera donc préférable d'utiliser directement l'Éq. 24.

Il existe deux façons de quantifier les pertes de charge, elles peuvent être déterminées :

- expérimentalement, à l'aide de capteurs de pression ou de pression différentielle ;
- par calculs théoriques [57-60], en utilisant l'équation de Darcy-Weisbach (Éq. 27) pour des portions de canal linéaire, notamment en flux stratifiés.

$$\Delta P = f_D \frac{L_c \, \rho \, u^2}{d_{hc} \, 2} \qquad \text{Éq. 27}$$

avec f_D le coefficient de pertes de charge.
Ce coefficient de perte de charge, f_D, est un nombre adimensionnel représentant les contraintes de cisaillements par rapport à l'écoulement local du fluide. Néanmoins, il est à noter que le coefficient de Faning, f_F, est également souvent utilisé. Il est aisé de convertir l'un des deux coefficients de perte de charge à l'aide de l'Éq. 28, ci-après :

$$f_D = 4 \, f_F \qquad \text{Éq. 28}$$

La distinction est nécessaire car, suivant la littérature étudiée, l'un ou l'autre de ces coefficients est utilisé, modifiant alors la formule permettant de calculer les pertes de charges en micro-canal. Il est à noter que ce coefficient est déterminé à l'aide de formules, empiriques ou non, qui sont fonctions du régime de l'écoulement. Le régime laminaire étant majoritairement présent en microfluidique, seules les formules traitant de ce cas sont présentées ici.

Sharma *et al.* [57] et Steinke *et al.* [60] utilisent une fonction polynomiale pour calculer le nombre de Poiseuille, C, (Éq. 29) considérant le plus petit rapport, α_c, de la hauteur du micro-canal sur sa largeur ou inversement ($0 \leq \alpha_c \leq 1$), pour une section de micro-canal rectangulaire [61].

$$C = 96 \, (1 - 1{,}35 \, \alpha_c + 1{,}95 \, {\alpha_c}^2 - 1{,}70 \, {\alpha_c}^3 + 0{,}96 \, {\alpha_c}^4 - 0{,}25 \, {\alpha_c}^5) \qquad \text{Éq. 29}$$

Dans le cas du coefficient de perte de charge f_D, Éq. 30 :

$$C = f_D \, Re \qquad \text{Éq. 30}$$

Par ailleurs, le calcul des pertes de charges est fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement. Or, lorsqu'un fluide s'écoule dans une conduite, un profil de vitesse est créé dès l'entrée du fait des contraintes de cisaillement aux parois. Il y a donc la formation d'une zone dite d'entrée avec un profil de vitesse non établi, nécessitant une certaine distance de conduite afin d'observer un régime de vitesse développé constant, Figure 16.

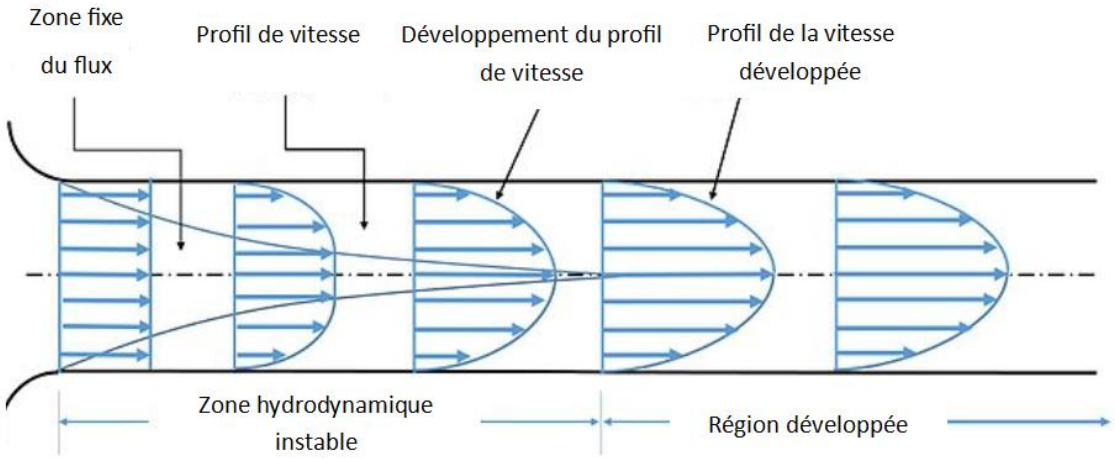


Figure 16. Écoulement d'un fluide dans une conduite, présentant un profil de vitesse non établi en entrée.

À l'échelle micrométrique, les distances de conduites étant très courtes (de l'ordre de la dizaine de centimètre), la zone du profil de vitesse développée peut ne pas être atteinte [57]. Or, certaines études [62-64] montrent alors qu'à faible nombre de Reynolds, donc en système microfluidique, la dimension de cette zone est approximativement égale à la largeur du micro-canal. Par ailleurs, Ahmad *et al.* [65] ont étudié l'applicabilité des corrélations de l'échelle macroscopique permettant de calculer la longueur de la zone hydrodynamique non stable, à l'échelle microscopique ; elles sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Correspondance des valeurs expérimentales avec les corrélations de l'échelle macroscopique pour déterminer la longueur de la zone hydrodynamique non stable à l'échelle microscopique [65].

Auteurs	Corrélations	Correspondance avec les valeurs expérimentales
Han [66]	$\frac{L_e}{d_h} = 0{,}0752\ Re$	Relations linéaires valables pour Re > 10 et $\alpha_c = 1$.
Wiginton *et al.* [67]	$\frac{L_e}{d_h} = 0{,}09\ Re$	
Atkinson *et al.* [68]	$\frac{L_e}{d_h} = 0{,}625 + 0{,}04\ Re$	Bons résultats pour des micro-canaux de section carrée (100 µm et 200 µm) à faible Re (0,5 à 5) et résultats corrects pour une section carrée de 500 µm à plus faible Reynolds.
Chen [69]	$\frac{L_e}{d_h} = \frac{0{,}63}{0{,}035\ Re + 1} + 0{,}044\ Re$	

Compte tenu de ces résultats, des corrélations plus adaptées aux systèmes microfluidiques ont été développées à l'aide des quatre corrélations précédentes, Tableau 2, par Ahmad *et al.* [65].

Tableau 2. Corrélations "adaptées" aux systèmes microfluidiques [65].

Corrélations	Domaine d'applicabilité
$\frac{L_e}{d_h} = \frac{0,63}{0,035\ Re + 1} + 0,0752\ Re$	Bons résultats pour des micro-canaux de section carrée avec un diamètre hydraulique inférieur à 500 µm et pour un Reynolds de 0,5 à 100. Divergence de 15 % avec les valeurs expérimentales.
$\frac{L_e}{d_h} = \frac{0,6}{0,14\ Re + 1} + 0,0752\ Re$	Même domaine d'applicabilité que la précédente avec, cependant, les incertitudes de calculs peuvent atteindre 30 %.
$\frac{L_e}{d_h} = \frac{0,55}{0,13\ Re + 1} + 0,065\ Re$	Bonne correspondance pour une large gamme de diamètre hydraulique avec un $\alpha_c <$ 3 et pour un Reynolds de 0,5 à 100. Néanmoins la précision de l'équation n'est que de 60 %.

Il est à noter que du fait des contraintes de cisaillements plus importantes, les coefficients de pertes de charge sont plus élevés dans cette zone [60], leurs calculs devenant erronés [65]. Afin de pallier cette problématique, un coefficient de perte de charge apparent [60], f_{app}, est introduit. Il prend en compte les pertes de charge calculées à l'aide de l'équation de Darcy-Weisbach, Éq. 27, et ajoute un terme représentatif du défaut de pression de la zone hydrodynamique non établie. L'équation globale des pertes de charge dans le micro-canal [60] est alors sous la forme suivante :

$$\Delta P = \frac{\kappa_e\, \rho\, u^2}{2} + \frac{\kappa_s\, \rho\, u^2}{2} + \frac{2\,(f\,Re)\,\rho\, u^2 L_c}{d_{hc}^2} + \frac{\kappa(x)\,\rho\, u^2}{2} \qquad \text{Éq. 31}$$

avec κ_e, κ_s et $\kappa(x)$ les facteurs de friction (facteurs d'Hagenbach) respectivement en entrée et sortie de micro-canal ainsi qu'à la distance de la zone hydrodynamique non établie.

L'Éq. 32 se décompose en quatre termes :

- les deux premiers représentent les pertes de charge en entrée et sortie du micro-canal ;
- le troisième, la perte de charge dans la région développée ;
- puis, l'ajout d'une pression pour symboliser la perte de charge dans la zone hydrodynamique non établie.

Néanmoins, l'applicabilité de cette équation comporte comme prérequis de connaitre la longueur de la zone hydrodynamique non établie et d'éliminer les pertes de charge en entrée et sortie de micro-canal par la variation de la longueur de celui-ci, tout en gardant les mêmes conditions d'entrée. T.J John *et al.* [70] ont ainsi utilisé deux micro-puces de 5 cm et 10 cm de long pour négliger les effets d'entrée et de sortie sur le calcul des pertes de charge dans le micro-canal (10^3 Pa à 10^4 Pa).

- *Ce qui va être utilisé*

Dans cette thèse, les pertes de charge dans le micro-canal aqueux et organique vont être calculées suivant la formule ci-dessous :

$$\Delta P_{puce} = \frac{C}{Re} \frac{L_c \, u^2 \, \rho}{d_{hc} \, 2} \qquad \text{Éq. 32}$$

L'Éq. 32 est une variante de celle de Darcy-Weisbach, faisant apparaître le coefficient de perte de charge de Darcy (C/Re). Bien qu'elle soit valable dans le cas d'un écoulement monophasique, nous l'avons quand même utilisée afin d'obtenir une estimation des pertes de charges engendrées dans la puce microfluidique.

La longueur de la zone hydrodynamique non établie dans le canal microfluidique peut être calculée suivant les formules rassemblées dans le Tableau 2. Quelle que soit l'équation utilisée, les proportions de ces zones par rapport à la longueur du micro-canal et en fonction de l'augmentation des débits des phases aqueuse et organique oscillent globalement de 1 % à 10 %. Bien que ces valeurs restent faibles, la première équation est sélectionnée en raison de la bonne correspondance entre son domaine d'applicabilité et celui de nos expériences.

Les pertes de charge dans les conduites, hors puce microfluidique, sont déterminées suivant un écoulement de type Poiseuille, Éq. 33 :

$$\Delta P_{cond} = \frac{8 \, \mu \, Q_v \, L_{cond}}{\pi \, r_{cond}^4} \qquad \text{Éq. 33}$$

avec Q_v le débit d'une phase dans une conduite ainsi que L_{cond} et r_{cond} correspondant respectivement à la longueur et au rayon interne d'une conduite.

1.3.3. Conclusion

La détermination des pertes de charge en micro-canal est simplifiée car les flux en présence sont essentiellement laminaires et que les équations sont alors du type Poiseuille. Néanmoins, du fait des faibles dimensions de ce dernier, de l'ordre de la centaine de micromètre dans la largeur / hauteur et du centimètre dans la longueur, les profils de vitesse des fluides sont paraboliques et une certaine longueur, spécifique à chaque système chimique et géométrique, est requise pour que ces profils atteignent leur forme établie. Cette longueur étant généralement de l'ordre de la largeur du micro-canal, elle aura donc un impact non négligeable sur les pertes de charge et notamment à faible vitesse des phases. Il sera donc nécessaire, suivant les conditions opératoires (nombre de Reynolds, diamètre du micro-canal, etc.) de correctement les estimer pour décrire au mieux les phénomènes hydrodynamiques et de transfert dans le microsystème utilisé.

1.4. Le transfert de matière en microsystème

Chez la plupart des auteurs, les performances du transfert de matière sont évaluées au moyen d'une constante de transfert de matière. On trouvera ainsi la notation k_La exprimée en s^{-1}, qui correspond au coefficient global volumétrique de transfert de matière [36, 71]. Il peut être également noté K_{obs}'[72], ou $k_L\alpha$ [73]. Certains auteurs font le choix de l'appeler vitesse totale de transfert de matière et la note k_m (s^{-1}) [73].

Si cette constante englobe les résistances au transfert dans les deux phases, elle est dénommée dans ce cas constante globale de transfert de masse. Elle est exprimée la plupart du temps en $mm.s^{-1}$, $cm.s^{-1}$ ou $m.s^{-1}$ et se trouve sous la notation de k_L [33, 71, 74-75] [75], de k [72], de K_m [76] ou encore de K_g [4, 77-78].

Leurs expressions mathématiques diffèrent les unes des autres, les auteurs adaptant leurs calculs aux systèmes chimiques et expérimentaux mis en œuvre. Toutefois, ces constantes peuvent être calculées en fonction d'un gradient de concentration et du temps de contact entre les phases, comme décrit dans les paragraphes ci-dessous.

Outre la constante globale, les constantes cinétiques individuelles de transfert de masse ont également différentes notations. Visant à décrire plus finement les phénomènes intervenant au cours du transfert de matière, elles sont généralement liées à la loi de composition des résistances (§1.1.2) ou la description d'une réaction chimique et/ou d'extraction.

Les termes k_r et k_f, K_r et K_f, k_{ao} et k_{oa}, ou K_1 et K_{-1} sont ainsi utilisés pour traduire les constantes de vitesse d'extraction d'une réaction chimique dans le sens direct et indirect et peuvent être exprimée en $m.s^{-1}$ ou en s^{-1} [23, 79-81].

1.4.1. Détermination des constantes de transfert en microsystème

Les recherches bibliographiques menées sur ce sujet montrent une tendance à l'utilisation des micro-puces en écoulement dispersé pour mesurer les constantes de transfert qu'elles soient globales, diffusionnelles et chimiques. L'écoulement continu est plutôt employé pour réaliser des expériences de mesure de coefficient de diffusion moléculaire. Cette distinction vient du fait qu'en écoulement dispersé et suivant les paramètres appliqués sur l'écoulement, il est possible de favoriser un régime de transfert par rapport aux autres : par exemple, se placer dans un régime chimique en ayant un diamètre de goutte élevé et/ou un régime de formation adapté afin d'avoir une advection majoritaire par rapport à la diffusion moléculaire à l'interface [82]. Bien que les écoulements continus soient utilisés pour des mesures de coefficient de diffusion moléculaire, des expériences de réactions volumiques ont toutefois été réalisées dans des micro-puces de géométrie Y-Y. Cette réaction s'avère fortement intéressante lorsqu'elle a lieu dans les films fins de liquide de part et d'autre de l'interface car, il est alors possible de s'affranchir de la limitation diffusionnelle à l'interface et de mesurer seulement la cinétique chimique de la réaction d'extraction.

Une étude [83] (Darekar *et al.*) porte ainsi sur la variation du coefficient de transfert de matière volumique, k_La, (§1.1.1) du zinc par le D2EHPA (Di(2-ethylexyl) acide phosphorique) en fonction des paramètres du microsystème, en comparant une micro-puce de géométrie T avec un serpentin et une micro-puce séparation / recombinaison, Figure 17. Un des premiers points à noter est qu'en réduisant le temps de séjour de 98 s à 5 s par l'augmentation des débits, le coefficient de transfert de matière volumique augmente de 10^{-4} s^{-1} à 10^{-2} s^{-1}. Ce résultat est des plus logiques car l'augmentation des débits revient à créer une dispersion plus fine dans la géométrie T et générer un flux annulaire dans l'autre, améliorant donc la surface d'échange totale entre les deux phases.
Les coefficients de transfert de matière pour les deux géométries sont du même ordre de grandeur, compris entre $2x10^{-2}$ $m.s^{-1}$ et $7x10^{-4}$ $m.s^{-1}$, leur valeur dépendant essentiellement du paramètre fixe (*e.g.* Reynolds ou temps de séjour) et des caractéristiques géométriques. De manière générale, le coefficient de transfert de matière volumique sera supérieur en microsystème par rapport aux techniques conventionnelles telles que le mélangeur décanteur, l'extracteur centrifuge ou la colonne pulsée.

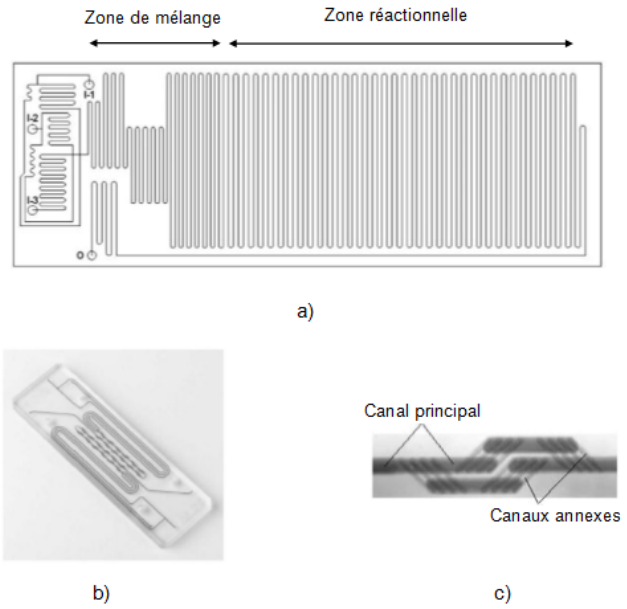


Figure 17. Représentation a) d'une micro-puce de géométrie T avec un serpentin, b) une photographie d'une micro-puce de séparation / recombinaison et c) un grossissement de ses canaux [83].

Nemer *et al.* [84] ont étudié le transfert de matière du néodyme en phase organique dans le cadre de son extraction liquide-liquide par le HTTA et le TBP *via* un outil classique, l'extracteur centrifuge, ainsi que dans une puce microfluidique de géométrie flux-focalisés. Le transfert s'effectue suivant une réaction du premier ordre et fait état d'un coefficient de transfert global, regroupant les transferts de matière à l'interface liquide-liquide de la goutte et aux travers de n'importe quel gradient de concentration dans le fluide. Deux régimes de transfert ont alors été déterminés : un cinétiquement limité par la réaction chimique et l'autre par le transfert interne dans la goutte. Néanmoins, en couplant les calculs du nombre de Peclet d'une goutte, représentant le transfert par advection sur celui par diffusion, Éq. 34, avec le nombre de Biot massique, qui fait état de la résistance au transfert d'un milieu, Éq. 35, le transport cinétique dans la goutte est alors supérieur ou comparable à son transport diffusif interne.

$$\mathrm{Pe_g} = \frac{\mathrm{v_{rel,g}}}{\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d_g}}{4} \qquad \text{Éq. 34}$$

$$\mathrm{Bi} = \frac{\mathrm{k_{eff}}}{\mathrm{D}}\frac{\mathrm{d_g}}{4} \qquad \text{Éq. 35}$$

avec D le coefficient de diffusion moléculaire du soluté, $\mathrm{v_{rel,g}}$ et $\mathrm{d_g}$ correspondant respectivement à la vitesse relative et au diamètre de la goutte.

Les résultats indiquent un régime de transfert plus mixte que purement chimique. Cependant, le nombre de Biot massique ne prend pas en compte les effets de la dispersion de Taylor

(dispersion du soluté par convection à l'aide des champs de vitesses de l'écoulement du liquide) qui pourraient augmenter les phénomènes de transport et suppose que la goutte est totalement sphérique. Par ailleurs, la perte de concentration en néodyme du film fin de liquide entre la goutte et les parois n'est pas prise en compte dans les calculs.
Il est donc intéressant de noter que les hypothèses peuvent modifier l'estimation du régime limitant en transfert de matière à l'échelle micrométrique.

En 2015, Yamamoto *et al.* [79] se sont intéressés à la détermination de la constante cinétique d'extraction, k_{ao}, du plutonium(IV) dans l'acide nitrique 3 M par le TBP 30 %-TPH à l'interface ; en flux stratifiés co-courant dans des micro-puces de géométrie Y-Y de longueurs variables et de même diamètre. Dans les expériences, les débits des phases aqueuses et organiques ont été gardés identiques et la concentration en plutonium était fixée à 140 $g.L^{-1}$, afin d'obtenir des concentrations détectables en sortie de micro-puce pour des temps de séjour allant de 0,4 s à 4,8 s. Leur modèle réactionnel, Éq. 36, est basé sur la diffusion du plutonium de la phase aqueuse vers l'interface, sur la réaction interfaciale du premier ordre de complexation du plutonium(IV) par le TBP et sur la diffusion moléculaire du complexe en phase organique, Figure 18.

$$\frac{[Pu(NO_3)_4 2TBP]}{C_0} = \left(\frac{D_c}{D_c+1}\right)\left\{1 - \exp\left(-\tau_s \left(\frac{A}{V}\right)\frac{k_{d1}k_{d2}(k_{ao}+k_{oa})}{k_{ao}k_{d2}+k_{d1}k_{d2}+k_{oa}k_{d1}}\right)\right\} \qquad \text{Éq. 36}$$

avec C_0 la concentration initiale en plutonium(IV) dans la phase aqueuse, D_c correspondant au coefficient de distribution, τ_s le temps de séjour, A/V l'aire interfaciale spécifique d'échange, k_{d1} et k_{d2} les constantes respectives du transfert diffusif du plutonium(IV) de la phase aqueuse à l'interface et du complexe de l'interface à la phase organique (avec $k_{d1,d2} = D_{aq,org}/l_{c,aq,org}$) ainsi que k_{ao} et k_{oa} faisant référence à la constante cinétique d'extraction et de désextraction du complexe. k_{ao} a été déterminé par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de $C_{Pu}^{org}/C_{Pu}^{aq,ini}$ et estimée à $1{,}5 \times 10^{-5}$ $m.s^{-1}$.

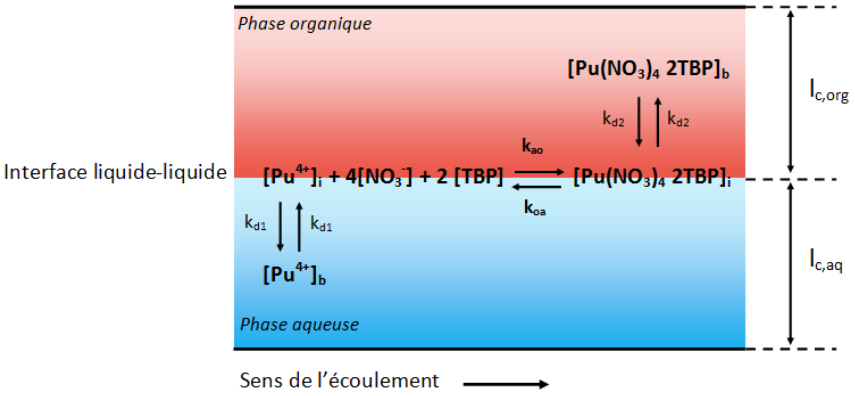


Figure 18. Schéma réactionnel de la complexation du plutonium(IV) dans l'acide nitrique 3 M à l'interface par le TBP-TPH 30 % [79].

Cette valeur est toutefois deux fois plus élevée que celle obtenue par la méthode de la goutte unique suivant Baumgärtner [85], où la diffusion moléculaire dans la goutte a été négligée. Par contre, des études plus récentes effectuées par Berlemont [11] présentent cette même valeur de cinétique pour la constante globale en phase aqueuse. Par ce résultat et suivant la loi de composition des résistances, la constante cinétique doit alors être supérieure à $1{,}5 \times 10^{-5}$ m.s^{-1}.

Les travaux de Nichols *et al.* [82] portent sur la mesure de la constante cinétique chimique de transfert des espèces présentes dans le procédé TALSPEAK (Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorus reagent Extraction for Aqueous Komplexes), équivalent du procédé DIAMEX-SANEX, processus de séparation des actinides mineurs des solutions de hautes activités issues de l'aval du procédé PUREX [86] pour la France. Cette étude a été réalisée avec des microsystèmes en flux dispersés. Pour ce faire, le dispositif expérimental, Figure 19, a été configuré de sorte que le régime limitant du transfert de masse soit chimique, grâce à la prépondérance du mélange advectif dans les gouttes formées [87] par rapport à la diffusion moléculaire à l'interface ou la cinétique de transfert à l'interface de la goutte. Contrairement aux autres articles cités précédemment, les gouttes générées sont du type slugs.

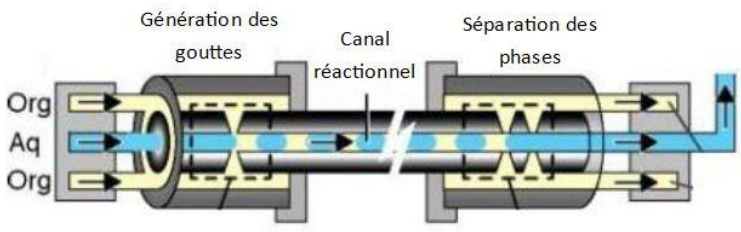


Figure 19. Dispositif expérimental de Nichols et al. [82].

Le modèle cinétique utilisé dans l'étude, Éq. 37, est basé sur une réaction du premier ordre par rapport au soluté. L'extraction des lanthanides est réalisée par un extractant acide jouant le rôle d'échangeur cationique.

$$\frac{C_{eq} - C}{C_{eq} - C_0} = e^{-k_{oa}(A/V)(1+(Q_{org}/Q_{aq})D_c)\tau_s} \qquad \text{Éq. 37}$$

avec C_{eq}, C et C_0 les concentrations respectives du soluté à l'équilibre, à un temps donné et initiale. k_{ao} et k_{oa} correspondants aux constantes cinétique d'extraction et de ré-extraction, D_c au coefficient de distribution ($D_c = k_{ao}/k_{oa}$), A/V à la surface spécifique d'une goutte et Q_{org}, Q_{aq} les débits volumiques respectifs des phases organique et aqueuse.

La détermination de la constante cinétique d'extraction, dans ce cas la constante chimique d'extraction k_{ao}, passe par la correspondance de la constante de ré-extraction, k_{oa}, avec l'Éq. 37 et par une mesure annexe afin d'obtenir le coefficient de distribution ($k_{ao} = k_{oa} K_D$). Dans les essais réalisés avec de l'europium une constante cinétique chimique de transfert de 9,1x10^{-7} m.s^{-1} est obtenue. En comparaison, celle obtenue en cellule de Lewis, dans les mêmes conditions chimiques, est de 3x10^{-7} m.s^{-1}. L'auteur précise que la différence entre les deux constantes devrait être plus élevée, étant donné que la cellule de Lewis génère une forte résistance diffusionnelle au niveau de l'interface des deux phases [11].

Dessimoz *et al*. [40] ont travaillé sur la réaction instantanée de neutralisation de l'acide trichloroacétique (CCl_3COOH) en phase organique par la soude en flux stratifiés et dispersés. Dans les deux cas, le coefficient de transfert, $K_{1,org}$, est déterminé suivant l'Éq. 38 basée sur la relation entre les concentrations du soluté en phase organique et le temps réactionnel.

$$K_{1,org} = -\frac{1}{\tau_R\, a} \ln\left(\frac{C_{1,org}}{C_{1,org\,0}}\right) \qquad \text{Éq. 38}$$

avec $K_{1,org}$ la constante globale de transfert en phase organique, a l'aire interfaciale spécifique d'échange, τ_R correspondant au temps réactionnel, $C_{1,org}$ et $C_{1,org\,0}$ aux concentrations en phase organique en sortie de puce et initiale.

Dans le cas des expériences en flux stratifiés, le modèle du film est utilisé avec la théorie de Hatta, Figure 20.

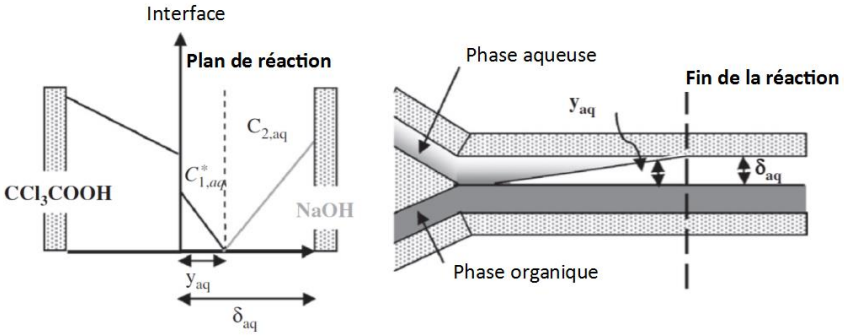


Figure 20. Réaction de neutralisation de l'acide par la base en phase aqueuse en flux stratifiés en appliquant la combinaison de la théorie du double film et de Hatta [40].

Les résultats montrent une constante globale de transfert plus élevée lorsque la concentration initiale aqueuse en soude et de la vitesse linéaire des phases sont plus importantes. En revanche une diminution de $K_{1,org}$ est observée lorsque la distance entre l'interface et le plan de réaction est plus importante. Toutefois, en raison du manque de données sans réaction chimique, l'auteur n'a pas pu estimer l'impact de la réaction chimique d'extraction sur ces constantes de transfert. De plus, Dessimoz *et al.* [40] ajoutent que la présence des effets Marangoni est connue dans ce système chimique, ayant pour effet d'améliorer grandement les constantes cinétique de transfert de matière. Néanmoins, ces effets Marangoni n'ont pas pu être observés dans leur système et la prise en compte de ces phénomènes requiert un modèle plus complexe que celui du double film [42].

Dans le cas d'un écoulement dispersé, Figure 21, la constante globale de transfert dépend uniquement de la vitesse des slugs, où deux hypothèses pour le transfert de matière sont établies :

1- l'advection, due aux circulations internes dans chaque slugs, est majoritaire par rapport à la diffusion moléculaire. Il y a donc un mélange complet pour chacun des slugs ;
2- la diffusion moléculaire, due aux gradients de concentration entre les slugs, est supérieure à l'advection. Le fluide est donc supposé immobile dans chaque slug et la théorie du double film est applicable.

Le transfert de matière dans cet écoulement dispersé est donc régi par un mécanisme diffusif et advectif où l'augmentation du coefficient de transfert de matière est dû à des circulations internes plus accentuées (augmentation de la vitesse).

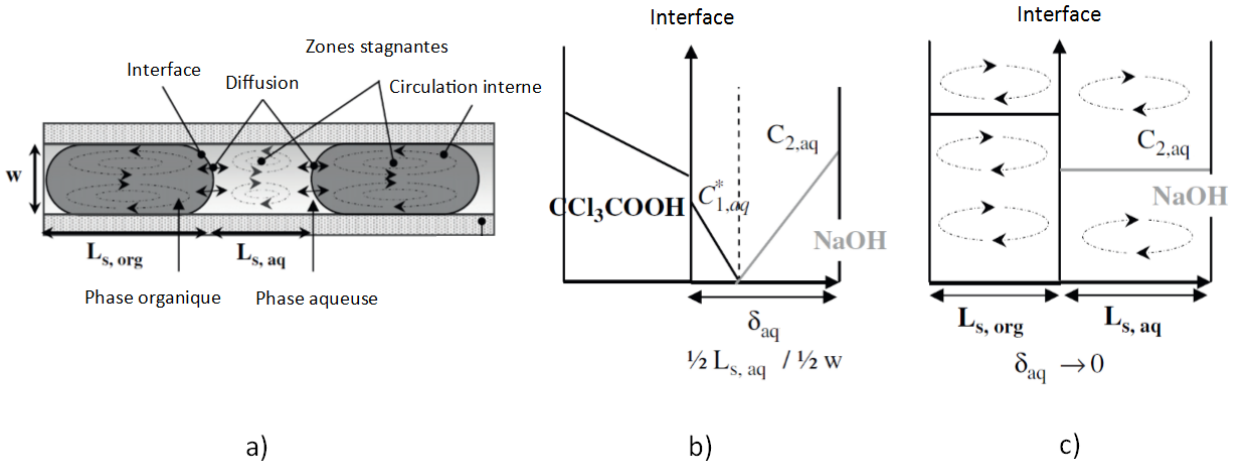


Figure 21. Réaction de neutralisation de l'acide par la base en phase aqueuse en flux dispersés avec a) les différents mécanismes de transfert présent dans le micro-canal puis les profils de concentrations b) par la méthode du double film et de la théorie de Hatta et c) par mélange complet dans les slugs [40].

1.4.2. Conclusions

Il n'existe pas un accord commun quant à l'utilisation des modèles macroscopiques pour l'étude du transfert de matière à l'échelle micrométrique. Tous les auteurs ne s'entendent pas sur celui qui serait le plus adapté à la microfluidique. Nous pouvons par exemple noter dans la référence [40] l'utilisation du modèle du double film, alors que les travaux de Nathalie Raimondi [6] indiquent que ce modèle et celui de la couche limite ne sont pas adaptés pour les microsystèmes, leurs hypothèses étant trop simplificatrices. En effet, avec les faibles dimensions des canaux microfluidiques, les gradients de concentrations sont présents au sein des phases sans être limités à l'interface [88] et des mouvements d'advection ont aussi été observés au niveau des deux films [89]. La résistance au transfert de matière n'est donc plus seulement localisée au niveau de l'interface liquide-liquide.

La bibliographie sur le transfert de matière en micro-canal montre bien un manque d'études sur les constantes cinétiques chimiques en écoulement continu. Par ailleurs, peu d'articles font référence à une application dans le domaine nucléaire. Bien que le principe de l'extraction liquide-liquide reste inchangé, les systèmes microfluidiques doivent être adaptés afin de s'aligner aux consignes de sûreté / sécurité nucléaire (*e.g.* les volumes et activités des espèces chimiques, comme le plutonium, sont limitées suivant les enceintes de confinement). La nucléarisation d'un système microfluidique engendre donc de nouvelles restrictions sur les volumes nécessaires aux analyses. Les techniques d'analyses doivent alors s'adapter et se miniaturiser, c'est ce qui est abordé succinctement au point suivant.

1.5. Analyses en ligne miniaturisées

Comme les activités totales des radioéléments par enceinte de confinement sont contrôlées, les expérimentations en fortes concentrations sont limitées voire interdites sous sorbonne. Suivant cela, il est nécessaire de travailler en boîte à gants, Figure 22, mais des contraintes expérimentales supplémentaires sont attendues, comme par exemple, la préhension des connectiques microfluidiques avec les gants de protection (beaucoup plus épais que des gants de laboratoire).
Il en revient donc de même à la capacité de sortir un ou plusieurs échantillons de l'enceinte de confinement afin d'effectuer diverses analyses.



Figure 22. Photographie d'une boîte à gants, dans l'installation ATALANTE au CEA de Marcoule, contenant une colonne de goutte unique faisant 1,5 m de haut.

C'est pour cela que le couplage d'analyses en ligne aux outils microfluidiques d'extraction se développe peu à peu, pour réduire au maximum les étapes entre l'échantillonnage et l'analyse en elle-même ainsi que les sources d'erreurs ou de risques liées à la manipulation par l'expérimentateur. Néanmoins, toute cette théorie repose uniquement sur la quantité minimale requise afin de quantifier un échantillon.

La fluorescence d'éléments ou de molécules organiques est ainsi très largement utilisée soit pour quantifier l'extraction comme l'ont fait Salmon *et al.* [90] ou pour localiser les flux [91-92].

L'analyse en ligne par HPLC est également très répandue avec, par exemple, la mise en œuvre sur une même puce microfluidique de flux segmentés dont les composés organiques sont analysés *in situ* par HPLC [93]. L'équipe de Heiland a également réussi le tour de force de réunir, sur une unique puce de verre, HPLC et nano-ESI-MS pour analyser les produits organiques issus de réactions amino-catalytiques [94].

Le développement d'outils adaptés à la spectrophotométrie UV-vis et basés sur des micro-canaux en forme de Z permettant de limiter la quantité d'échantillon à analyser est déjà proposé par de nombreux fournisseurs tels que SI Photonics, StellarNet ou Ocean Optics, Figure 23. Toutefois certains auteurs ont développé leur propre système comme Rodriguez-Ruiz *et al.* [95] dans le cadre de la détermination de la concentration d'uranium(VI) ou bien encore Fuchs lors d'expériences d'extraction de protéines par électrochimie. La conception de son montage expérimental lui permet d'ailleurs de remplacer la spectrophotométrie par de l'ESI-MS [96].



Figure 23. Exemples de cellules UV-vis permettant l'analyse en ligne au moyen de fibres optiques. De gauche à droite : micro volume flow through cell (SI Photonics), MFC 2 cm (StellarNet Inc), FIA-Z-SMA flow cell (Ocean Optics).

Certaines équipes ont aussi travaillé sur le développement de micro-puces avec des micro-piliers [97-98] nécessitant seulement 2 µL d'échantillon pour qu'une analyse soit réalisée mais cette technologie est actuellement encore en développement.

De nombreux auteurs ont aussi recours à la spectroscopie Raman, que ce soit en milieu liquide-gaz [99] pour l'analyse en ligne de réactions de synthèse organique [100], comme dans le domaine du nucléaire pour l'extraction d'acide nitrique par le TBP 30 %-dodecane en flux stratifiés [80].

Le domaine de la synthèse organique pousse aussi à l'émergence d'analyses par RMN couplées à des outils microfluidiques. Le suivi de l'arylation du furane réalisé par Rehm *et al.* [101] en est un bon exemple.

Certaines méthodes sont plus récentes et exploratoires tel l'usage d'un RLC-mètre [102] pour la mesure de la conductance ou la réfractométrie en milieu CO_2 supercritique sur flux segmentés [74].

1.6. La modélisation numérique des réactions d'extraction

Les outils de modélisation numérique sont d'une grande aide à l'étude des phénomènes de transfert notamment lorsqu'il est nécessaire d'y coupler l'hydrodynamique. Ainsi, il est possible de prendre en compte la géométrie d'un système donné et les paramètres d'écoulements tels que la vitesse ou le régime d'écoulement, les viscosités, l'épaisseur des interfaces, etc.

Etant propres à chaque réaction étudiée et système mis en place, il difficile de faire une description exhaustive des différents modèles analytiques existants, bien qu'ils s'appuient majoritairement sur les théories décrites au §1.2.3. Il est toutefois à noter que ceux-ci sont également utilisés en complément des logiciels de modélisation pour vérifier la pertinence des résultats obtenus. De nombreux logiciels sous licence comme COMSOL Multyphysics, ANSYS-Fluent ou des logiciels libres tels que Scilab et OpenFoam permettent de réaliser des modélisations complexes. Ces logiciels offrent des outils « clefs en main » qui facilitent la modélisation mais peuvent nécessiter des temps de calcul élevés, surtout dans le cas de l'hydrodynamique, étape généralement la plus longue lors d'une modélisation (de quelques heures à semaines).

L'objectif de ces travaux de thèse étant la détermination de la constante cinétique chimique d'extraction de l'uranium(VI) par le TBP, la connaissance des concentrations interfaciales des différents composés chimiques est donc requis. Ceci peut être réalisé aisément par modélisation de l'hydrodynamique puis, implémentation des profils de vitesses dans les équations d'advection – diffusion. Dans le cas présent, écoulement parallèle co-courant dans une conduite linéaire, la miniaturisation permet d'obtenir un écoulement de Stokes, laminaire. Le modèle de résolution hydrodynamique sera donc moins nécessiteux en puissance de calcul, car toutes les turbulences d'écoulements sont évitées. Néanmoins, quand cela n'est pas possible, la modélisation des phénomènes qu'ils soient hydrodynamiques et/ou de transfert de matière peut être simplifiée par rapport à l'expérimental. C'est une approche assez commune dans les écoulements, notamment ceux en gouttes, où les phénomènes peuvent être, symétriques [103]. Lubej *et al.* [103] ont ainsi modélisé, au moyen de leur propre modèle analytique, uniquement le quart d'un canal microfluidique où s'écoule une goutte. Ils ont donc appliqué les équations hydrodynamiques et de transfert de masse en considérant la puce microfluidique entièrement reproduite dans le modèle. En procédant ainsi, les temps de calcul

sont grandement réduits et un maillage plus fin, donc des résultats plus précis, est possible. Les données finales de modélisation sont alors obtenues par jeu de symétries et sont en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux (hydrodynamique et transfert de matière).

Dans la littérature, Hellé *et al.* [23] ont modélisé sous COMSOL v3.5 deux systèmes d'extraction dans une puce microfluidique de géométrie Y-Y, le premier étant l'europium(III) par le malonamide DMDBTDMA et le second, uranium(VI) par l'Aliquat® 336. Dans les deux cas, la modélisation a permis d'optimiser les conditions expérimentales et pour le système uranium(VI)-Aliquat®336 de déterminer la constante globale de transfert du soluté. Toutefois, pour simplifier la résolution de l'hydrodynamique en 3D sous COMSOL, le modèle bi-fluide basé sur l'équation de Navier-Stokes pour un écoulement laminaire a nécessité une modification de la géométrie des micro-canaux par rapport à l'expérimental, en passant d'une section hémicirculaire à rectangulaire. Le maillage s'est alors révélé plus aisé et régulier, permettant de réduire le temps de calcul de l'hydrodynamique.
De façon à diminuer encore les temps de modélisation, Hellé *et al*. ont résolu le transfert de matière des réactions d'extraction en 2D. Le transfert de matière, modélisé au niveau de l'interface liquide-liquide, a conduit à l'obtention de résultats en accord avec les données expérimentales, notamment les constantes cinétiques globales de transfert.

Récemment, Axel Vansteene [104] a développé un modèle 2D sous COMSOL Multyphisics couplant l'hydrodynamique, le transfert de matière et une réaction chimique d'extraction du système europium(III)–acide nitrique par le DMDBTDMA. L'extraction est réalisée par la dispersion de la phase aqueuse sous forme de goutte dans la phase organique. Suivant un modèle analytique réalisé en parallèle, la constante cinétique globale de l'europium(III) est égale à $6{,}6\text{x}10^{-5}$ $m.s^{-1}$. Le modèle COMSOL, quant à lui, permet d'obtenir la composante chimique du transfert de matière où elle a été déterminée à $1{,}4\text{x}10^{-5}$ $m.s^{-1}$. Comme l'auteur l'indique, bien qu'elles soient du même ordre de grandeur, la constante cinétique chimique est inférieure à la globale, ce qui devrait être l'inverse. Il signale également que cette différence est probablement issue d'hypothèses trop fortes, réduisant les résistances diffusionnelles, dans le modèle analytique.

Raimondi [6] a notamment fait un travail très complet sur l'extraction de l'acétone par le toluène suivant un écoulement en goutte dans une puce microfluidique avec, dans un premier temps, le couplage hydrodynamique - transfert de matière, puis, dans un second temps, hydrodynamique - transfert de matière et réaction chimique d'extraction. Dans les deux cas, l'hydrodynamique a été premièrement résolue à l'aide du code JADIM, développé par l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT), prenant en compte l'équation de Navier-Stokes et de continuité

des systèmes polyphasiques, nécessaire au suivi d'une interface. Ensuite, les équations d'advection-diffusion et les différentes conditions aux interfaces ont été résolues suivant les profils de vitesses précédemment calculés. La réaction chimique est modélisée par un facteur d'accélération et un critère de Hatta. Sur la globalité de l'étude, les résultats de modélisation ont été confrontés et validés par des calculs numériques. Ils ont aussi permis d'optimiser le dispositif expérimental.

La modélisation ne s'arrête pas aux logiciels dédiés tels que COMSOL ou openFoam mais elle peut être effectuée sur des programmes de calcul numérique comme Scilab ou MATLAB. Malengier *et al.* [105] ont notamment adapté un code en licence libre pour étudier l'extraction liquide-liquide dans un canal microfluidique suivant un écoulement parallèle co-courant. Leur modèle numérique est en bon accord avec les données expérimentales d'extraction de la vanilline par le toluène.

Dans le cadre de l'optimisation, Fodor *et al.* [106] se sont intéressés à la modélisation en 3D, toujours avec COMSOL, de l'hydrodynamique et du transfert de matière de l'oxydo-réduction de l'acide formique par l'oxygène dans un microsystème. Ainsi, le paramétrage géométrique de la puce microfluidique, hauteur et largeur, a été modifié pour étudier les conséquences sur les performances du transfert de matière. Nous pouvons aussi prendre pour exemple Gong *et al.* [107] qui ont travaillé sur la séparation du lithium des saumures de magnésium / lithium en simulant sous COMSOL un dispositif microfluidique de séparation anionique membranaire. Le principe de fonctionnement de ce procédé ne va pas être détaillé ici mais la modélisation a permis de simuler le transfert des différents ions typiquement présents dans ces saumures (lithium, magnésium, calcium, sodium, etc.) grâce à l'application de courants électromagnétiques et à la mobilité des ions. Cette étude de modélisation se place en amont du développement du dispositif expérimental correspondant mais s'appuie sur des données issues de procédés similaires. La faisabilité du nouveau procédé est donc validée à l'aide de la modélisation. Burkle-Vitzthum *et al.* [108] ont aussi validé les résultats expérimentaux d'un réacteur annulaire microfluidique à haute température (600°C à 1000°C) en termes d'hydrodynamique, de transfert de matière et de thermique.

La modélisation présente donc un intérêt non négligeable dans toutes études, que ce soit vis-à-vis du prototypage de puce, de l'exploitation des résultats expérimentaux mais aussi l'optimisation du système considéré.

1.7. Conclusions

La miniaturisation des procédés devient une thématique scientifique de plus en plus présente. Les procédés d'extraction liquide-liquide ont notamment vu leur champ de recherche passer du mètre cube aux microlitres et cela dans l'optique de profiter des avantages de l'échelle micrométrique. Comme nous venons de le voir, la réduction d'échelle permet d'acquérir des données avec de très faibles quantités de produits utilisées, d'avoir un parfait contrôle de l'hydrodynamique et de réduire les distances de diffusion moléculaire, faisant de ces dispositifs des outils de choix pour l'étude des cinétiques d'extraction. Néanmoins, certaines difficultés restent présentes comme, par exemple, la combinaison des phénomènes hydrodynamiques avec ceux de transfert de matière et de réaction chimique, où ce dernier point complexifie les études. Par ailleurs, trop peu de données dans la littérature font état de constantes cinétiques chimiques et sur une base commune de raisonnement permettant de comparer les résultats.

Bien qu'une grande partie de la littérature fasse état d'écoulement en goutte, nous allons utiliser les flux stratifiés co-courant à haute vitesse de phase afin d'atteindre le régime chimique du transfert de matière. La séparation aisée des phases en sortie de puce microfluidique étant un avantage indéniable. Néanmoins, la modélisation sera une étape obligatoire afin d'accéder aux concentrations interfaciales, nécessaire aux calculs de cette constante cinétique chimique.

2. ÉCOULEMENTS STRATIFIES A HAUTES VITESSES : APPROCHE NUMERIQUE ET DEVELOPPEMENT DU BANC EXPERIMENTAL

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les écoulements parallèles à co-courant ont été choisis pour déterminer les constantes cinétiques de transfert et notamment la composante chimique. Ce type d'écoulement apporte bon nombre d'avantages par rapport à son analogue dispersé, avec :

- une aire interfaciale d'échange maitrisée et connue ;
- de fortes vitesses des phases ;
- une séparation plus aisée des phases en sortie de microsystème ;
- une exemption des transferts de matière additionnels, particulièrement à la naissance de la goutte et à l'étape de séparation des phases. En effet, ces étapes génèrent des perturbations hydrodynamiques pouvant intensifier localement les transferts de matière. Il est alors nécessaire de les estimer pour quantifier uniquement l'extraction lors du trajet de la goutte.

Il peut paraître surprenant de faire circuler des fluides à des vitesses élevées (proches du $m.s^{-1}$) et à co-courant dans des conduites micrométriques mais cette association de paramètres d'étude permet de favoriser la prépondérance de la cinétique chimique lors du transfert de matière. Par ailleurs, la finalité de ce travail n'est pas l'obtention du meilleur rendement d'extraction, ni l'atteinte de l'équilibre thermodynamique où, de surcroît, les cinétiques de transfert sont nulles. Il s'agit de travailler dans un domaine expérimental où la mesure des paramètres des modèles de représentation est rendue plus aisée.

Ce chapitre explique tout d'abord l'application de tels paramètres (conduites micrométriques, vitesses élevées) sur l'extraction d'uranium(VI) dans l'acide nitrique par le TBP 30 %v[2]-TPH. Puis, le dispositif expérimental développé pour l'acquisition de ces cinétiques chimiques est présenté avec ses avantages, ses limites ainsi que les différentes questions relatives à l'exploitation des données expérimentales d'extraction.

[2] %v signifie que l'extractant est dilué suivant un pourcentage volumique.

2.1. Système chimique pour les études de cinétiques

S'inscrivant dans le contexte de l'aval du cycle du combustible nucléaire français, les expériences d'extraction sont réalisées avec l'extractant TBP et le soluté uranium(VI) en phase nitrique, Équilibre. 1.

$$\mathrm{UO_2^{2+}} + 2\ \mathrm{NO_3^-} + \overline{\mathrm{2TBP}} \rightleftarrows \overline{\mathrm{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}} \qquad \text{Équilibre. 1}$$

Ce système chimique est idéal pour une première approche des études de cinétique en microfluidique :

- la nucléarisation du dispositif expérimental n'est pas requise ;
- de très nombreuses données portant sur des coefficients de diffusion, constantes cinétiques, coefficients de distribution, sont disponibles dans la littérature ;
- les connaissances scientifiques et techniques au sein du CEA.

De plus, l'extraction de l'uranium(VI) par le TBP est considérée comme rapide (Tableau 7, p.70). Si ce dispositif microfluidique permet de mesurer ces dernières, il sera donc viable pour des cinétiques plus lentes [17]. Toutefois, des limitations au niveau des temps de séjour des phases pourront possiblement survenir à cause des propriétés physico-chimiques des fluides et de la longueur linéaire de la puce microfluidique.

La première partie de ce chapitre présente au lecteur les données nécessaires à cette étude et déjà connues pour le système chimique uranium(VI)-HNO_3 3 M / TBP 30 %v.

2.1.1. Coefficients de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) et de l'acide nitrique

Pour l'uranium(VI) ou l'acide nitrique, les coefficients de diffusion moléculaires sont déterminés depuis plusieurs décennies par des méthodes mettant en jeu des tubes capillaires ou bien des cellules membranaires. Ces deux techniques reposent sur une addition sans mouvements advectifs de deux phases stationnaires, l'une chargée en soluté et l'autre vierge. L'observation du transfert de ce dernier entre les deux phases et en fonction du temps permet de déterminer son coefficient de diffusion moléculaire pour le milieu étudié.
Avec l'arrivée des micro-technologies, des auteurs s'intéressent aux avantages de la miniaturisation afin de calculer des coefficients de diffusion [109]. Toutefois, à l'heure actuelle, aucune donnée n'est encore disponible pour l'uranium(VI) et l'acide nitrique.

Les Tableau 3 et Tableau 4 présentent donc certains coefficients de diffusion moléculaires de l'uranium(VI) et de l'acide nitrique disponibles dans la littérature et correspondant à nos conditions cinétiques (concentrations en acide et extractant). Concernant les travaux de ce doctorat, nous utiliserons les valeurs écrites en rouges [11, 110-111] car elles ont été mesurées dans des conditions expérimentales proches de celles de la présente étude.

Tableau 3. Coefficients de diffusion moléculaire issus de la littérature pour l'uranium(VI) en phase aqueuse (HNO_3) et phase organique (TBP).

Auteurs (Années)	Méthodes	Phases	Conditions	Valeurs
Knoch [112] (1964)	Capillaire	HNO_3 3 M	U(VI) en trace (0,1 $mg.L^{-1}$)	$4,4x10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$
Marx [110] (1986)	Capillaire	HNO_3 3 M	-	$6,4x10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$
		TBP 30 %-dodécane	-	$2,6x10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$
Friehmelt [111] (1986)	Capillaire	TBP 30 %-dodécane	-	$2,8x10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$
Berlemont [11] (2015)	Capillaire	HNO_3 3 M	$[U(VI)]_{aq}$ = 40 $g.L^{-1}$	$6,9x10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$
		TBP 30 %-TPH	$[U(VI)]_{aq}$ = 40 $g.L^{-1}$; $[HNO_3]_{org}$ = 0,5 M	$3,0x10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$

Que ce soit en phase aqueuse ou phase organique, les coefficients de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) oscillent vers 10^{-10} $m^2.s^{-1}$. De légères variations sont toutefois visibles sur ces valeurs mais elles sont attribuables aux différentes conditions d'acquisition. Par exemple pour la phase aqueuse, 40 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) dans les travaux de Berlemont [11] alors que dans les travaux de Knoch [112] elle est de 0,1 $mg.L^{-1}$.

Tableau 4. Coefficients de diffusion moléculaire issus de la littérature pour l'acide nitrique en phase aqueuse (HNO_3) et phase organique (TBP).

Auteurs (Années)	Méthodes	Phases	Conditions	Valeurs
Nisancioğlu [113] (1973)	Interféromètre de Rayleigh	HNO_3 3 M	-	$3{,}3\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$
Marx [110] (1986)	Capillaire	TBP 30 %-dodécane	-	$9{,}0\times10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$
Chaudry [114] (1991)	Capillaire	TBP 30 %-kérosène	-	$2{,}7\times10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$

Pour l'acide nitrique, les observations sont similaires aux coefficients de diffusion de l'uranium(VI).
Néanmoins, il est intéressant de noter que l'acide nitrique diffuse plus rapidement que l'uranium(VI) en phase aqueuse mais cela n'est pas vérifié en phase organique.

2.1.2. Constantes cinétiques de l'uranium(VI) et de l'acide nitrique

Les constantes cinétiques d'extraction et de ré-extraction de l'uranium(VI), Équilibre. 2, et de l'acide nitrique, Équilibre. 3, ont été largement traitées à l'échelle macroscopique (goutte unique, cellule rotative) et de façon plus confidentielle à l'échelle micrométrique.

$$\mathrm{UO_2^{2+}} + 2\,\mathrm{NO_3^-} + \overline{\mathrm{2TBP}} \underset{\mathrm{K_2}}{\overset{\mathrm{K_1}}{\rightleftarrows}} \overline{\mathrm{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}} \qquad \text{Équilibre. 2}$$

$$\mathrm{HNO_3} + \overline{\mathrm{TBP}} \underset{\mathrm{K_{2,a}}}{\overset{\mathrm{K_{1,a}}}{\rightleftarrows}} \overline{\mathrm{HNO_3\ TBP}} \qquad \text{Équilibre. 3}$$

avec K_1 et K_2 ainsi que $K_{1,a}$ et $K_{2,a}$ les constantes cinétiques d'extraction et de ré-extraction respectives de l'uranium(VI) et de l'acide nitrique.
Pour rappel, les constantes cinétiques d'extraction rassemblent l'ensemble des transferts en phases aqueuse et organique, qu'ils soient advectifs et/ou diffusifs et le terme de réaction

chimique. Ceci s'exprime par la loi de composition des résistances, dont l'équation ci-dessous est pour la phase aqueuse.

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_e} + \frac{1}{D_c\, k_o}$$

avec k_a et k_o les constantes diffusionnelles en phase aqueuse et organique et D_c correspondant aux coefficient de distribution.

Ainsi, le Tableau 5 rassemble les constantes cinétiques globales d'extraction, K_1, et chimiques, k_e, de l'uranium(VI) qui ont été mesurées dans des conditions expérimentales similaires à cette thèse. Quel que soit l'appareil de mesure macroscopique, les constantes globales tendent vers $6{,}0 \times 10^{-5}$ m.s^{-1}. Dinh [4] a notamment estimé la composante chimique du transfert de matière à l'aide de la goutte unique proche de $1{,}1 \times 10^{-4}$ m.s^{-1} mais peu de données complémentaires sont disponibles dans la littérature.

Tableau 5. Constantes cinétiques globales et chimiques issues de la littérature pour l'extraction de l'uranium(VI) par le TBP.

*** : constante cinétique chimique.**

Auteurs (Années)	Méthodes	Phases	Conditions	Valeurs
Horner [115] (1980)	Goutte unique	TBP 30 %-NHD	FOC $[U(VI)]_{aq}$ =2 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3,5 M	$6,9x10^{-5}$ $m^2.s^{-1}$
	Cellule de Lewis		$[U(VI)]_{aq}$ =5 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3,5 M	$6,4x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
	Goutte unique		FAC et FOC $[U(VI)]_{aq}$ = 10 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3,5 M	$8,5x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
	Mélangeur		$[U(VI)]_{aq}$ = 10 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3,5 M	$7,1x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
	Goutte unique		FAC $[U(VI)]_{aq}$ = 50 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3,5 M	$5,0x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
	Cellule de Lewis		$[U(VI)]_{aq}$ = 50 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3,5 M	$5,0x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
Dinh [4] (1987)	Goutte unique	TBP 30 %-dodécane	FOC $[U(VI)]_{aq}$ = 0,5 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3 M	$9,0x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
			FAC $[U(VI)]_{aq}$ = 0,5 $g.L^{-1}$ $[HNO_3]$ = 3 M	$9,6x10^{-5}$ $m.s^{-1}$ * $1,1x10^{-4}$ $m.s^{-1}$ *

Darekar *et al.* [83] ont effectué des études en microfluidique mais là encore, le manque de données ne permet pas d'effectuer une comparaison avec les autres dispositifs de mesure, Tableau 5 et Tableau 6.

Tableau 6. Constantes cinétiques volumique pour l'extraction de l'uranium(VI) par le TBP, en microfluidique. ** : constante cinétique volumique.

Auteurs (Années)	Méthodes	Phases	Conditions	Valeurs
Darekar [116] (2014)	Microfluidique	TBP 30 %-dodécane	Gouttes en FAC $[U(VI)]_{aq}$ = 0,5 g.L^{-1} $[HNO_3]$ = 3 M	8,2x10^{-4} s^{-1} ** à 1,5x10^{-1} s^{-1} **

Le Tableau 7 montre que la constante globale de transfert de l'acide nitrique, $K_{1,a}$, plus rapide que celle de l'uranium(VI), oscille entre 2,0x10^{-5} m.s^{-1} et 2,7x10^{-5} m.s^{-1}. Ce résultat confirme l'extraction préférentielle de l'acide nitrique par le TBP envers l'uranium(VI) [117-119]. Comme avec l'uranium(VI) [83], le manque de données en microfluidique [120] n'admet pas une comparaison avec les autres publications.

Tableau 7. Constantes cinétiques globales et chimiques issues de la littérature pour l'extraction de l'acide nitrique par le TBP.

*** : constante cinétique chimique. ** : constante cinétique volumique.**

Auteurs (Années)	Méthodes	Phases	Conditions	Valeurs
Pandey [121] (2016)	Cellule rotative	TBP 30 %-dodécane	$[HNO_3]$ = 3 M	2,7x10^{-5} m.s^{-1}
			$[HNO_3]$ = 3 M	2,0x10^{-5} m.s^{-1} 1,63x10^{-4} m.s^{-1} *
Sen [120] (2014)	Microfluidique	TBP 30 %-dodécane	Gouttes en FAC jonction en T $[HNO_3]$ = 3 M	1,0x10^{-4} s^{-1} ** à 4 s^{-1} **
			Gouttes en FAC serpentin $[HNO_3]$ = 3 M	8,0x10^{-4} s^{-1} ** à 2 s^{-1} **

2.1.3. Coefficients de distribution de l'uranium(VI), de l'acide nitrique et du TBP

Le coefficient de distribution d'une espèce chimique est ici défini comme le rapport de sa concentration en phase organique sur celle en phase aqueuse.

$$D_c = \frac{C_{org}^{eq}}{C_{aq}^{eq}} \qquad \text{Éq. 39}$$

Que ce soit pour les calculs analytiques ou les modélisations numériques, nous avons calculé le coefficient de distribution de l'uranium(VI) par le code PAREX$^+$. Ce code de calcul permet de simuler les différentes étapes d'extraction et de desextraction de l'usine de La Hague où le combustible nucléaire usé est retraité.
Le Tableau 8 rassemble les coefficients de distribution à l'équilibre chimique des différentes concentrations d'uranium(VI) à 3 M nitrique présentées dans ce manuscrit de thèse.

Tableau 8. Coefficients de distribution à l'équilibre des solutions d'uranium(VI) à 3 M nitrique dans nos conditions expérimentales.

	50 g.L^{-1}	**30 g.L^{-1}**	**20 g.L^{-1}**	**10 g.L^{-1}**	**2 g.L^{-1}**
$\mathbf{D_{c,eq}}$	9,5	15,4	21,1	21,6	26,2

Il est intéressant de noter que suivant nos rapports de débits, oscillants entre 0,62 et 0,65 (§3.4), plus la concentration initiale d'uranium(VI) en phase aqueuse est faible, meilleur sera son extraction lorsque cette dernière atteindra l'équilibre chimique. Toutefois, les expériences d'extraction de ces travaux de doctorat atteignant au maximum 10% de cet équilibre (§3.4.1), ces valeurs de coefficients de distribution ne pourront être utilisés dans les modèles numériques (§4.1.2). L'équation issue du code PAREX$^+$ représentant la variation du D_c en fonction de la concentration initiale d'uranium(VI) à 3 M nitrique sera donc directement appliquée pour modéliser les équilibres locales de concentration au niveau de l'interface liquide-liquide.
Par ailleurs, peu de données à 3 M HNO_3 et 30 % TBP sont disponibles dans la littérature.

Pour l'acide nitrique et le TBP, les coefficients de distribution de Lalkuwar Bajoria *et al.* [122] sont utilisés :

- 0,2 pour 3 M HNO_3 (phase organique : 30 % TBP-NHD) ;
- 1900 pour 30 % TBP-NHD (phase aqueuse : 3 M HNO_3).

2.2. Approche numérique

À notre connaissance, la mesure de cinétique d'extraction en microfluidique avec des vitesses de phase allant au-delà de 1 m.s^{-1} n'est pas disponible dans la littérature.

2.2.1. Transfert de matière en écoulements co-courant parallèles

Le rendement d'extraction, Éq. 47, atteint au maximum 10 % et les cinétiques sont étudiées par la variation des temps de séjour respectifs des phases aqueuse et organique. Ces dernières circulent parallèlement (suivant l'axe z, Figure 24), à des vitesses différentes et dans une conduite microfluidique (L_c = 1,25 cm, l_c = 205 µm, h_c = 100 µm).

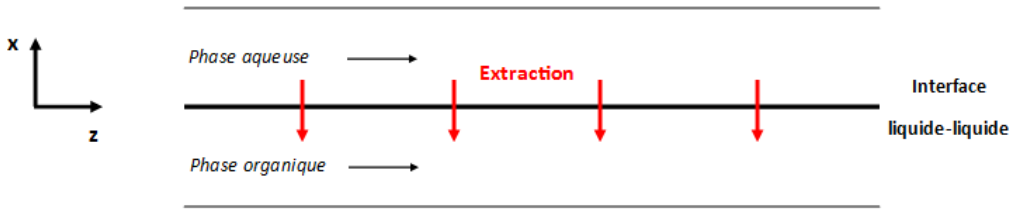


Figure 24. Écoulement des phases dans le canal microfluidique.

L'extraction de l'uranium(VI) par le TBP résulte de la diffusion d'une molécule d'uranium(VI) aqueuse vers l'interface liquide-liquide où elle réagit avec l'extractant [117] pour former le complexe $\overline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}$, selon l'équation ci-dessous.

$$UO_2^{2+} + 2\ NO_3^- + \overline{2TBP} \rightleftarrows \overline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}$$

Le modèle qui s'ensuit comprend une résistance au transfert de matière lié à la diffusion moléculaire mais sans définir un film à l'interface liquide-liquide où le transport des espèces est purement diffusif, et cela grâce à l'association de deux paramètres :

- la miniaturisation ;
- les vitesses des phases proches du mètre par seconde.

En complément, la réaction chimique d'extraction a été fixée à l'interface liquide-liquide, comme cela a pu être démontré au niveau expérimental [4, 85, 119, 123] et plus récemment en dynamique moléculaire [117].

Le coefficient de distribution de l'uranium(VI) ($D_c = C_{org}^{int}/C_{aq}^{int}$) est supposé élevé ($D_{c,U(VI)} > 10$), induisant une résistance au transfert de matière majoritairement localisée en phase aqueuse. Des études en goutte unique [4, 11, 85] confirment cette hypothèse pour un coefficient de distribution constant et cela s'explique par la loi de composition des résistances, équation ci-dessous.

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_e} + \frac{1}{D_c\, k_o}$$

avec K_a la constante cinétique globale en phase aqueuse, k_a et k_o correspondant respectivement aux constantes advectionnelles-diffusionnelles en phase aqueuse et organique et D_c le coefficient de distribution du soluté entre les phases organiques et aqueuses.
En effet, plus la taille des gouttes de phase aqueuse augmente, plus les mouvements advectifs sont présents donc la résistance diffusionnelle en phase aqueuse ($\frac{1}{k_a}$) est réduite, engendrant une augmentation de la constante cinétique d'extraction. En comparaison, lorsque la phase organique correspond à la phase dispersée, la modification de la taille des gouttes n'a pas d'impact sur cette constante cinétique car la résistance en phase aqueuse est majoritaire par rapport à celle en phase organique ($\frac{1}{D_c\, k_o}$).

2.2.2. Développement mathématique

Suivant les paramètres énoncés précédemment :

- dimensions micrométriques ;
- réaction d'extraction interfaciale ;
- résistance du transfert de matière localisée en phase aqueuse.

L'approche numérique est donc uniquement résolue pour la phase aqueuse où l'hydrodynamique est considérée comme un écoulement de Stokes (Re < 1). Néanmoins, le Reynolds maximal dans nos expériences est de l'ordre de 100, valeur calculée au chapitre suivant (§3.2.1), ce qui indique que l'hypothèse de cet écoulement, laminaire entre deux plaques de profondeur infinie avec le champ de vitesse du fluide uniforme et parallèle aux plaques, n'est pas applicable. Toutefois, comme la présente approche numérique a pour objectif de démontrer la faisabilité de l'étude cinétique en microfluidique, cette différence en nombre de Reynolds n'a pas été retenue au vu de l'écoulement engendré à cette échelle. Dans le cas présent, le micro-canal aqueux de largeur $l_c/2$ (102,5 µm) est alors limité d'un côté par sa paroi externe et de l'autre côté, par l'interface liquide-liquide, Figure 24.

L'équation du transfert de matière à résoudre est alors, Éq. 40 :

$$-D_{aq}\,\Delta c + \frac{\partial c}{\partial z}u_{x,z} = 0 \qquad \text{Éq. 40}$$

avec D_{aq} et c correspondant respectivement au coefficient de diffusion de l'uranium(VI) et la concentration d'uranium(VI) en phase aqueuse et $u_{x,z}$ la vitesse locale du fluide.

Les conditions aux limites associées sont, Éq. 41 :

$$\begin{cases} N_{paroi} = 0 \\ N_{int} = -k_e\left(C_{aq}^{int} - \dfrac{C_{org}^{int}}{D_c}\right) \\ c_{aq,e} = c_0 \end{cases} \qquad \text{Éq. 41}$$

avec N_{paroi} et N_{int} représentant respectivement les flux de matière à la paroi externe et à l'interface liquide-liquide. Le flux à l'interface est directement défini par la constante cinétique chimique, k_e, avec la différence des concentrations à l'interface liquide-liquide, où se situe la réaction chimique d'extraction.
La concentration aqueuse d'uranium(VI) en entrée de microsystème, $c_{aq,e}$, est considérée comme constante et notée c_0 afin de simplifier les équations.

Suivant l'Éq. 40 et l'Éq. 41 la méthode de résolution analytique est de type Sturm-Liouville avec l'utilisation de fonctions et valeurs propres. Les principales étapes de la résolution de ces équations sont présentées ci-après.

Les précédentes variables sont normalisées :

$$\hat{c} = \frac{c}{c_0} \quad \hat{x} = \frac{x}{l_{aq}} \quad \hat{z} = \frac{z}{\lambda} \text{ avec } \lambda = \frac{l_{aq}^2\,u_0}{D_{aq}} \qquad \text{Éq. 42}$$

avec l_{aq} la largeur de la proportion de phase aqueuse dans le micro-canal.

Dans le cadre des hypothèses définies au §2.2.1, nous avons assimilé la cinétique de transfert, représentée par la composante chimique k_e, à une conduction (équivalente à une conduction thermique ou électrique). Selon cela et une réaction d'extraction du premier ordre envers l'uranium(VI), le nombre de Biot correspond à l'Éq. 43, ci-après.

$$Bi = \frac{k_e\,l_{aq}}{D_{aq}} \qquad \text{Éq. 43}$$

Il est important de préciser que le nombre de Biot massique doit faire intervenir le coefficient de distribution du soluté en question [124] ; or, ici, ce n'est pas le cas. En effet, nous avons estimé que le nombre de Biot sous la forme de l'Éq. 43 représentait au mieux l'évolution de la chimie par rapport à la diffusion moléculaire au sein de la phase aqueuse.

Par contre, si l'ordre de la réaction est différent de l'unité, ce nombre de Biot devient inadapté à la représentation de la cinétique d'extraction et le nombre de Damköhler, représentant le transfert de la réaction chimique sur le transfert advectionnel ou diffusionnel, devra alors être utilisé.
Le nombre de Peclet, Éq. 44, est aussi introduit car il symbolise la part du transport advectif sur celui diffusif.

$$\mathrm{Pe} = \frac{\mathrm{l_{aq}\, u_0}}{\mathrm{D_{aq}}} \qquad \text{Éq. 44}$$

La série de solutions de l'Éq. 40 est notée $\mathrm{k_n}$ avec $\mathrm{n} \geq 1$, Éq. 45 :

$$\tan \mathrm{k_n} = \frac{\mathrm{Bi}}{\mathrm{k_n}}, \quad \mathrm{k_n} \in [(\mathrm{n}-1)\pi, \mathrm{n}\pi] \qquad \text{Éq. 45}$$

Les concentrations d'uranium(VI) normalisées suivant les axes x et z sont donc, Éq. 46 :

$$\hat{\mathbf{c}}(\mathbf{x},\mathbf{z}) = \sum_{\mathbf{n=1}}^{\infty} \mathbf{a_n}\, \mathbf{cos}(\mathbf{k_n}\hat{\mathbf{x}})\mathbf{e}^{-\mathbf{k_n^2}\hat{\mathbf{z}}} \;\; \text{avec} \;\; \mathrm{a_n} = \frac{2\sin \mathrm{k_n}}{\mathrm{k_n} + \sin \mathrm{k_n} \cos \mathrm{k_n}} \qquad \text{Éq. 46}$$

Avec la vitesse de l'écoulement intervenant dans le terme $\hat{\mathbf{z}}$**.**

La Figure 25 représente les profils en phase aqueuse de la concentration radiale d'uranium(VI) calculés à l'aide de l'Éq. 46 selon la longueur du micro-canal (les différentes courbes) avec une constante cinétique chimique égale à $1{,}1\text{x}10^{-4}$ $\mathrm{m.s^{-1}}$ [4] et à 10 ms de temps de séjour.

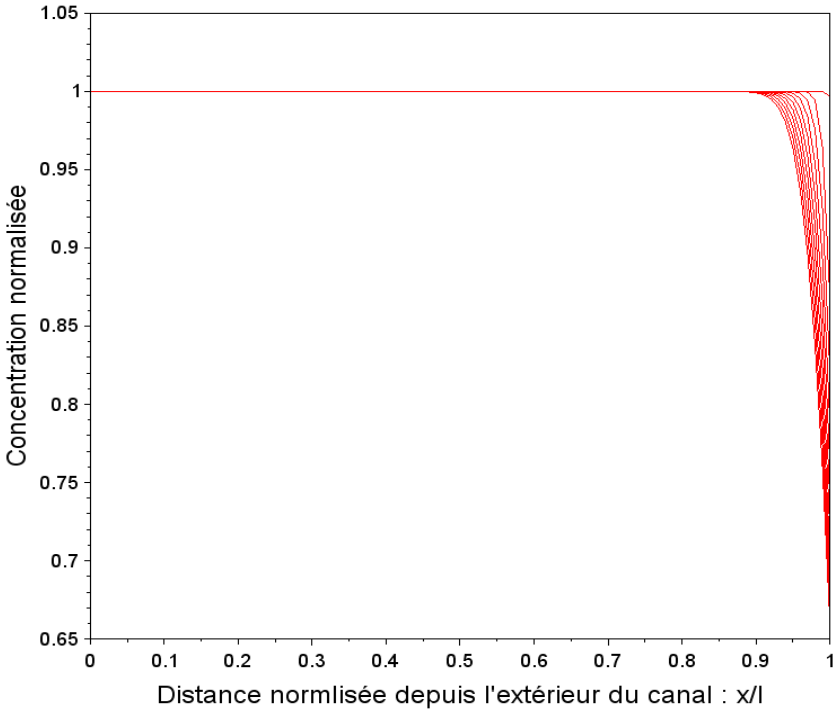


Figure 25. Profils radiaux de la concentration d'uranium(VI) aqueuse en fonction de la longueur du canal microfluidique, pour une constante cinétique chimique égale à 1,1x10^{-4} m.s^{-1} avec un Biot de 16 et 10 ms de temps de séjour.

Cette figure permet d'observer qu'à ces très faibles temps de séjour, le gradient de concentration se trouve majoritairement aux abords de l'interface liquide-liquide et qu'une faible quantité d'uranium(VI) y est extrait.

En effectuant un simple bilan matière sur l'entrée et la sortie du système microfluidique, il est possible d'écrire l'Éq. 47 :

$$Q_{aq}\, c_0 = Q_{aq}\, c_{aq,s} + Q_{org}\, c_{org,s} \qquad \text{Éq. 47}$$

avec Q_{aq} et Q_{org} les débits des phases aqueuse et organique, $c_{aq,s}$ et $c_{aq,s}$ correspondants respectivement aux concentrations d'uranium(VI) en sortie de phase aqueuse et de phase organique.

L'Éq. 48 en est déduite :

$$\frac{c_{org,s}}{c_0} = \frac{Q_{aq}}{Q_{org}}(1 - \boldsymbol{\Sigma}) \qquad \text{Éq. 48}$$

Le rendement d'extraction est alors donné suivant $(1 - \boldsymbol{\Sigma})$. L'intégration de l'Éq. 46 en sortie de canal aqueux permet d'obtenir $\boldsymbol{\Sigma}$, Éq. 49 :

$$\boldsymbol{\Sigma} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\mathrm{Bi}}{1 + \mathrm{k_n} + \mathrm{Bi}} \times \frac{1}{\mathrm{k_n}^2} \mathrm{e}^{-\mathrm{k_n^2} \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{l_{aq}\,Pe}}} \qquad \text{Éq. 49}$$

À partir de l'Éq. 49 il est possible de définir un temps caractéristique de diffusion transverse, $\mathrm{t_{diffusion}}$, (suivant l'axe x, Figure 24), Éq. 50 :

$$\mathrm{t_{diffusion}} = \frac{\mathrm{l_{aq}^2}}{\mathrm{D_{aq}}} \qquad \text{Éq. 50}$$

Et τ, le rapport adimensionnel du temps de séjour moyen aqueux, $\mathrm{t_{aq}}$, et du temps de diffusion, $\mathrm{t_{diffusion}}$, Éq. 51 :

$$\tau = \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{l_{aq}\,Pe}} = \frac{\mathrm{t_{aq}}}{\mathrm{t_{diffusion}}} \qquad \text{Éq. 51}$$

Dans notre cas, le temps de séjour moyen aqueux est défini comme le volume de phase aqueuse dans le canal microfluidique sur son débit, Éq. 52 :

$$\mathrm{t_{aq}} = \frac{\mathrm{L\,l_{aq}\,h}}{\mathrm{Q_{aq}}} \qquad \text{Éq. 52}$$

La forme finale de l'Éq. 49 revient donc à l'Éq. 53 :

$$\boldsymbol{\Sigma} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\mathrm{Bi}}{1 + \mathrm{k_n} + \mathrm{Bi}} \times \frac{1}{\mathrm{k_n}^2} \mathrm{e}^{-\mathrm{k_n^2}\tau} \qquad \text{Éq. 53}$$

2.2.3. Justification du dispositif microfluidique à hautes vitesses de phases

Bien que l'Éq. 53 définisse le transfert de matière dans notre microsystème, elle ne peut être directement utilisée pour le calcul des cinétiques. En effet, la suite des k_n n'ayant pas d'expression analytique, il est nécessaire de dériver la précédente relation. Ceci conduit à définir la pente de l'efficacité d'échange selon le temps de séjour, soit Éq. 54 :

$$\frac{d(1-\boldsymbol{\Sigma})}{dt} = 2\frac{k_e}{l_{aq}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-k_n^2\tau}}{1+k_n+Bi} \qquad \text{Éq. 54}$$

La sensibilité de l'efficacité d'extraction, $(1-\boldsymbol{\Sigma})$, dépend alors de la constante cinétique chimique, le k_e, du coefficient de diffusion en phase aqueuse, contenu dans le nombre de Biot, de la largeur du micro-canal aqueux, l_{aq}, et du temps de séjour en phase aqueuse introduit dans τ.

Suivant la valeur du nombre de Biot, Bi <<1 ou Bi >>1, l'Éq. 54 aura une dépendance au rapport k_e/l_{aq} ou bien au coefficient de diffusion en phase aqueuse. Une étude de sensibilité relative suivant k_e, Éq. 55, et D_{aq}, Éq. 56, est requise, Figure 26.

$$\text{Sensibilité à } k_e = k_e\frac{\partial^2\boldsymbol{\Sigma}}{\partial t\ \partial k_e} \qquad \text{Éq. 55}$$

$$\text{Sensibilité à } D_{aq} = D_{aq}\frac{\partial^2\boldsymbol{\Sigma}}{\partial t\ \partial D_{aq}} \qquad \text{Éq. 56}$$

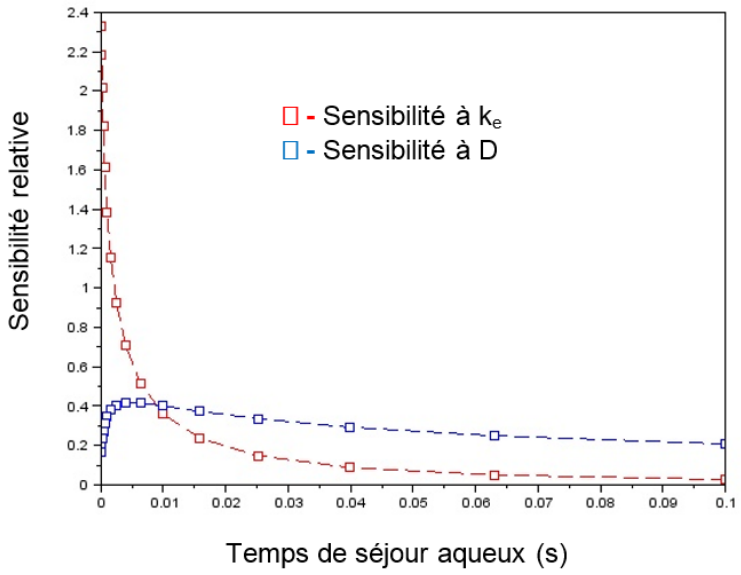


Figure 26. Sensibilité relative d'un transfert de matière purement chimique, k_e, et purement diffusif, D_{aq}, en fonction du temps de séjour moyen en phase aqueuse. k_e = 1,1x10^{-4} m.s^{-1} et D_{aq} = 6,9x10^{-10} m^2.s^{-1}.

Ces sensibilités relatives sont calculées pour une constante cinétique égale à 1,1x10^{-4} m.s^{-1} [4] et un coefficient de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) en phase aqueuse à 6,9x10^{-10} m^2.s^{-1} [11].

La Figure 26 permet de visualiser que suivant ces conditions, un temps de séjour moyen en phase aqueuse inférieur ou égal à 10 ms est requis pour que la chimie d'extraction devienne majoritaire par rapport à la diffusion dans le transfert de matière. Dans cette puce microfluidique, cela revient à faire circuler les phases aqueuse et organique à des vitesses proches du mètre par seconde $\left(\frac{1{,}25\ \mathrm{cm}}{10\ \mathrm{ms}} \sim 1{,}25\ \mathrm{m.\,s^{-1}}\right)$.

2.2.4. Conclusion

Le modèle analytique développé s'applique au transfert de matière dans une conduite microfluidique linéaire où les phases circulent à des vitesses proches du mètre par seconde. Des expériences préliminaires à ces vitesses d'écoulement ont permis d'effectuer une étude de sensibilité sur les paramètres du transfert de matière que sont la chimie et la diffusion moléculaire. Globalement, des temps de séjour inférieurs à la dizaine de milliseconde doivent être appliqués pour que la composante chimique dans le transfert de matière soit majoritaire avec un k_e de l'ordre de 1,1x10^{-4} m.s^{-1}.

2.3. Développement du banc expérimental

Cette partie va s'architecturer suivant la démarche mise en place pour le développement du dispositif de mesure. La recherche a débuté avec le réacteur d'extraction, la puce microfluidique, puis, lorsque cette dernière a été déterminée, il a fallu choisir le système de mise en mouvement des fluides, pousse seringue ou pompe à pression. Par ailleurs, différents éléments devaient être pensés tels que les débitmètres, électrovannes ou bien les dispositifs de récupération des phases.

2.3.1. Puces microfluidiques

Forts débits et séparation aisée des phases en sortie de microsystème impliquent l'utilisation d'une puce microfluidique disposant d'une géométrie d'entrée et de sortie symétrique. Dans le commerce les formes en H et Y sont les plus répandues, nous avons alors choisi d'utiliser la puce microfluidique Dolomite® de géométrie Y-Y, Figure 27, en tant que réacteur de référence pour les études d'extraction. Cette dernière dispose de plusieurs avantages :

- entièrement réalisée en verre, elle offre une excellente résistance chimique sur l'ensemble des constituants : l'uranium, l'acide nitrique, le TBP et le TPH. Cela implique aussi une résistance à l'hydrolyse et la radiolyse. De plus, la faible rugosité de surface, 5 nm, permet de réduire les pertes de charge engendrées par l'écoulement des fluides et contribue à la stabilité de l'interface liquide-liquide ;
- uniquement équipée d'un canal linéaire (L_c = 1,25 cm ; l_c = 200 µm ; h_c = 100 µm) les mouvements hydrodynamiques, tels que les vortex de Dean, sont évités. Ces derniers peuvent avoir une contribution significative aux phénomènes de transfert et ainsi améliorer l'extraction. Toutefois, notre objectif étant l'obtention de données intrinsèques, il est préférable de ne pas ajouter des phénomènes supplémentaires qui nécessiteraient d'être décorrélés ;
- son remplacement est facilité car elle fabriquée en série. Ceci implique des côtes géométriques bien définies par le constructeur et une méthode de fabrication répétable, éléments importants pour la comparaison des résultats d'extraction si elle venait à être changée.

Bien entendu, cette puce microfluidique dispose aussi d'inconvénients :

- la section du micro-canal étant hémicirculaire, bien que les zones mortes de fluides dans les angles inférieurs soient évitées, la modélisation des phénomènes hydrodynamiques devra être plus fine qu'en conduite circulaire car nécessitant une représentation en 3D du canal (donc un temps de calcul plus long) ;

- Dolomite® ne propose pas une gamme de puce Y-Y avec d'autres dimensions (largeur, hauteur ou longueur linéaire). Si une étude paramétrique sur le transfert est souhaitée, il serait nécessaire de cloner ces paramètres (L_c, l_c et h_c) sur des puces fabriquées à façon en PMMA ou bien en verre.



Figure 27. Puce Dolomite® Y-Y [125].

La puce Dolomite® Y-Y vient ensuite s'insérer dans un support dolomite®, réalisant l'étanchéité avec différents tuyaux des phases aqueuse et organique. Ces tuyaux sont en PTFE afin d'obtenir une bonne compatibilité chimique avec les différents éléments chimiques.

2.3.2. Pompe à pression et mesure des débits

Deux grandes familles de dispositifs sont utilisées pour la mise en circulation des fluides lors des expériences en microfluidique : les pousses seringues et les pompes à pression. Ces deux systèmes offrent une large gamme de débits applicables et permettent de pressuriser l'ensemble du système microfluidique. Bien que les nouvelles générations de pousse seringue soient exemptées des à-coups engendrés par le piston de poussée, nous nous sommes orientés vers les pompes à pression.

Il faut préciser que l'utilisation d'une pompe à pression diffère légèrement d'un pousse seringue. En effet, une pression de poussée est indiquée au niveau du contrôleur et non un débit afin de fixer ce dernier : elle sera plus ou moins importante suivant les propriétés physico-chimiques des fluides. C'est l'une des plus-values de ces dispositifs lorsque le micro-canal de la puce microfluidique est bouché. Si un pousse seringue est utilisé, la pression dans la puce va augmenter jusqu'au point de rupture de l'élément ayant la résistance mécanique la plus faible dans le système microfluidique (puce, tuyaux, etc.). En revanche, avec une pompe à pression, l'augmentation de la pression du système microfluidique causée par le bouchon, sera automatiquement corrigée, la pression de poussée diminuant afin de correspondre à la consigne initiale.

Avec ce système, il est aussi nécessaire d'y connecter des débitmètres afin de lire et de régler les débits désirés des phases. Comme les phases utilisées pour ces travaux sont fortement agressives et corrosives, seule la catégorie de débitmètre basée sur la force de Coriolis est utilisable. Les débitmètres à effet Coriolis sont très répandus dans les industries chimiques et pétrochimiques mais un peu moins à l'échelle du laboratoire, bien que ce marché ne cesse de croître. Ils restent donc relativement chers en comparaison des autres débitmètres mais présentent des avantages indéniables. Ces dispositifs contiennent un tube en U ou double U, normé, vibrant à une fréquence donnée. Lorsque le fluide se déplace dans ce tube, sa fréquence de vibration est modifiée entrainant un déphasage avec la fréquence d'origine. Ce déphasage est alors mesuré à l'aide de capteurs internes, où le débit massique ($mg.min^{-1}$) en est fonction. De plus, ces débitmètres permettent aussi de déterminer la masse volumique du fluide en question grâce à la connaissance du volume du tube de vibration ainsi que la masse de fluide qui y circule. Par ailleurs, l'ensemble des constituants critiques de ces appareils de mesure sont généralement en acier inoxydable, ce sont donc des outils de choix pour des solutions agressives.

La pompe à pression utilisée est le modèle MFCS^{TM}-EX de Fluigent avec huit voies de pression de poussée dont quatre sur une plage de 0 à 345 mbar et quatre autres de 0 à 2000 mbar ; le contrôle commande est effectué à l'aide d'un ordinateur. Ces gammes de pression permettent d'obtenir des réglages plus précis à faible pression (jusqu'à 345 mbar) comme à fortes pression (jusqu'à 2000 mbar). De plus, deux débitmètres Bronkhorst mini CORI-FLOW^{TM} ML120 adaptés par ElveFlow sont utilisés.

2.3.3. Accessoires et visualisation du réacteur d'extraction

La réduction d'échelle, la force de la microfluidique, est aussi un de ses points faibles car n'importe quel débris ou fibre d'une dimension supérieure à 100 µm (profondeur de la puce Dolomite® Y-Y) peut boucher les micro-canaux. Leur obstruction étant bien plus compliquée à éviter et à éliminer comparée à l'échelle macrométrique, des filtres en acier inoxydable d'une porosité de 10 µm sont alors connectés aux tuyaux d'alimentation de la puce microfluidique pour éviter tout risque de colmatage.

L'utilisation d'électrovanne en T, T-Valve Fluigent, est aussi requise pour sélectionner soit la voie d'échantillonnage, soit celle de collecte globale en sortie de microsystème, Figure 28.

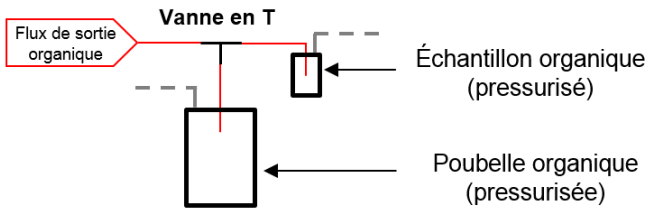


Figure 28. Fonctionnement de l'électrovanne en T en sortie de phase organique du microsystème, pour la sélection de la voie d'échantillonnage ou de la poubelle.

Bien que cet élément engendre des pertes de charge, il n'a pas de répercussion visible sur l'écoulement des phases dans le réacteur d'extraction.

La visualisation du micro-canal et plus particulièrement de l'interface liquide-liquide est réalisée à l'aide d'un microscope optique Zeiss AX10 équipé d'une caméra Axiocam 503 color.

2.4. Conclusions

Afin d'isoler la composante chimique du transfert de matière, l'approche numérique de ces expériences d'extraction, où il n'y a pas de couche limite de diffusion, valide l'application de vitesse de phase proche du mètre par seconde dans un écoulement parallèle co-courant. Un dispositif expérimental est développé sur la base de l'utilisation d'une puce microfluidique Dolomite® Y-Y pour générer un écoulement diphasique stratifié s'écoulant à forte vitesse, ciblant des temps de séjour de l'ordre de 10 ms.

Le chapitre suivant va présenter le protocole opératoire pour effectuer les expériences d'extraction liquide-liquide et permettre la mesure des concentrations en sortie de puce. Deux aspects du protocole seront notamment discutés :

- la vérification de la stabilité de l'interface de l'écoulement stratifié malgré les fortes vitesses de phases ;
- l'influence d'une séparation partielle de la phase organique en sortie de puce sur les mesures de concentration finale en soluté.

3. PRESENTATION ET VALIDATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans l'objectif d'un transfert de matière majoritairement contrôlé par la chimie d'extraction, nous avons fait le choix de faire circuler des fluides à co-courant et à très forte vitesse. Les temps de séjour ciblés étant de l'ordre de la dizaine de millisecondes, l'extraction de l'uranium(VI) devrait être par conséquent faible et n'importe quelle contamination de la phase analysée en sortie doit être évitée afin de ne pas fausser les données d'extraction. Comme le montage expérimental développé est entièrement pressurisé, il est alors possible d'appliquer une ou des pressions de poussée en sortie de microsystème afin de contrebalancer un éventuel passage d'un flux dans l'autre. Dans la suite de ce manuscrit, les pressions de poussée en sortie seront appelées pressions de compensation. Le choix a été fait de déterminer les cinétiques d'extraction par la mesure de la quantité d'uranium(VI) dans le flux de sortie organique.

3.1. Processus d'acquisition des données cinétiques

La Figure 29 présente le schéma du montage d'extraction où la pompe à pression permet à la fois de mettre les fluides en mouvements mais aussi d'appliquer la pression de compensation.

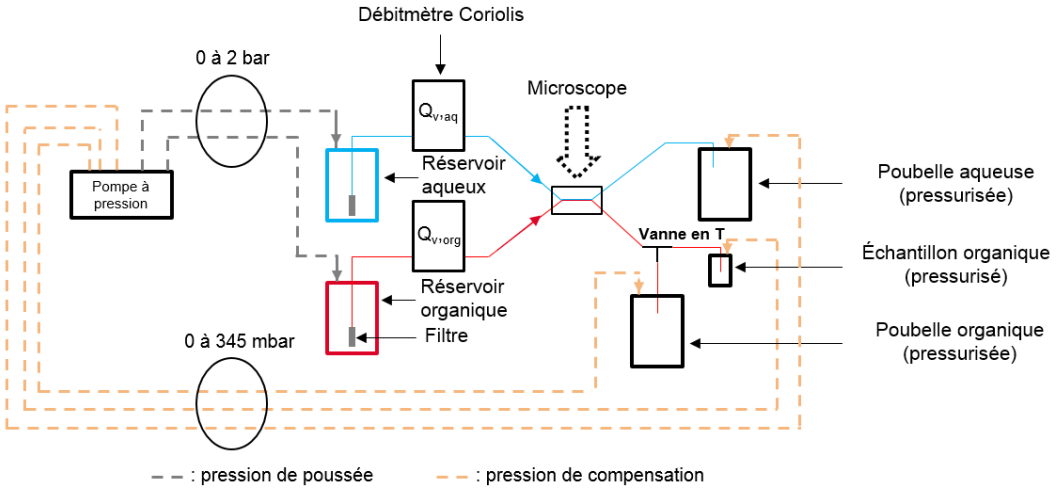


Figure 29. Schéma du montage pour la détermination des cinétiques de transfert en microfluidique.
Les traits pleins représentent les connectiques fluidiques et ceux en pointillés, les voies de pression de poussée et de compensation. Les nomenclatures en bleu et rouge représentent respectivement les phases aqueuse et organique.

La Figure 30, ci-après, montre un aperçu du montage expérimental dont la globalité est présentée en annexe.



Figure 30. Montage microfluidique.

Les débits des phases d'alimentation, fixés par les pressions de poussée, sont réglés de manière à ce que l'interface liquide-liquide soit centrée dans le micro-canal. En procédant ainsi, le risque de contamination d'une phase par l'autre est limité et la pression de compensation à appliquer en sortie de microsystème sera moindre.

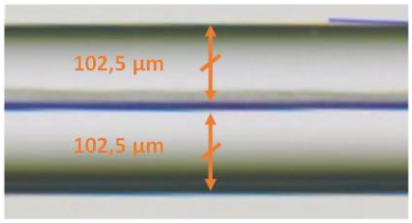


Figure 31. Photographie d'une portion du canal microfluidique de la puce dolomite® Y-Y. L'interface liquide-liquide est ici centrée grâce à l'application des débits d'entrés adéquats.

L'étude cinétique nécessite diverses données hydrodynamiques qui sont répertoriées en Figure 32.

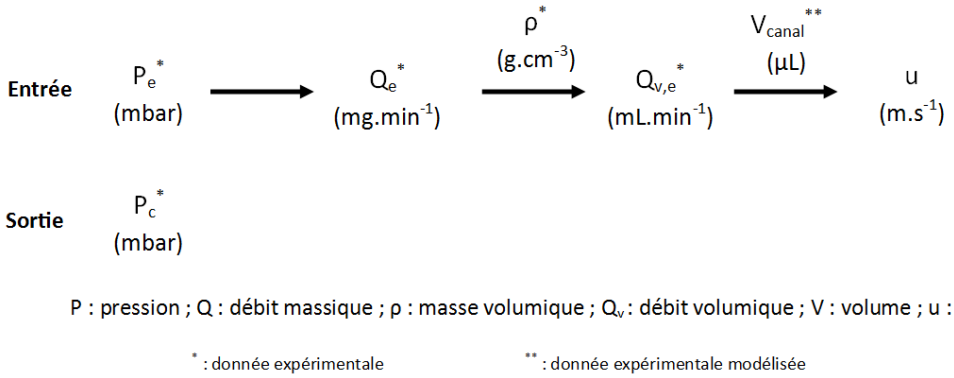


Figure 32. Données hydrodynamiques nécessaires à l'exploitation des données cinétiques d'extraction.

Les concentrations des différentes espèces chimiques doivent également être connues :

- l'uranium(VI) en entrée de phase aqueuse et sortie de phase organique ;
- l'acide nitrique initial en phase aqueuse et organique ;
- le TBP initial en phase organique.

3.2. Caractéristiques des phases

- *Phases aqueuses d'uranium(VI)-HNO_3 et solvant TBP-TPH*

La phase aqueuse d'uranium(VI) est préparée à partir de solutions de nitrate d'uranyle et d'acide nitrique. Par exemple, une solution de concentration de 50 g.L^{-1} d'uranium(VI) est obtenue par dilution d'une solution de nitrate d'uranyle à 360 g.L^{-1} et 0,24 M d'acide nitrique dans de l'eau ultrapure (Fisher Scientific ACCU 1000) jusqu'à la concentration souhaitée. L'acidité nitrique est ajustée par addition d'une solution d'HNO_3 diluée à 68 % en volume (VWR pureté analytique).

La phase organique est obtenue par mélange en volume de l'extractant TBP (Sigma Aldrich 98%) avec le diluant TPH (Prochrom SA) jusqu'à la concentration en extractant désirée. La solution fraîchement préparée doit être lavée successivement avec des solutions de NaOH, $NaHCO_3$ et H_2O de façon à ôter toute trace d'impureté.
Sachant que le TBP, comme le diluant, extrait l'uranium(VI), l'acide nitrique et un peu d'eau [126] (que nous négligerons dans ces travaux), il est nécessaire de pré-équilibrer ces phases organiques lavées à l'acidité nitrique de la phase aqueuse qui sera mise en jeu dans la réaction d'extraction (mise en contact de 3 volumes de phase aqueuse pour 1 volume de phase organique à forte agitation axiale pendant 30 minutes). Ainsi seule la cinétique d'extraction de l'uranium(VI) sera étudiée.

- *Caractérisation des propriétés physiques des phases*

Les masses volumiques des solutions avant l'extraction sont déterminées à l'aide d'un densimètre Anton Paar DMA 5000 (mesure à 25°C) et des débitmètres à effet Coriolis Bronkhorst mini CORI-FLOW™ ML120 (mesure à température du fluide). Le fonctionnement de ces débitmètres est expliqué au §2.3.2.

Les viscosités sont obtenues *ex-situ* par un microVISC (RheoSense) à température du laboratoire (enceinte ventilée à 22-23°C).

- *Dosage des phases*

L'acidité des solutions d'uranium(VI) est dosée par potentiométrie à l'aide d'un titrateur Metrohm Titrando, avec NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$. Afin de complexer l'uranium(VI) pour qu'il ne réagisse pas avec les ions OH^-, le dosage est effectué dans l'oxalate d'ammonium saturé.

Quelques gouttes de Titron (VWR) sont ajoutées à la solution organique de façon à ce que ce surfactant créé une fine émulsion de dosage, améliorant l'homogénéité de l'échantillon dosé.

La concentration d'uranium(VI) est quant à elle déterminée par ICP-AES.
Le titre en TBP du solvant est déterminé par analyse densimétrique (Anton Paar DMA 5000) selon une méthode développée au CEA.

3.2.1. Réalisation d'une expérience d'extraction à haute vitesse de phase

Comme expliqué précédemment, le dispositif expérimental est entièrement pressurisé. Les phases d'alimentation sont mises en mouvement par des pressions de poussée qui sont réglées pour obtenir les débits désirés. Le suivi de l'interface liquide-liquide est effectué à l'aide du microscope. Si cette dernière n'est pas centrée en sortie de puce microfluidique, une pression de compensation y est appliquée.

Les temps de séjour ciblés étant de 10 ms, il est nécessaire d'appliquer des vitesses de phases proches du mètre par seconde. Cependant, est-ce que l'écoulement est toujours laminaire ?

Les caractéristiques hydrodynamiques d'une expérience réalisée pour obtenir ce temps de séjour avec une solution aqueuse de concentration 50 $g.L^{-1}$ sont résumées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Caractéristiques hydrodynamiques des phases de l'expérience à 50 g.L^{-1} d'uranium(VI). Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

	50 g.L^{-1} d'U(VI)-3 M HNO_3	30 % TBP-TPH pré-éq 3 M HNO_3
Masse volumique (kg.m^{-3})	1170	847
Viscosité (mPa.s)	1,17	1,77
Vitesse (m.s^{-1})	0,99	0,65
Reynolds	100	31
Tension interfaciale (mN.m^{-1})	12	
Weber	9,6	

Le nombre de Reynolds, définissant le type d'un écoulement, est calculé comme suit :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho\, u\, d_{hc}}{\mu}$$

avec ρ la masse volumique, u la vitesse linéaire du fluide, d_{hc} correspondant au diamètre hydraulique de la conduite et μ la viscosité dynamique du fluide.

Comme cela a été démontré au chapitre précédent, les volumes du micro-canal de phase aqueuse et de phase organique sont équivalents. Ainsi, le diamètre hydraulique de la section de passage d'une phase est de 101 µm.
Les nombres de Reynolds maximaux associés à ces phases sont alors respectivement de 100 et 31 pour la phase aqueuse et la phase organique. Les écoulements sont donc bien laminaires, les vecteurs de vitesse sont considérés parallèles aux parois et sans composante radiale.

Cependant, qu'en est-il de la stabilité de l'interface liquide-liquide ? Pour se faire calculons le nombre de Weber, We, représentant le rapport des effets inertiels sur ceux de tension interfaciale et dont l'équation est la suivante :

$$\mathrm{We} = \frac{\rho\, u^2\, d_{hc}}{\gamma}$$

Comme le nombre de Reynolds, différentes plages d'états du système hydrodynamique sont requises pour correctement exploiter ce nombre adimensionnel, ces dernières étant propres à l'écoulement et au système chimique mis en jeu. Dans le cas présent, soit à vitesses de phases élevées, le nombre de Weber est de 9,6. Nous n'avons pas trouvé d'abaque dans la littérature correspondant à notre système chimique et suivant un écoulement parallèle co-courant. De ce fait, une comparaison avec les observations en microscopie confocale est requise pour correctement exploiter ce nombre en fonction des paramètres des études présentes dans ce manuscrit de thèse.

3.3. Stabilité de l'interface liquide-liquide dans le micro-canal – Étude en microscopie confocale

L'obtention de temps de séjour de l'ordre de la dizaine de millisecondes est réalisée grâce aux vitesses des phases dépassant le $m.s^{-1}$ dans une conduite à la section micrométrique et à la longueur du centimètre. Ces fortes différences d'échelle laissent supposer qu'une déformation de l'interface liquide-liquide lors du contact initial des phases, ou bien le long de l'écoulement, est possible comme le montre la Figure 33. Il se peut également qu'il y ait aucune conséquence.

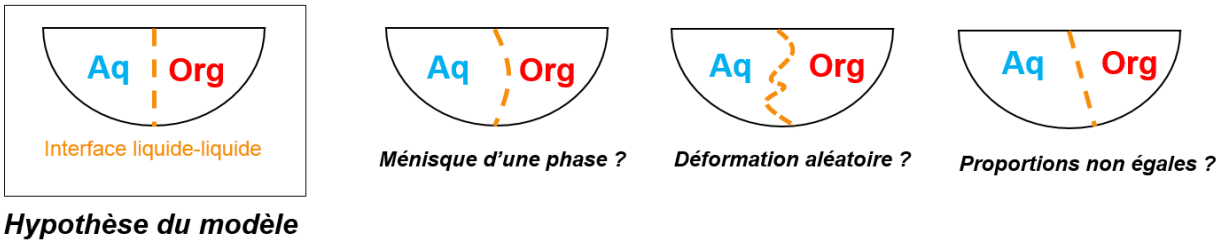


Figure 33. Représentation schématique de l'interface liquide-liquide dans la profondeur du micro-canal. Avec les abréviations Aq et Org faisant respectivement références aux phases aqueuse et organique.

Notre dispositif d'acquisition des cinétiques en microfluidique est équipé d'un microscope optique dont l'unique point d'observation du réacteur d'extraction, donc de l'interface liquide-liquide, est par le dessus. Il est donc impossible de conclure sur la stabilité et la forme de l'interface liquide-liquide dans la profondeur du micro-canal et le long de l'écoulement. La microscopie Confocale représente alors un outil de choix grâce à la possibilité de cartographier en 3 dimensions un objet disposant de propriétés optiques [127]. Cette technologie d'imagerie, en plus des capacités d'un microscope conventionnel, permet de réaliser des coupes dans la profondeur d'un échantillon et de reconstruire son image numérique. De plus, l'ajout d'une molécule fluorescente combinée à une excitation par laser, spécifique à cette molécule, met en

évidence des zones d'intérêts sans signaux parasites. L'interface liquide-liquide devient alors parfaitement observable dans sa totalité.

- *Configuration du banc d'étude en microscopie confocale*

Ce doctorat s'inscrivant dans un contexte nucléaire, l'ensemble des acquisitions de données cinétiques d'extraction est effectué dans laboratoire dédié à l'utilisation des matières radioactives. Dans une telle structure, des règles de sécurités très strictes sont appliquées afin d'éviter toute contamination du monde extérieur par des matières radioactives toxiques. En découlent alors des contraintes, nécessaires, sur les procédures d'expérimentation et les catégories d'appareil pouvant entrer dans les laboratoires situés en zone nucléaire. Il est important de mentionner que tout appareil dans ce type de laboratoire nucléaire y restera jusqu'à son évacuation en déchet. En exemple direct, le microscope Confocal laser Zeiss LSM 510, utilisé pour l'observation de l'interface liquide-liquide dans la puce microfluidique. L'indisponibilité d'un tel appareil en zone nucléaire a donc conduit à remplacer la phase aqueuse d'uranium(VI) dans l'acide nitrique par de l'eau déminéralisée. De la fluorescéine basique, insoluble en phase organique, y a été ajoutée. L'isolation de son signal optique permet d'observer proprement l'interface liquide-liquide. Pour vérifier que le comportement hydrodynamique des phases uranifères utilisées pour ces travaux et celle du mélange eau + fluorescéine sont comparables, nous avons mesurés leur viscosités respectives. Elles présentent peu d'écart : 0,15 mPa.s à 30 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) et 3 M nitrique. La pertinence de ce dernier sur les variations d'écoulement n'est donc pas approfondie. En phase organique, une solution de TBP 30 % dans le TPH a été utilisée.

Une puce microfluidique Dolomite® Y-Y, identique à celle utilisée pour les acquisitions de données cinétique, et un contrôleur de pression Fluigent sont utilisés pour ces études. Les débits des phases aqueuse et organique sont mesurés par des débitmètres à effet Coriolis (Brooks Quantim).

Ces expériences en microscopie confocale ont été réalisées dans des conditions hydrodynamiques similaires aux acquisitions des données cinétiques. Toutefois, le transfert de matière n'a pas été abordé bien qu'il influe sur l'hydrodynamique avec des gradients de concentration au niveau de l'interface liquide-liquide, modifiant localement les viscosités, masses volumiques et tensions interfaciales. Cette étude étant uniquement consacrée à la stabilité globale de l'interface liquide-liquide dans la profondeur et le long de l'écoulement, nous avons donc fait le postulat que les variations locales de viscosité, masse volumique et tension interfaciale n'ont pas d'influence.

- *Résultats expérimentaux*

Le Tableau 10 rassemble deux séries d'études suivis par microscopie confocale où les observations sont applicables sur l'ensemble des expériences de mesures de cinétique réalisées dans cette thèse. Ces acquisitions d'images restent assez délicates à effectuer car le plan d'étude, la puce microfluidique et le support du microscope, doivent être parfaitement plans suivant le déplacement du plateau optique sur les axes x et y (z étant la hauteur de ce dernier). Si ce n'est pas le cas, la mise au point et les configurations des coupes sur la profondeur de l'objet doivent être modifiées à nouveau pour tout déplacement. En résulte des disparités (atténuation du signal, plus forte diffusion de la lumière, artefacts optiques, etc.) suivant les prises de vues en entrée, milieu ou sortie du micro-canal, Figure 34.

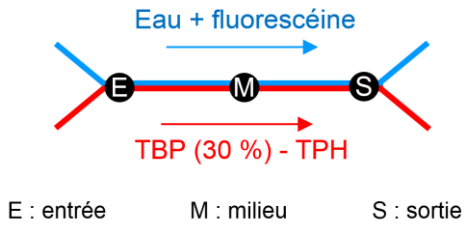
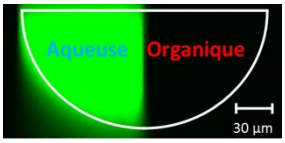
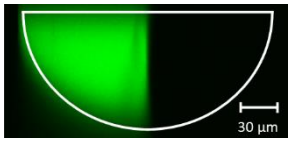
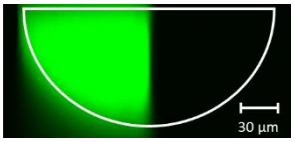
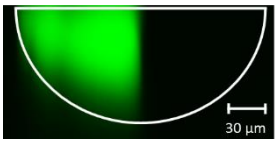
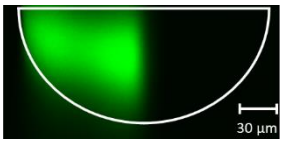
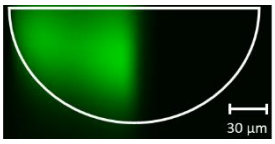


Figure 34. Schéma de la puce microfluidique Y-Y dolomite®, longueur linéaire : 1,25 cm. Les phases aqueuse et organique sont respectivement représentées en bleu et rouge. Les points noirs correspondent aux zones ciblées par l'étude en microscopie confocale.

Sur les clichés d'imagerie Confocale regroupés dans le Tableau 10, la phase aqueuse est représentée arbitrairement en vert et la phase organique ainsi que la structure en verre de la puce microfluidique ne sont pas apparentes. Cela est possible grâce à l'excitation par laser de la fluorescéine, dont le signal optique d'émission a simplement été isolé des autres. À la différence des expériences des études de cinétique d'extraction, la phase organique n'a pas été contactée à l'acide nitrique afin d'éviter sa desextraction en phase aqueuse. Cela aurait eu pour effet de réduire le signal optique issu de la fluorescéine basique, émission uniquement en milieu neutre (ph = 7) [128], donc de créer un décalage sur le positionnement réel de l'interface liquide-liquide. De plus, afin de faciliter la lecture de ces différentes images, les parois du micro-canal sont représentées en blanc.

Tableau 10. Étude de la stabilité de l'interface liquide-liquide avec l'augmentation de la vitesse des phases, en entrée, milieu, sortie et sur la profondeur du micro-canal. Les zones vertes et schémas blancs sur les photographies représentent respectivement la phase aqueuse et les parois du micro-canal. Phase aqueuse : eau + fluorescéine. Phase organique : TBP 30 % - TPH.

Vitesses ($m.s^{-1}$)	Temps de séjour (ms)	Coupes de l'interface liquide-liquide		
		Entrée	Milieu	Sortie
0,68 / 0,44	17 / 27			
1,31 / 0,69	9 / 17			

Que ce soit à temps de séjour faible ou élevé des phases, Tableau 10, l'interface liquide-liquide reste plane et stable dans la profondeur du micro-canal, quelle que soit sa position axiale (entrée, milieu ou sortie).

De plus à fortes vitesses de phases, Tableau 10, la diffusion de la lumière dans le verre est assez présente et rend très difficile la distinction du haut et du bas du micro-canal. La lecture de l'interface liquide-liquide en est, cependant, moins impactée et permet quand même de statuer sur sa stabilité.

- *Conclusions sur la stabilité de l'interface liquide-liquide*

Les expériences effectuées en microscopie confocale permettent d'indiquer que l'interface liquide-liquide, donc l'aire interfaciale d'échange, est parfaitement définie dans notre système microfluidique. Dans ces conditions expérimentales, les très fortes vitesses des phases ne déforment pas cette dernière et la proportion supposée d'un volume de micro-canal séparé en deux pour chacune des phases est respectée.

- *Perspectives pour les expériences d'extraction en microscopie confocale appliquées à ce procédé microfluidique*

Dans cette étude, tout le potentiel de l'analyse par microscopie confocale n'a pas été utilisé. Non seulement, les réactions d'extraction peuvent être suivies *in situ* mais des d'observations au plus proche de l'interface liquide-liquide pourraient être également réalisées. Bien entendu, la molécule fluorescente demeure l'élément principal de l'étude et doit être correctement choisie. La fluorescéine, comme nous l'avons montré, est parfaitement adaptée au suivi de

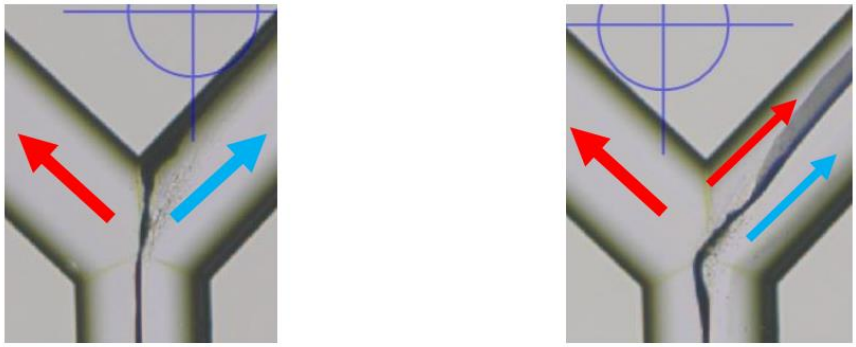
l'acide nitrique. Cependant, la fluorescéine étant insoluble en phase organique et émettant uniquement en milieu neutre (pH = 7), elle pourrait être remplacée par l'Alexa Fluor® 488. En effet, son émission est indépendante du pH des phases, ce qui favoriserait l'observation de l'interface liquide-liquide en conditions acides.

Il est évident que la disponibilité d'un microscope confocal en zone nucléaire permettrait de réaliser l'étude dans des conditions réelles d'extraction avec de l'uranium(VI) en s'affranchissant de l'usage d'un agent fluorescent puisque l'uranium(VI) fluoresce. Mais son faible rendement quantique de fluorescence (force de l'émission d'une molécule suivant une excitation laser) doit être compensé par une forte concentration d'uranium(VI) en phase proches de 100 $g.L^{-1}$, voire plus, et dans les limites de la saturation du capteur. Toutefois, l'hydrodynamique serait modifiée par ces fortes concentrations (augmentation de la viscosité, masse volumique et tension interfaciale) et cela devrait être pris en compte pour l'exploitation des résultats.

3.4. Qu'en est-il de la pression de compensation ?

La pression de compensation est une pression de poussée venant orienter les flux hydrodynamiques en sortie de puce microfluidique ; c'est une perte de charge contrôlable et réglable. Suivant son application sur la phase aqueuse ou organique, une proportion de cette phase ira dans celle où l'écoulement est favorisé. La pression de compensation est donc un outil facilitant le centrage de l'interface liquide-liquide en sortie de microsystème et évitant aussi toute contamination de la phase échantillonnée ; toutefois, elle doit être utilisée méticuleusement.

La Figure 35 est un exemple de l'effet de la pression de compensation sur les flux hydrodynamiques en sortie de microsystème. La photographie de gauche présente une application adéquate de cette pression en sortie de phase organique (flèche rouge). Dans cet exemple la séparation des phases est parfaite et une portion infinitésimale de phase organique est envoyée en phase aqueuse (flèche bleu) ; la grande majorité de l'uranium(VI) extrait est considérée comme se trouvant dans le micro-canal de sortie organique. L'ensemble des expériences de cette thèse est effectué dans cette configuration. La photographie de droite, à l'inverse, montre une pression de compensation beaucoup trop forte en phase organique car une portion non négligeable de cette phase est envoyée dans le micro-canal de sortie aqueux. Les résultats d'extraction sont alors biaisés, la totalité de l'uranium(VI) extrait ne pouvant être déterminée, car la quantité d'uranium(VI) envoyée en phase aqueuse n'est pas prise en compte.



Pression de compensation adaptée **Pression de compensation exagérée**

Figure 35. Photographie de la sortie de la puce dolomite® Y-Y avec l'influence de la pression de compensation en sortie de phase organique sur les flux hydrodynamiques. Les flèches représentent le sens de l'écoulement des fluides et les couleurs bleu et rouge font références aux phases aqueuse et organique.

L'analyse du transfert de matière peut également être impactée par la pression de compensation selon la quantité d'uranium(VI) initialement présente en phase aqueuse. En effet, les coefficients de distribution de l'uranium(VI) diminuant avec sa concentration initiale, plus celle-ci sera faible, moins d'uranium(VI) sera extrait en phase organique. Ainsi, à faible extraction d'uranium(VI) une légère variation des proportions de phase en sortie de puce microfluidique peut avoir de fortes conséquences sur les résultats d'extraction, puisqu'une portion de la phase analysée n'est pas prise en compte lors de la quantification du soluté dans l'échantillon. Par ailleurs, des perturbations hydrodynamiques engendrées par cette perte de charge contrôlée sont peut être présentes au niveau du Y de sortie. Est-ce réellement impactant sur les résultats d'extraction ? Y a-t-il une limite à l'application de cette pression de compensation ?

Pour répondre à ces questions, une série d'expériences mettant en jeu trois valeurs de la pression de compensation est réalisée, Figure 36 :

1- Néant : la pression de compensation n'est pas appliquée, les phases peuvent librement s'orienter en sortie aqueuse ou organique et elles sont sujettes aux perturbations hydrodynamiques de l'interface liquide-liquide ;
2- Condition cinétique (référence expérimentale) : la proportion de phase organique envoyée en phase aqueuse est la plus minime possible afin de limiter l'incidence de la pression de compensation sur les résultats d'extraction. La phase organique en sortie est pure ;
3- Forte : la pression de compensation va au-delà de la simple prévention de contamination de la phase organique par de la phase aqueuse. La proportion de phase

organique en phase aqueuse est d'approximativement 40 %, ce qui est peu judicieux pour des acquisitions de données cinétiques.

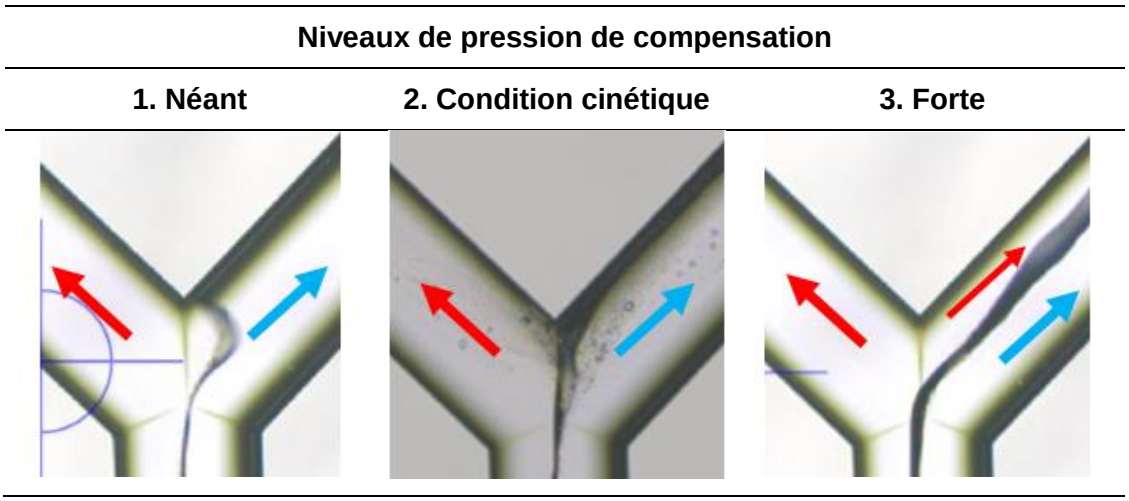


Figure 36. Impact de la pression de compensation suivant trois niveaux sur les flux hydrodynamiques en sortie de puce microfluidique Dolomite® Y-Y. Les flèches bleu et rouge représentent le déplacement respectif de la phase aqueuse et de la phase organique.

Néanmoins, par rapport à une section rectangulaire, la section hémicirculaire des canaux microfluidiques de cette puce Dolomite® réduit la « perte » de phase organique qui est envoyée en phase aqueuse, Figure 37.

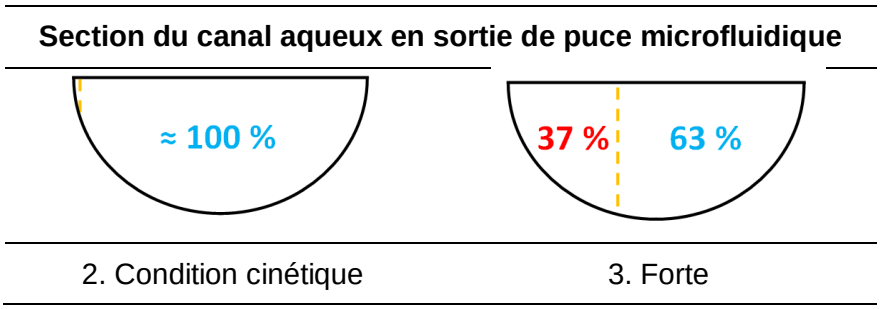


Figure 37. Section du canal aqueux en sortie de puce microfluidique, suivant l'application de la pression de compensation en condition cinétique et forte. Les notations en bleu et rouge représentent respectivement le volume de phase organique envoyée en phase aqueuse et ce dernier.

Dans les prochains points de cette partie, nous ferons référence à ces différents niveaux par les chiffres **1**, **2** et **3**. Pour différentes concentrations d'uranium(VI) en entrée de microsystème, la concentration moyenne en sortie de phase organique est mesurée en fonction de la pression de compensation appliquée. Le rendement correspond à la quantité d'uranium(VI) présente en phase organique en sortie (*i.e.* extraite de la phase aqueuse) par rapport à la quantité présente en phase aqueuse en entrée :

$$Rdt_{ext} = \frac{c_{org,s}}{c_0}\frac{Q_{org}}{Q_{aq}}$$

avec $c_{org,s}$, la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique, c_0 la concentration d'uranium(VI) initiale en phase aqueuse, Q_{aq} et Q_{org} les débits respectifs de phase aqueuse et phase organique. La longueur de contact entre les phases étant constante, le temps de séjour de la phase aqueuse est ici modifié en faisant varier les débits de phase aqueuse et de phase organique en proportion constante. Nous nous sommes toutefois assurés que le rapport des débits reste constant quelles que soient les conditions opératoires. L'évolution du rendement en fonction du temps de séjour est ainsi observée.

3.4.1. Étude à 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)

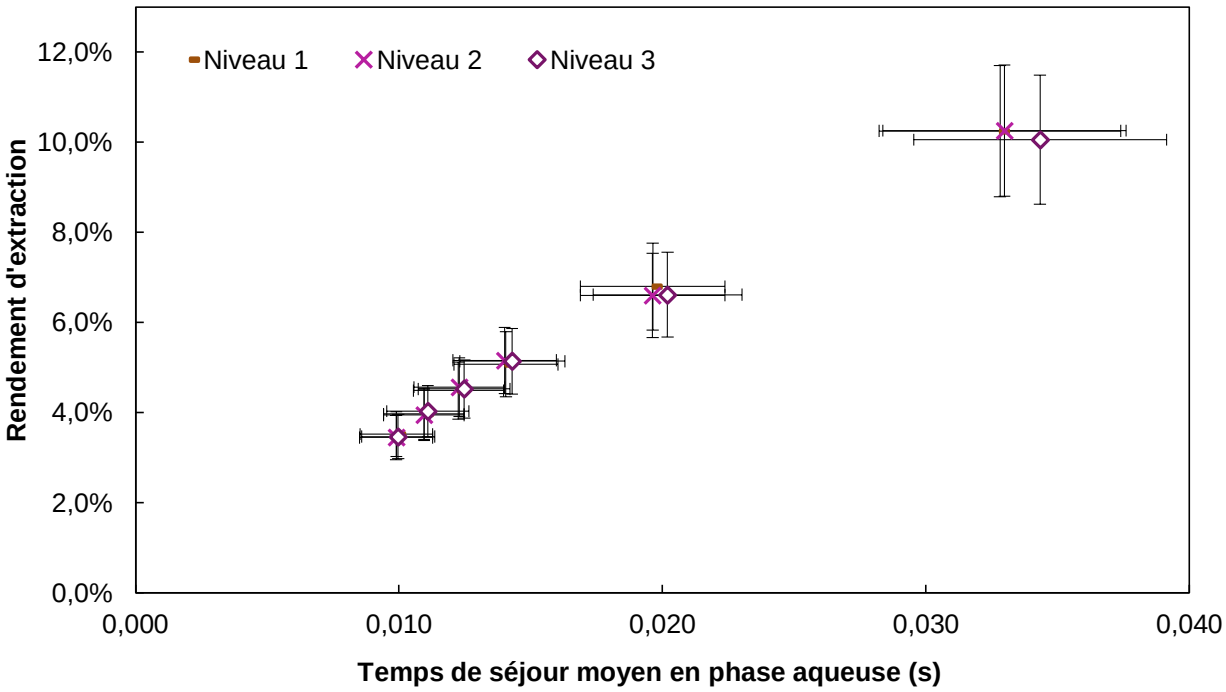


Figure 38. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de séjour moyen en phase aqueuse et de l'augmentation de la pression de compensation (niveau 1 < niveau 2 < niveau 3). Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3. Rapport des débits +/- 0,64.

Le calcul des incertitudes de mesure est présenté en annexe.

À forte concentration initiale d'uranium(VI), la Figure 38 met en évidence la superposition générale des rendements d'extraction pour un temps de séjour donné et cela, même en augmentant la proportion de phase organique envoyée en phase aqueuse (Figure 36, niveau 3 > niveau 2 > niveau 1). Aux temps de séjour les plus élevés, 35 ms et 20 ms, de légères

variations sont toutefois observables mais elles sont comprises dans les incertitudes de mesure.

Cette observation traduit une homogénéisation satisfaisante sur la section du canal en phase organique et, certainement, aussi en phase aqueuse. Avec le niveau de la pression de compensation le plus élevé, 40 % du volume de la phase organique est envoyée en sortie aqueuse. Cette quantité de matière n'est donc pas comptabilisée pour le rendement d'extraction. Ce résultat appuie notre approche numérique qui suppose que les phases ont une concentration homogène sur la section dans le micro-canal.

Néanmoins, cette homogénéisation en phase est-elle toujours présente lorsque la concentration initiale d'uranium(VI) est modifiée ? Pour répondre à cette question, deux expériences supplémentaires d'extraction sont effectuées dans les mêmes conditions que celles présentées ci-dessus avec une concentration uranifère de 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$. Ainsi, les variations hydrodynamiques engendrées par la diminution de la viscosité de ces solutions, Tableau 11, seront étudiées sur les résultats d'extraction en fonction de la pression de compensation.

Tableau 11. Viscosité dynamique des solutions d'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$, 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ diluées dans l'acide nitrique 3 M.

	50 $g.L^{-1}$	**20 $g.L^{-1}$**	**2 $g.L^{-1}$**
Viscosité dynamique (mPa.s)	1,17	1,08	1,02

3.4.2. Étude de sensibilité à concentration variable d'uranium(VI), 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$

- *20 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI)*

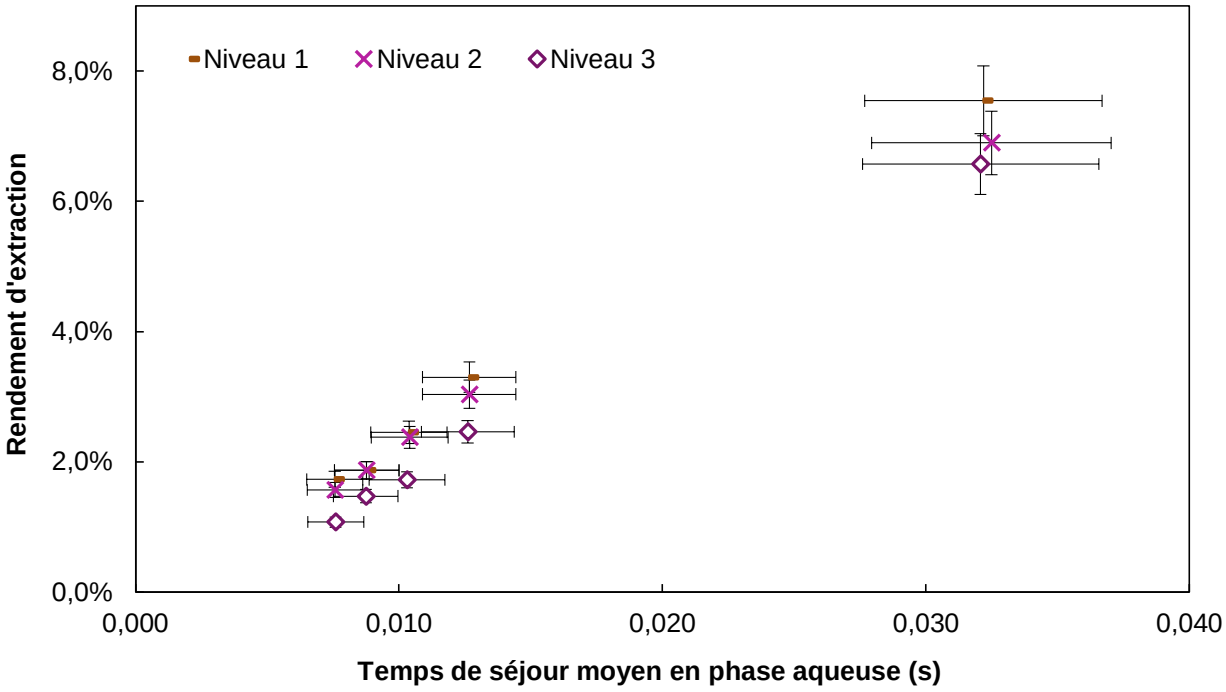


Figure 39. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de séjour moyen en phase aqueuse et de l'augmentation de la pression de compensation (niveau 1 < niveau 2 < niveau 3). Phase aqueuse : 20 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3. Rapport des débits +/- 0,62.

Comme le montre la Figure 39, les résultats sont sensiblement identiques entre les niveaux 1 et 2 mais une disparité marquée des rendements d'extraction par rapport à la référence, niveau 2, est observable à tous les temps de séjour vis-à-vis du niveau 3. Sachant que les rapports des débits sont égaux entre ces acquisitions de données, l'impact de la pression de compensation commence à se faire observer.

En effectuant une analogie avec l'étude à 50 $g.L^{-1}$, l'homogénéisation sur la section en phase semble donc être moins importante à 20 $g.L^{-1}$. Bien que le coefficient de distribution de l'uranium(VI) varie avec sa concentration initiale, est-il possible que les rendements soient liés à cette homogénéisation ?

- *2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI)*

Avec une concentration initiale d'uranium(VI) en dessous de la dizaine de gramme par litre, les résultats sont totalement dépendants de la pression de compensation, Figure 40.

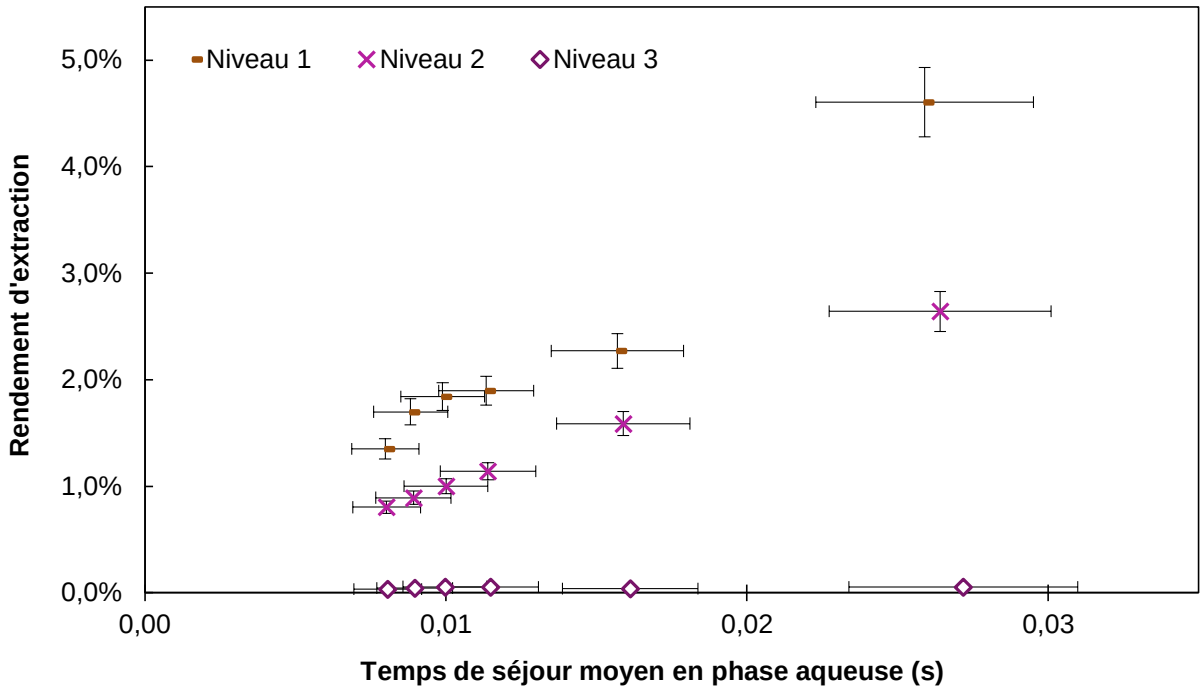


Figure 40. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de séjour moyen en phase aqueuse et de l'augmentation de la pression de compensation (niveau 1 < niveau 2 < niveau 3). Phase aqueuse : 2 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3. Rapport des débits +/- 0,62.

En effet, l'application d'une pression de compensation la plus faible possible, niveau 2, engendre une perte d'uranium(VI) par rapport au niveau 1 entre 30 % et 48 %. Sachant qu'à ce niveau de pression de compensation la portion de phase organique envoyée en phase aqueuse est très faible, une part importante de l'uranium(VI) extrait semble être contenue dans le filet de phase organique envoyé en phase aqueuse. Ceci est confirmé par les données mesurées au niveau 3, Tableau 12.

Tableau 12. Perte supplémentaire d'uranium(VI) en phase aqueuse par rapport au niveau 1 de la pression de compensation.
Phase aqueuse : 2 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

Temps de séjour approximatifs (ms)	Niveau 2	Niveau 3
27	43 %	99 %
16	30 %	98 %
12	40 %	97 %
10	46 %	97 %
9	48 %	97 %
8	41 %	97 %

3.4.3. Détermination expérimentale de l'épaisseur des films de diffusion

Les études à 50 g.L^{-1}, 20 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} ont permis d'observer l'impact de la pression de compensation sur les rendements d'extraction. À faible concentration initiale d'uranium(VI) une très faible homogénéisation en phase est observée, avec la majeure partie de l'uranium(VI) contenue dans le filet de phase organique envoyée en phase aqueuse. À l'inverse, quand la concentration d'uranium(VI) est élevée, l'homogénéisation semble être totale et le filet de phase organique n'impacte pas le calcul des rendements d'extraction.

Or, ce filet de phase organique correspond au volume de phase au plus proche de l'interface liquide-liquide, ce qui représente plus de 80 µm de la largeur du micro-canal aqueux dans l'exemple décrit par la Figure 41

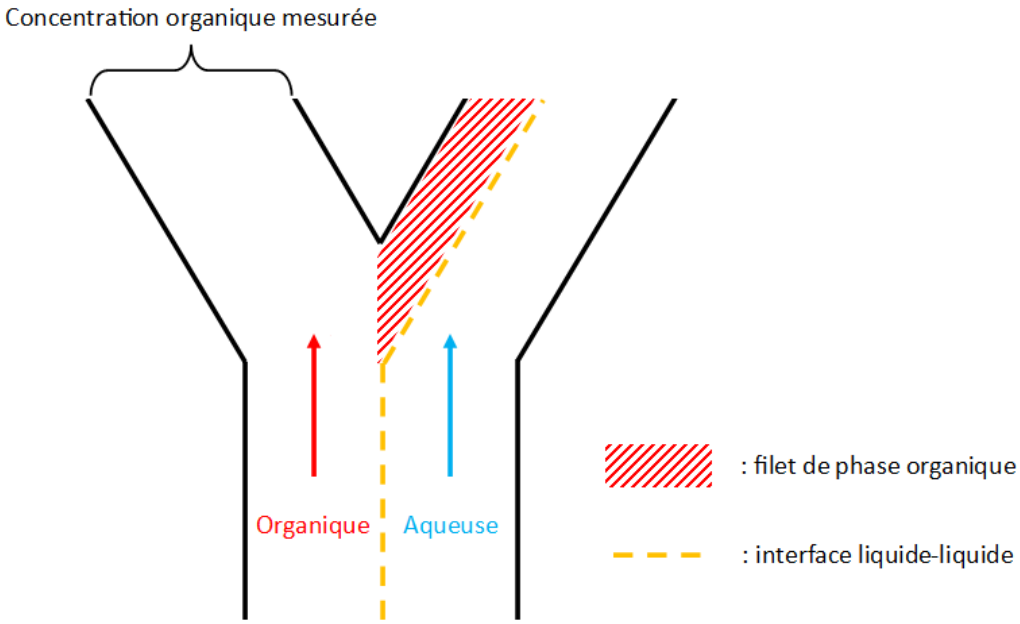


Figure 41. Représentation du filet de phase organique en sortie de puce microfluidique.

Suivant la théorie du double film, l'épaisseur du filet de phase organique peut être assimilée à la couche de diffusion organique. Néanmoins, suivant notre approche numérique (§2.2.1), cette couche de diffusion ne devrait pas être présente. Est-ce que cette hypothèse est trop forte dans notre approche numérique ?

Afin d'étudier plus en détails ces cas, nous allons tracer les concentrations d'uranium(VI) en sortie de phase organique à 50 $g.L^{-1}$, 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$, en fonction de l'épaisseur du filet de phase organique envoyée en phase aqueuse.

- *50 g.L^{-1} d'uranium(VI)*

À cette valeur initiale, les concentrations d'uranium(VI) mesurées au niveau de la sortie principale de phase organique sont indépendantes de la proportion de cette même phase envoyée dans la sortie principale de phase aqueuse, appelée épaisseur du filet de phase organique, Figure 42. L'homogénéisation semble être totale quelle que soit le temps de séjour des phases.

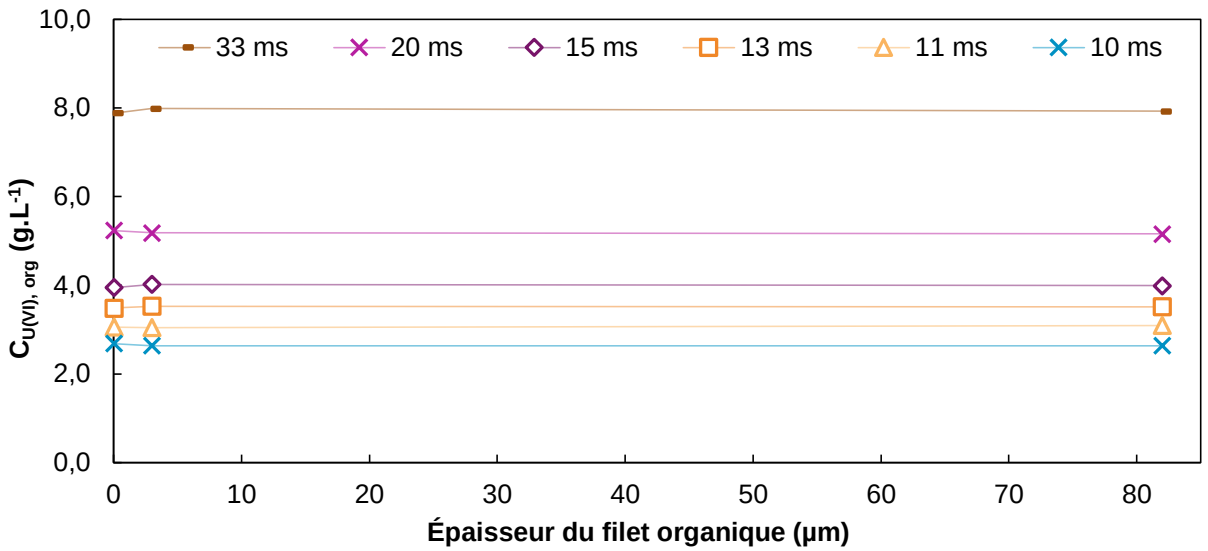


Figure 42. Concentrations d'uranium(VI) en fonction de l'épaisseur du filet organique envoyé en phase aqueuse et selon les temps de séjour.
Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

- *20 g.L^{-1} d'uranium(VI)*

La Figure 43 permet d'observer une légère diminution des concentrations mesurées en phase organique à proximité de l'interface en fonction de l'épaisseur du filet organique. Il est alors possible de supposer qu'une couche de diffusion commence à apparaître, similairement à celle de la théorie du double film. Selon ces résultats, son épaisseur semble être proche des 3 µm, avec une très faible influence des temps de séjour sur cette dernière.

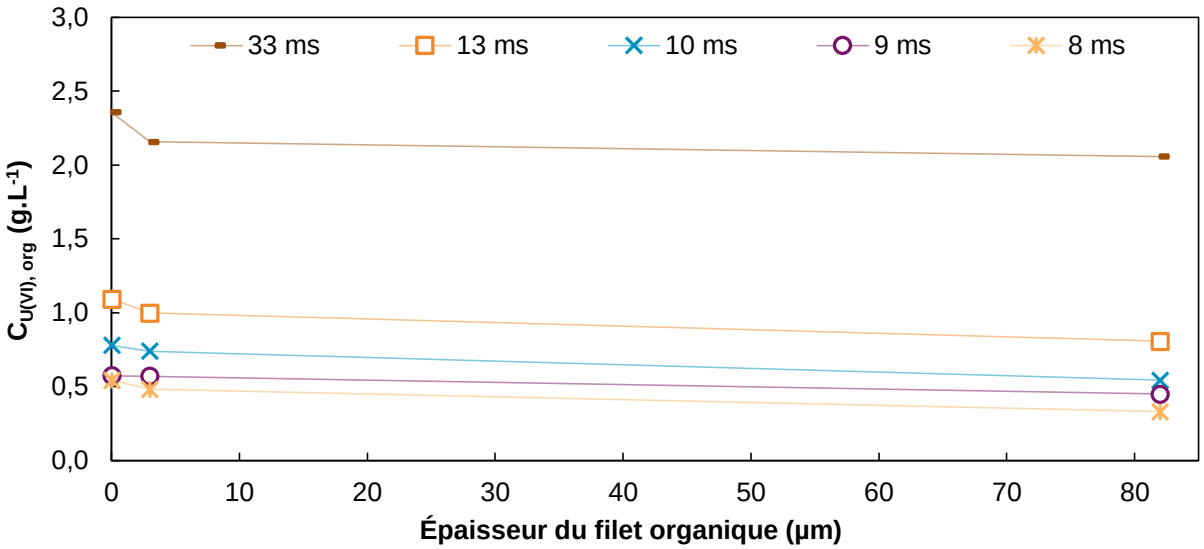


Figure 43. Concentrations d'uranium(VI) en fonction de l'épaisseur du filet organique envoyé en phase aqueuse et selon les temps de séjour.
Phase aqueuse : 20 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

- *2 g.L^{-1} d'uranium(VI)*

L'homogénéisation en phase est quasi inexistante à cette concentration initiale d'uranium(VI), Figure 44. La couche de diffusion semble s'accentuer par rapport aux données à 20 g.L^{-1} et son épaisseur se confirme vers plus ou moins 5 µm.

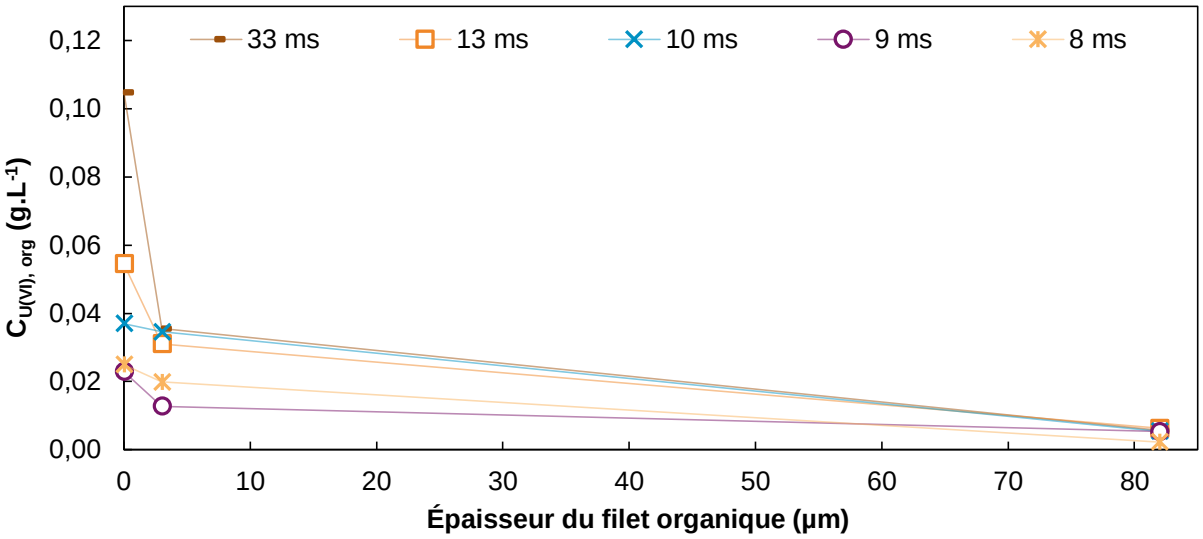


Figure 44. Concentrations d'uranium(VI) en fonction de l'épaisseur du filet organique envoyé en phase aqueuse et selon les temps de séjour.
Phase aqueuse : 2 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

- *Conclusion*

Plus la concentration initiale d'uranium(VI) est faible, plus l'homogénéisation en phase diminue conduisant à l'apparition progressive d'une couche de diffusion, Figure 45.

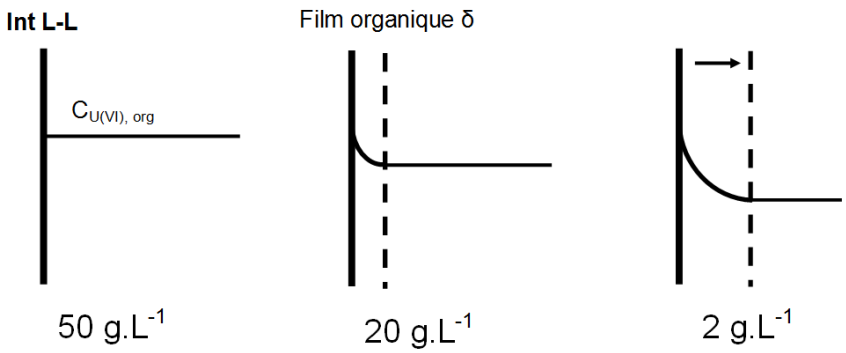


Figure 45. Représentation schématique de la couche limite de diffusion suivant une concentration initiale d'uranium(VI) à 50 g.L^{-1}, 20 g.L^{-1}, 2 g.L^{-1}.

Grâce à ces données expérimentales, il est ainsi possible d'estimer que dans ces conditions d'études (hautes vitesses, puce Dolomite® Y-Y, uranium(VI)-HNO_3 3 M / TBP-TPH) l'épaisseur

de la couche de diffusion est inférieure à 10 µm lorsque la concentration initiale d'uranium(VI) est en deçà de 50 $g.L^{-1}$.

Toutefois, des acquisitions de données supplémentaires permettraient de finement déterminer cette couche de diffusion.

3.5. Conclusions

Le protocole opératoire proposé pour mettre en contact les deux phases en écoulement stratifié à haute vitesse et séparer les phases en sortie de puce est validé :

- l'interface reste plane dans les conditions étudiées, en profondeur et en longueur, correspondant à un nombre de Weber proche de 10 ;
- un nombre maximal de Reynolds de 100 confirme que les écoulements sont laminaires et qu'une approximation de Stokes est applicable à l'approche numérique du fait de la section micrométrique du canal microfluidique.

Une étude a également été menée pour vérifier l'impact de la pression de compensation sur les résultats d'extraction en sortie de phase organique, de façon à éviter toute pollution par la phase aqueuse. La pression de compensation a donc une influence à faible concentration initiale d'uranium(VI) mais elle a aussi permis de mettre en évidence une homogénéisation en phase sur la section du micro-canal, fonction de cette concentration initiale. En effet, à 50 $g.L^{-1}$ la concentration d'uranium(VI) en phase organique est homogène à plus de 40 % dans la largeur du micro-canal (sur 205 µm). Par ailleurs, les rapports des débits étant sensiblement égaux entres ces expériences, les variations hydrodynamiques engendrées par la diminution des viscosités des solutions aqueuses en fonction de leur concentration initiale d'uranium(VI) sont alors écartées. En transposant ces observations suivant la théorie du double film, la couche limite de diffusion est alors, soit extrêmement mince, soit inexistante. Quand la concentration initiale d'uranium(VI) diminue, cette couche de diffusion apparait progressivement jusqu'à être significativement présente à 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI). Par contre, l'hypothèse de l'approche numérique établie au chapitre 2, où cette couche limite de diffusion devient négligeable grâce aux vitesses des phases et à la miniaturisation du procédé, est surestimée en dessous de 20 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI). Néanmoins, elle peut être compensée si la vitesse des phases est assez importante afin que les temps de séjour soient en dessous de 8 ms.

Le chapitre suivant s'intéressera à la mise en œuvre des expériences et à l'analyse des résultats en termes de rendement d'extraction en fonction du temps de séjour ainsi que de la concentration initiale d'uranium(VI) en phase aqueuse.

4. EXPERIENCES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A HAUTES VITESSES DE PHASES

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'application de vitesses des phases proches du mètre par seconde favoriserait la prépondérance de la composante chimique du transfert de matière. L'objectif de ce chapitre est de présenter les expériences mises en œuvre dans ces conditions de vitesses, en faisant varier le temps de séjour des phases (*e.g*. les débits volumiques) et la concentration initiale d'uranium(VI) en phase aqueuse. L'analyse des résultats va permettre d'acquérir des données quant à la cinétique chimique de la réaction. Dans ces expériences, l'extraction d'uranium(VI) est loin d'être totale, nous verrons que le rendement d'extraction atteint au maximum 10 %.

Une première expérience d'extraction à 50 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) est effectuée où la constante cinétique globale est calculée. Puis, par modélisation numérique les résultats d'extraction sont reproduits afin de tenter d'estimer la composante chimique du transfert de matière. Des essais complémentaires à 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ présentent les tendances des modélisations en fonction de la concentration initiale d'uranium(VI). Pour terminer, nous estimerons les ordres partiels de l'uranium(VI), de l'acide nitrique et du TBP à faible temps de séjour dans un dispositif microfluidique.

Dans ce chapitre, le lecteur rencontrera plusieurs hypothèses d'études dénotées **H1**, **H2** et **H3**. Elles permettent d'établir les bases du raisonnement et l'équilibre d'extraction correspondant respectivement à la constante cinétique globale (**H1**) et cinétique chimique (**H2** et **H3**).

4.1. Extraction d'une solution d'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$ à HNO_3 3 M

Nous allons premièrement nous intéresser à l'extraction d'une solution d'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$ par le TBP en calculant, tout d'abord, la constante cinétique globale associée, puis la cinétique chimique. En effet, le choix d'une telle concentration à l'étude présentée dans le chapitre précédent montre que l'application de la pression de compensation en sortie de phase organique a peu d'influence sur la mesure de concentration en uranium(VI) en sortie de phase organique.

4.1.1. Identification de la constante cinétique globale

La Figure 46 présente les rendements d'extraction d'uranium(VI) à 50 g.L^{-1}, en fonction des temps de séjour en phase aqueuse. Les rendements d'extraction, $\mathrm{Rdt_{ext}}$, sont calculés suivant :

$$\mathrm{Rdt_{ext}} = \frac{c_{org,s}}{c_0}\frac{Q_{org}}{Q_{aq}}$$

avec $c_{org,s}$, la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique, c_0 la concentration d'uranium(VI) initiale en phase aqueuse, Q_{aq} et Q_{org} les débits respectifs de phase aqueuse et phase organique.

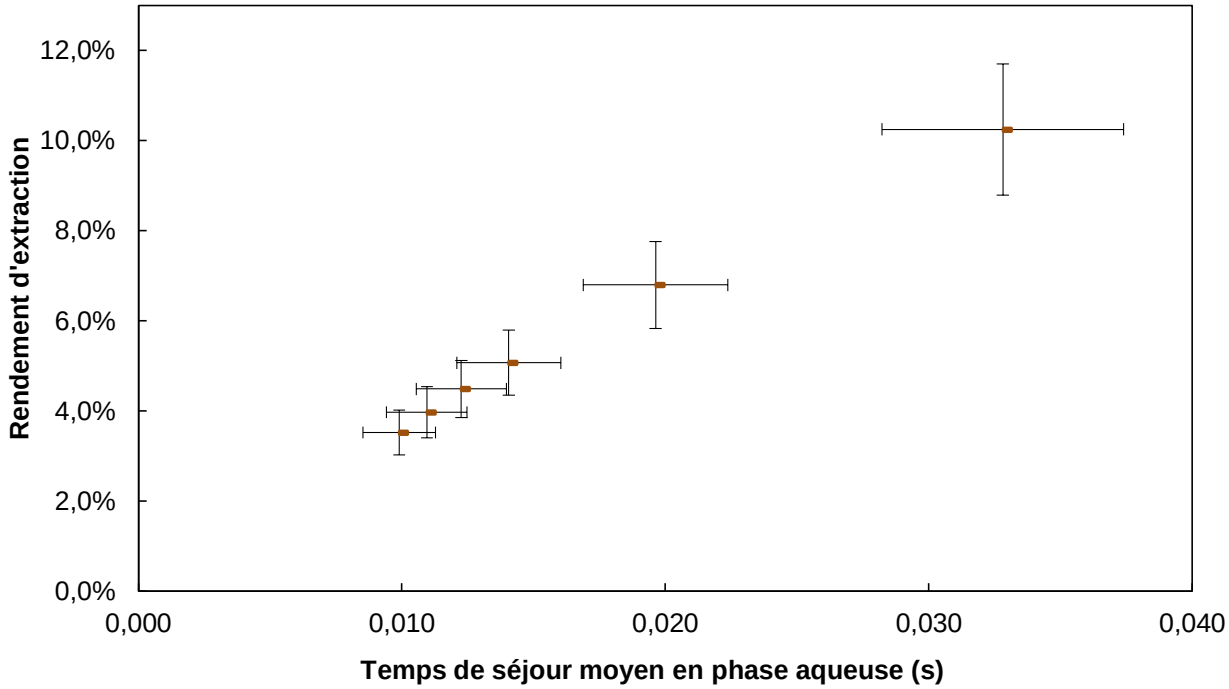


Figure 46. Variation du rendement d'extraction en fonction du temps de séjour moyen en phase aqueuse.
Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

Il apparaît une augmentation du rendement d'extraction avec le temps de séjour, *i.e.* avec une diminution de la vitesse en phase aqueuse. Malgré un coefficient de distribution élevé dans ces conditions expérimentales, les rendements d'extraction varient de 4 % pour les très faibles temps de séjour et atteignant au maximum 10 % pour les plus élevés.

En nous appuyant sur l'hypothèse d'une réaction interfaciale d'extraction de l'uranium(VI) par le TBP, **hypothèse majeure (H1) de cette étude**, il est possible d'accéder à la constante

cinétique apparente dans les conditions opératoires décrites précédemment. Pour ce faire, il est nécessaire de considérer l'Équilibre. 4 [117, 129] :

$$\mathrm{UO_2^{2+}} + 2\,\mathrm{NO_3^-} + \overline{\mathrm{2TBP}} \underset{\mathrm{K_2}}{\overset{\mathrm{K_1}}{\rightleftarrows}} \overline{\mathrm{UO_2(NO_3)_2\,2TBP}} \qquad \text{Équilibre. 4}$$

avec $\mathrm{K_1}$ et $\mathrm{K_2}$ les constantes cinétiques d'extraction et de ré-extraction.

Ainsi que de tenir compte d'une réaction chimique d'extraction du premier ordre par rapport à l'uranium(VI) [115, 123, 130], $\mathrm{r_{H1}}$, que résume l'Éq. 57 :

$$\mathrm{r_{H1}} = \mathrm{K_1[UO_2^{2+}]} - \mathrm{K_2}[\overline{\mathrm{UO_2(NO_3)_2\,2TBP}}] \qquad \text{Éq. 57}$$

Cette cinétique fait simplement intervenir l'extraction de l'uranium(VI) sous sa forme $\mathrm{UO_2^{2+}}$ car les concentrations des espèces $\mathrm{NO_3^-}$ et $\overline{\mathrm{TBP}}$ sont considérées comme constantes durant l'extraction. En effet, la phase organique étant pré-équilibrée à l'acidité nitrique de la phase aqueuse, l'acide nitrique n'est donc pas extrait par le TBP [118]. De plus, les effets de relargage de cet acide en phase aqueuse sont limités car l'extraction atteint au maximum 10 %, Figure 46. La variation de la concentration en extractant est aussi négligée.

Dans nos conditions expérimentales l'extraction est très faible, l'Éq. 57 est alors résolue suivant l'hypothèse que le terme $\mathrm{K_2}[\overline{\mathrm{UO_2(NO_3)_2\,2TBP}}]$ est négligeable devant $\mathrm{K_1[UO_2^{2+}]}$. Le rapport des concentrations en phase organique et en phase aqueuse d'uranium(VI) est au maximum de 0,17, la constante de ré-extraction est, par conséquent, aussi très faible par rapport à celle d'extraction.

Le bilan matière d'uranium(VI) sur le canal de phase aqueuse s'écrit donc, Éq. 58 :

$$\mathrm{A}\,(-\mathrm{K_1[UO_2^{2+}]}) = \frac{\mathrm{d[UO_2^{2+}]}}{\mathrm{dt}}\mathrm{V_{aq}} \qquad \text{Éq. 58}$$

avec A la surface d'échange (l'interface liquide-liquide) $\mathrm{V_{aq}}$ le volume de la phase aqueuse et t le temps de séjour

Cette dernière équation est résolue pour les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \text{à } t_0, [UO_2^{2+}] = C_0 \\ \text{à } t, [UO_2^{2+}] = C_{aq} \end{cases}$$

avec C_0 la concentration en entrée d'uranium(VI) ($[UO_2^{2+}]$ en entrée) et C_{aq} la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase aqueuse.

La forme finale est alors, Éq. 59 :

$$\frac{C_{aq}}{C_0} = e^{-\left(\frac{A}{V_{aq}}\right) K_1 t} \qquad \text{Éq. 59}$$

L'utilisation de cette équation mathématique établit que la **constante cinétique globale d'extraction d'uranium(VI) à 50 g.L^{-1} et 3 M HNO$_3$** est de **(3,2±0,2)x10^{-4} m.s^{-1}**. Le calcul de l'incertitude de mesure est détaillé en annexe.

Cette valeur est plus rapide d'une décade par rapport aux données de Horner *et al.* (§2.1.2) à 5x10^{-5} m.s^{-1} dans les mêmes conditions. Ces dernières ont été mesurées à l'aide de dispositifs macroscopiques, où la contribution du transport des espèces au sein des phases dans le transfert de matière global est considérée, généralement, comme limitante. Dans un dispositif microfluidique les distances de diffusion sont grandement réduites. Les résistantes liées au transport des espèces en phase aqueuse, $\frac{1}{k_a}$, et phase organique, $\frac{1}{D_c k_o}$, sont alors plus faibles, ce qui explique que la constante globale d'extraction, K_1, soit plus rapide.

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_e} + \frac{1}{D_c k_o}$$

Ce résultat appuie les hypothèses établies dans l'approche numérique (§2.2), où le régime chimique du transfert de matière serait prépondérant à forte vitesse de phase dans le dispositif microfluidique utilisé.

4.1.2. Simulation du phénomène

Comme une constante cinétique globale est établie, intéressons-nous à la composante chimique, k_e. Cette dernière correspond à la cinétique intrinsèque de la réaction d'extraction supposée, ici, interfaciale. Afin de la calculer, il est alors nécessaire de connaître les concentrations interfaciales d'uranium(VI) qui sont uniquement accessibles par modélisation de l'hydrodynamique puis du transfert de matière.

De façon à observer une première tendance et à limiter les temps de calcul, nous avons fait le choix d'utiliser des modèles hydrodynamique et de transfert de matière en 2D. Cette décision est également appuyée par les raisons suivantes :

1- L'écoulement est laminaire à hautes vitesses de phase (Reynolds au maximum équivalent à 100), et dans une conduite micrométrique, l'existence de turbulences hydrodynamiques engendrées par la géométrique hémicirculaire du canal microfluidique est très faible ;
2- L'interface est plane dans la profondeur dans du micro-canal et stable le long de l'écoulement, les volumes des phases sont donc parfaitement égaux et définis avec nos conditions d'entrées ;
3- Le canal microfluidique est linéaire ;
4- Le nombre de Peclet, représentant les effets advectifs sur diffusifs, pour les phases aqueuse et organique est au maximum égal à $x10^5$ dans la profondeur du canal microfluidique (§3.2.1). La diffusion moléculaire peut donc y être considérée comme négligeable et le flux de matière homogène.

Deux modèles en 2D sont donc utilisés :

- le premier sur COMSOL v5.2 avec une méthode de résolution basée sur les éléments finis ;
- le second sur Scilab où la résolution est matricielle.

Leurs spécificités sont présentées succinctement ci-après.

- *COMSOL v5.2*

Comme ces modélisations sont effectuées en 2D, la géométrie du micro-canal Dolomite® est représentée par deux rectangles identiques de même longueur et largeur, un pour la phase aqueuse et l'autre pour la phase organique. Des conditions de liaisons sont ajoutées aux frontières internes des rectangles, représentant donc l'interface liquide-liquide, afin de générer une continuité de l'hydrodynamique et du transfert de matière, comme s'ils étaient assemblés, Figure 47.

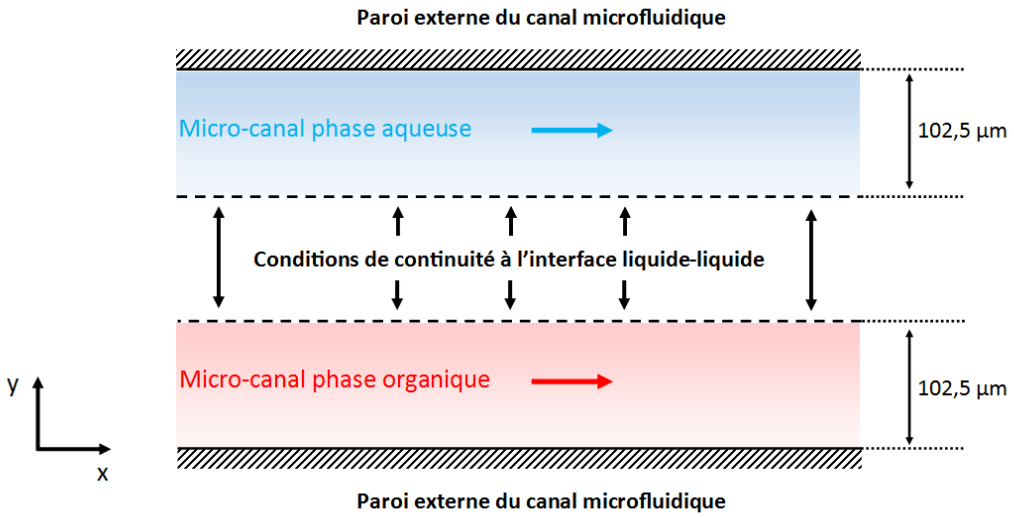


Figure 47. Représentation schématique d'une portion des micro-canaux de phase aqueuse et de phase organique dans le modèle COMSOL.

En procédant ainsi, les conditions expérimentales sont reproduites avec les proportions des phases dans le canal microfluidique équivalentes et l'interface liquide-liquide centrée dans la largeur (102,5 µm). Une version simplifiée de l'hydrodynamique est donc modélisée car la pression de compensation n'est pas prise en compte, où les pressions en sortie de canal microfluidique sont considérées égales à 0. En effet, cette dernière intervenant uniquement pour recentrer légèrement l'interface liquide-liquide et éviter toute contamination de la phase organique avec de la phase aqueuse, son ajout dans ce modèle initial n'a pas d'intérêt.
En complément, les profils de vitesse sont établis à partir d'une certaine distance du micro-canal définie par les nombres de Reynolds correspondant aux différentes phases (Tableau 2, §1.3.2). À faible temps de séjour (10 ms), soit à Reynolds élevées (+/- 100), les profils de vitesse des phases sont constants sur plus de 94 % de longueur du micro-canal et cela, quelle que soit la relation utilisée (Tableau 2). Au niveau des parois externes du canal microfluidique, la vitesse d'écoulement est considérée comme nulle.

La méthode de résolution choisie pour l'hydrodynamique dans le modèle COMSOL utilise le module de « physique » « Écoulement rampant », qui est adapté aux dispositifs microfluidiques (écoulement de Stokes). Le transfert de matière repose quant à lui sur le « Transport d'espèces diluées », outil qui malgré son nom n'est pas lié à la concentration des espèces modélisées.

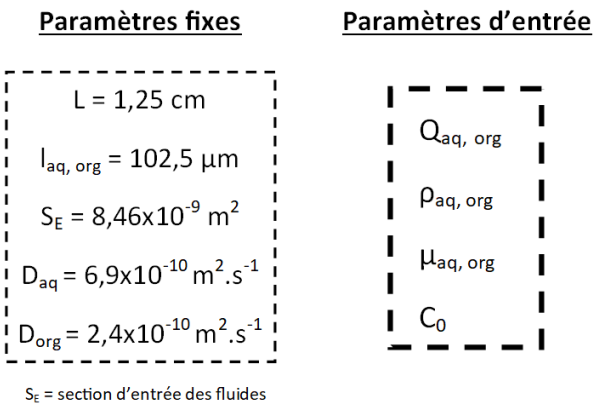


Figure 48. Paramètres d'entrée utilisés du modèle COMSOL.

La Figure 48 rassemble les principaux paramètres d'entrée, que ce soit pour l'hydrodynamique, le transfert de matière ou les données géométriques du micro-canal. Ces données sont nécessaires à l'initialisation du calcul et la résolution des équations sous COMSOL.

L'hydrodynamique et le transfert de matière sont résolus suivant un solveur direct (PARADISO). Avant de modéliser le transfert de matière, l'hydrodynamique est premièrement résolue afin de gagner en temps de calcul et de vérifier que les profils de vitesses sont correctement définis. Cela suppose que le transfert de matière n'influence pas les champs de vitesses et de pressions.

Sous COMSOL, la réalisation du maillage est relativement facile mais elle requiert de bien connaître les phénomènes intervenants dans le modèle et les zones d'intérêt, où le maillage doit être affiné. Plus le maillage est fin, plus il y aura de points de calcul donc, théoriquement, meilleure sera la résolution de ce dernier. Néanmoins, il est très important lors de la conception d'un maillage d'effectuer des tests de sensibilité sur la donnée cible et cela en fonction de la variation du dit maillage pour s'assurer qu'un bon compromis est fait entre la précision et le temps du calcul. Le maillage est considéré comme optimal lorsque la valeur de la donnée cible ne varie plus en diminuant la taille des mailles. Dans le cas de cette étude, la donnée cible correspond à la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique, dont la sensibilité au maillage est représentée sur la Figure 49.

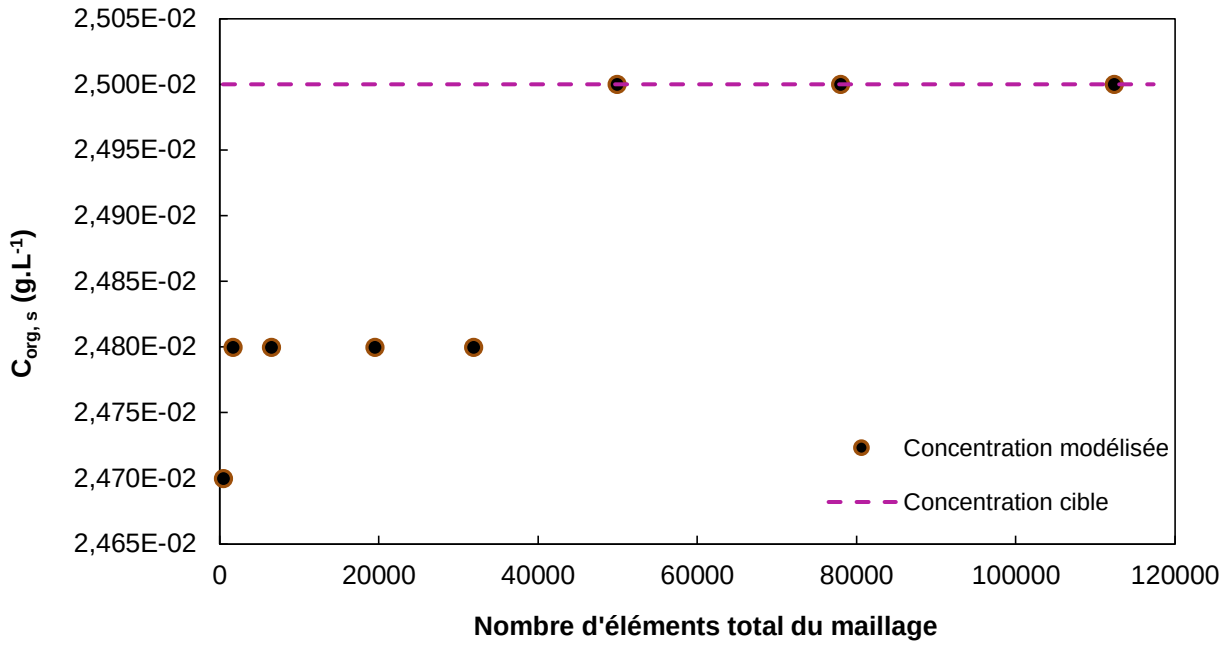


Figure 49. Sensibilité de la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique à 7,4 ms de temps de séjour en phase aqueuse et suivant k_e = 1,2x10^{-4} m.s^{-1}.
Phase aqueuse : 2 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

Le maillage de ce modèle est donc défini selon 78 000 éléments au total et présente :

- une excellente résolution numérique au niveau de l'interface liquide-liquide étant donné que dans cette zone le gradient de concentration est le plus élevé et le flux de matière y est localisé (30 éléments sur 2 µm) ;
- la largeur du micro-canal est moins résolue que l'interface liquide-liquide mais le nombre de mailles reste important car la variation de concentration a majoritairement lieu suivant l'axe y (100 éléments sur 102,5 µm) ;
- dans la longueur du canal microfluidique le nombre de maille est réduit afin de ne pas augmenter, inutilement, les temps de calcul. En effet, au vue des temps de séjour appliqués, l'extraction de l'uranium(VI) va être globalement très faible, entraînant une légère variation de sa concentration suivant la longueur, l'axe x (300 éléments sur 12 500 µm).

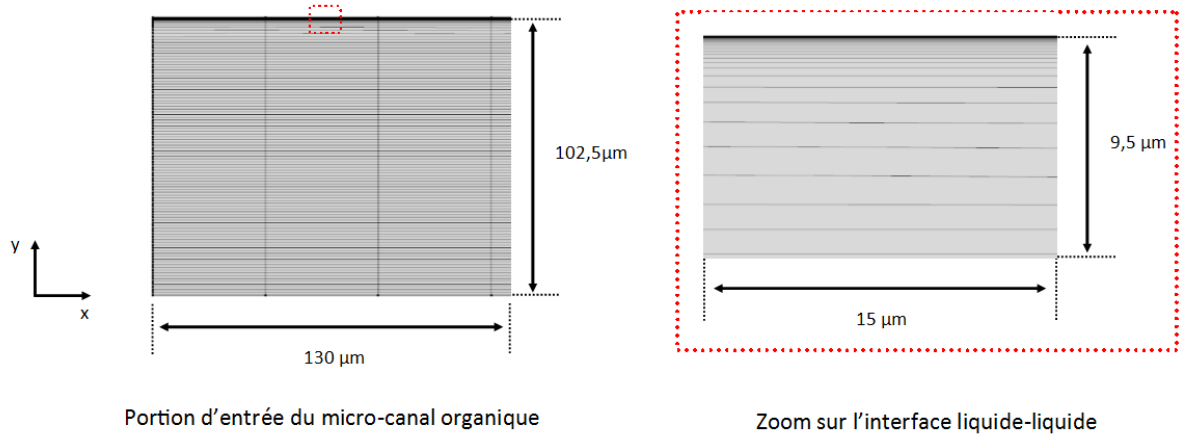


Figure 50. Exemple du maillage réalisé pour le modèle COMSOL. L'image de droite représente la portion d'entrée du micro-canal organique et celle de gauche un zoom sur l'interface liquide-liquide côté phase organique.
Les distorsions sur les lignes du maillage sont uniquement dues aux captures d'écran.

Par ailleurs, la concentration en TBP ou encore celle en acide nitrique ne sont pas considérées dans ce modèle car il est supposé qu'elles sont telles que le transfert de ces espèces au sein des phases n'est pas limitant. Suivant les hypothèses analytiques définies au chapitre 2, la définition d'un flux de matière à l'interface liquide-liquide doit alors permettre de tendre vers les valeurs expérimentales.

- *Scilab*

Les mêmes paramètres d'entrée que COMSOL sont utilisés et répertoriés en Figure 48. Comme mentionné en début de cette partie, la méthode de résolution des équations est différentes : matricielle pour Scilab et les éléments finis pour COMSOL. De plus, avec Scilab, le profil de vitesse est directement établi à l'entrée du canal microfluidique suivant un rapport des viscosités défini afin d'assurer la continuité de ce profil à l'interface liquide-liquide. Par ailleurs, les maillages correspondant à la méthode de calcul du programme, notamment sur Scilab où il définit la taille de la matrice de résolution, ces derniers diffèrent aussi.

Avec Scilab, la résolution des équations hydrodynamiques et de transfert de matière est effectuée suivant :

- 10 pas de discrétisation dans la longueur du micro-canal (1,25 cm) ;
- 200 pas de discrétisation pour les largeurs du micro-canal (102,5 µm).

Cela revient donc à effectuer le calcul avec une matrice 3980 x 3980 avec un pas de temps de 0,01 s. Ces paramètres de résolution permettent d'obtenir un excellent compromis entre temps

de calcul et indépendance de la valeur cible qu'est la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique.

- ***Résultats des modélisations***

Que ce soit avec COMSOL ou Scilab, les modèles font état d'un écoulement de Stokes (fluide Newtonien-incompressible laminaire, vitesse des phases parallèles aux parois et dans une conduite de profondeur infinie car représentation en 2D) dans le canal microfluidique correspondant aux dimensions de la puce Y-Y Dolomite® (205 µm de large pour 1,25 cm de long). Il faut préciser que bien qu'un écoulement de Stokes est définit pour des nombres de Reynolds inférieurs à l'unité, cette hypothèse d'écoulement est quand même appliquée dans ces travaux de doctorat. En effet, l'objectif de ces modélisations 2D étant d'obtenir les premières tendances / ordre de grandeur des cinétiques chimiques, un nombre de Reynolds de la centaine n'a pas été jugé impactant sur la validité des résultats de modélisation.
L'hydrodynamique et le transfert de matière sont donc résolus respectivement suivant un écoulement laminaire stationnaire et suivant les équations d'advection-diffusion sans réaction chimique :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla.(-D_i \nabla C_i) + \vec{u}.\nabla C_i = 0 \qquad \text{Éq. 60}$$

En entrée du canal microfluidique le flux de matière dépend du profil des vitesses. Pour COMSOL, il sera alors établi au maximum à partir de 600 µm dans la longueur de ce dernier et sur Scilab dès l'entrée.
Le transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique est modélisé par un flux de matière interfacial, faisant intervenir la constante cinétique chimique, k_e, et la différence des concentrations interfaciales. L'Éq. 61 présente ce flux côté aqueux :

$$N_{int,aq} = -k_e \left(C_{aq,int} - \frac{C_{org,int}}{D_{c,U(VI)}} \right) \qquad \text{Éq. 61}$$

avec $D_{c,U(VI)}$ le coefficient de distribution de l'uranium(VI), $C_{aq,int}$ et $C_{org,int}$ les concentrations interfaciales respectives d'uranium(VI) en phase aqueuse et phase organique.
La continuité du flux de matière est respectée en phase organique selon l'Éq. 62 :

$$N_{int,org} = -N_{int,aq} \qquad \text{Éq. 62}$$

Au niveau des parois externes et en sortie du micro-canal, le flux de transfert est nul.

Ainsi, la Figure 51 réunit les résultats expérimentaux et les modélisations COMSOL et Scilab à partir de la constante cinétique globale précédemment calculée à $3{,}2 \times 10^{-4}$ m.s^{-1}.

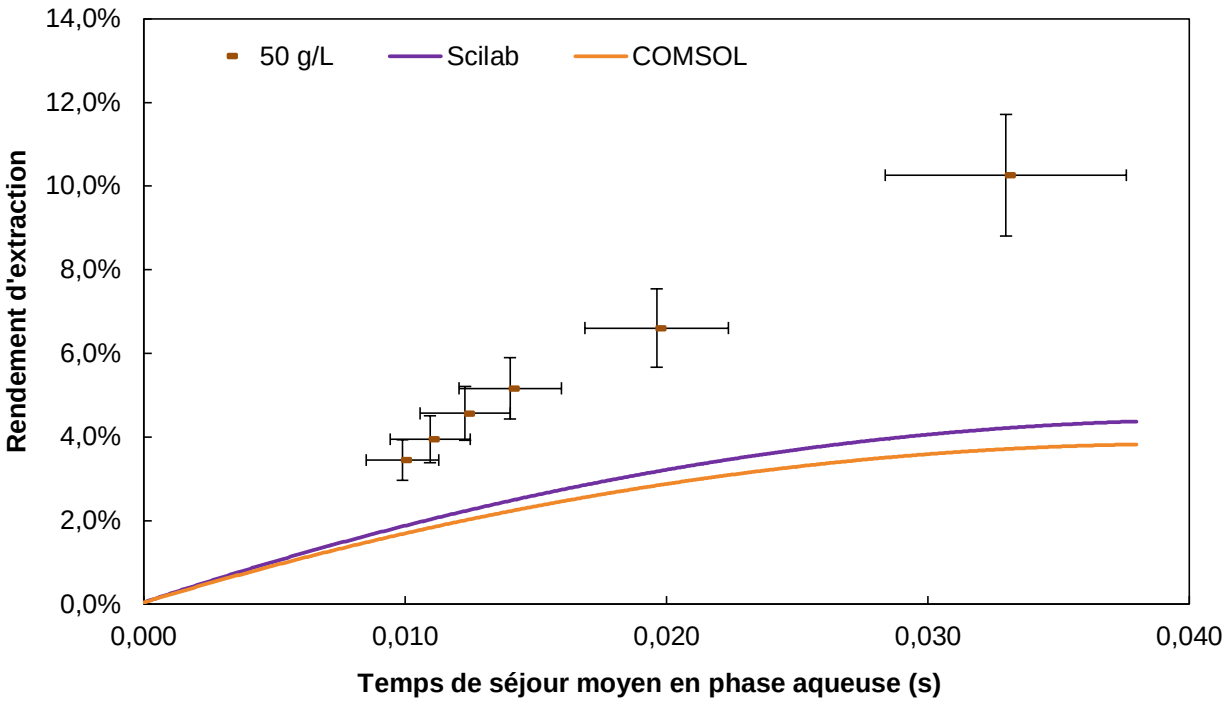


Figure 51. Modélisation 2D des résultats d'extraction à 50 g.L^{-1} d'uranium(VI) sous Scilab et COMSOL avec k_e = 3,2x10^{-4} m.s^{-1}.
Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

Il s'avère qu'aucune des deux modélisations ne permet de reproduire les résultats expérimentaux. La différence entre les rendements expérimentaux et calculés est d'approximativement 2 % à 10 ms et augmente avec les temps de séjour, jusqu'à atteindre 4 % à 33 ms. De légères variations sont observables entre les deux programmes mais ces dernières sont attribuées aux méthodes de résolution différentes et notamment au niveau de l'hydrodynamique avec des profils radiaux de vitesse axiale légèrement plus élevés pour COMSOL, Figure 52.

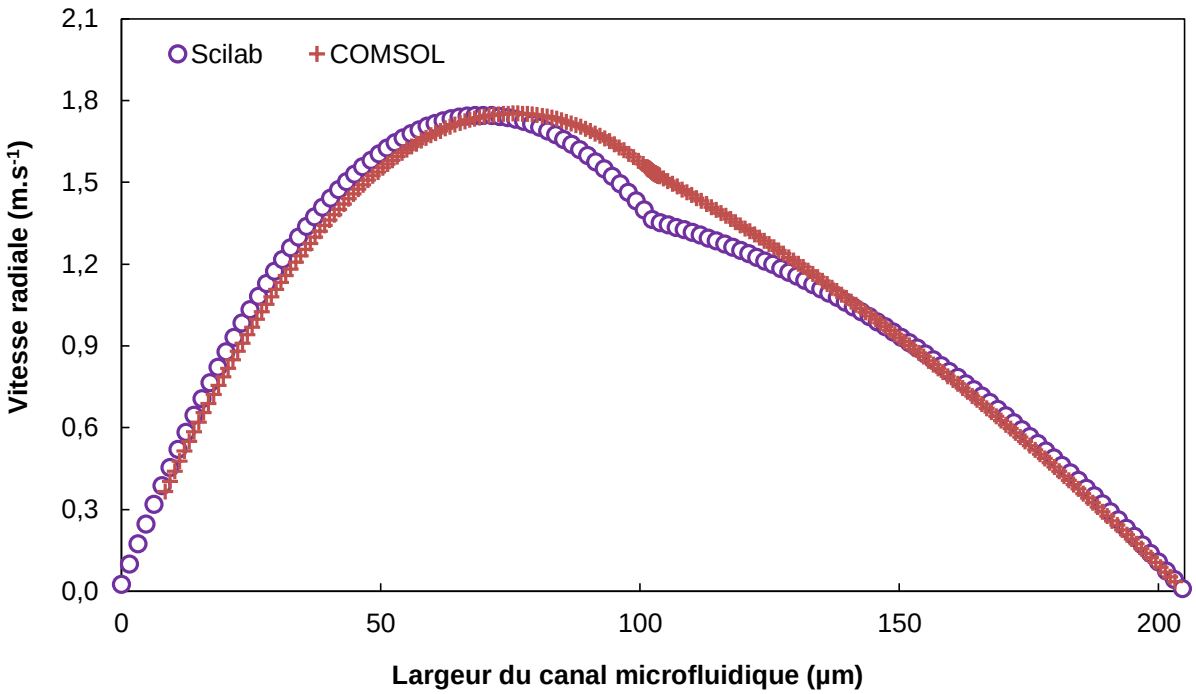


Figure 52. Modélisation sous COMSOL et Scilab des profils de la vitesse radiale dans la largeur et demi-longueur du canal microfluidique.
Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3. Q_{aq} = 606 µL.min^{-1}, Q_{org} = 399 µL.min^{-1}, μ_{aq} = 1,17 mPa.s, μ_{org} = 1,77 mPa.s.

Les résultats d'extraction, Figure 51, laissent supposer que la constante cinétique chimique est supérieure à 3,2x10^{-4} m.s^{-1}.

Afin de définir au mieux la valeur de k_e, nous avons modélisé les résultats en supposant l'absence de toute résistance interfaciale liée à la réaction chimique d'extraction où désormais, le transfert de matière dépend uniquement du transport des espèces en phases, advection et diffusion. La constante cinétique chimique, k_e, a donc été fixée à 1 m.s^{-1} dans le modèle COMSOL (pour rappel : la modélisation sous Scilab permet d'obtenir des résultats similaires). La comparaison entre cette modélisation sans résistance interfaciale (k_e= 1 m.s^{-1}) et les valeurs mesurées est reportée sur la Figure 53.

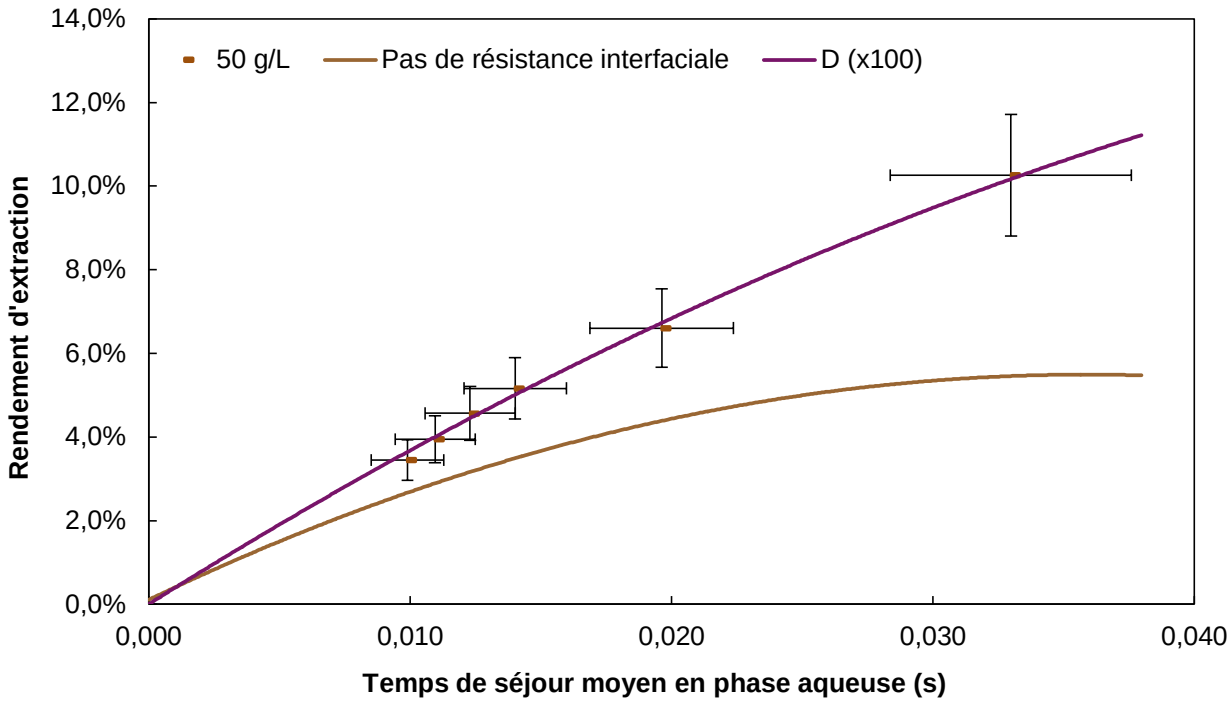


Figure 53. Modélisation 2D des résultats d'extraction à 50 g.L^{-1} d'uranium(VI) sous COMSOL sans résistance interfaciale (k_e = 1 m.s^{-1}) et en multipliant les coefficients de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) par 100 avec k_e = 3,2x10^{-4} m.s^{-1}.
Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

L'allure de la courbe obtenue par COMSOL montre que le rendement d'extraction atteint très rapidement une valeur asymptotique faible, variant peu avec la constante chimique k_e. De plus, lorsqu'un facteur multiplicatif d'une valeur de 100 est appliqué aux coefficients de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) dans les deux phases avec la constante cinétique globale précédemment établie (3,2x10^{-4} m.s^{-1}), les données expérimentales sont correctement reproduites. Or, les constantes de diffusion moléculaire étant parfaitement connues dans le cas du système chimique uranium(VI)-HNO_3 / TBP-TPH, il semble improbable que leur valeur soit autant modifiée en microfluidique.

Une possible explication est que la réaction d'extraction (Equilibre 4, p.108) intervienne à l'interface et que les concentrations d'uranium aqueuse et organique atteignent rapidement l'équilibre chimique mais que le soluté n'a pas le temps de diffuser au sein des phases d'où un flux transféré devenant rapidement nul. Cette analyse est confirmée par le fait qu'une augmentation du coefficient de diffusion du soluté au sein des phases permet d'approcher les résultats expérimentaux. Deux hypothèses du modèle peuvent alors être remises en question :

- l'écoulement de Stokes est perturbé à l'interface par un phénomène hydrodynamique convectif lié au transfert de matière créant du mouvement radial et accélérant le transport du soluté au sein des phases ;

- la réaction supposée se produire à l'interface est en fait une réaction volumique se déroulant au sein d'une des phases à proximité de l'interface. La consommation du soluté au sein de la phase donne lieu à une accélération du phénomène de transfert de matière par augmentation du potentiel de transfert (différence de concentrations entre le sein de la phase et l'interface), d'où une cinétique globale du phénomène d'extraction plus rapide.

4.1.3. Conclusions

Cette première étude de cinétique permet d'établir la cinétique globale de transfert de l'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$ et 3 M HNO_3. Celle-ci est supérieure d'un facteur 10 par rapport aux données macroscopiques grâce à la réduction des résistances diffusionnelles engendrée par l'application des vitesses de phases élevées et à la miniaturisation. Toutefois, ces effets semblent avoir été sous-estimés par l'approche numérique et les modèles COMSOL / Scilab sans réaction chimique d'extraction volumique. En effet, en l'absence de toute résistance interfaciale, les modélisations restent bien en dessous des valeurs expérimentales, ce qui est très surprenant. Le transfert de matière semble être amélioré par un phénomène expérimental car des différences aussi marquées entre expérimental et modélisation ne peuvent pas seulement résulter de modèles trop simplistes.

4.2. Extraction d'une solution d'uranium(VI) à 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) à 3 M HNO_3

La pression de compensation ayant une influence à ces concentrations initiales d'uranium(VI), 2 $g.L^{-1}$ à 20 $g.L^{-1}$, les constantes cinétiques sont alors calculées suivant les jeux de données correspondant à son niveau 1. À partir des concentrations mesurées en sortie de canal organique et des temps de séjour appliqués, les constantes cinétiques globales d'extraction sont déterminées, puis injectées dans le modèle COMSOL afin de reproduire les résultats d'extraction.

4.2.1. Identification des constantes cinétiques globales d'extraction

Pour rappel, les constantes cinétiques globales d'extraction sont calculées suivant l'équation ci-dessous, correspondant à l'intégration du bilan matière en uranium(VI) par une réaction du premier ordre.

$$\frac{C_{aq}}{C_0} = e^{-\left(\frac{A}{V_{aq}}\right) K_1 t}$$

Suivant la largeur du micro-canal aqueux à 102,5 µm, les constantes cinétiques d'extraction déterminées à 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) sont rassemblées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Constantes cinétiques globales d'extraction à 50 $g.L^{-1}$, 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI). Phases aqueuses : 50 $g.L^{-1}$, 20 $g.L^{-1}$ et 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

	Constante cinétique globale d'extraction ($x10^{-4}$ $m.s^{-1}$)
50 $g.L^{-1}$	(3,2±0,2)
20 $g.L^{-1}$	(2,3±0,2)
2 $g.L^{-1}$	(1,2±0,2)

Comme pour le cas de l'extraction d'uranium(VI) à 50 $g.L^{-1}$ ($3,2x10^{-4}$ $m.s^{-1}$), les constantes cinétiques globales sont plus rapides d'une décade par rapport aux données macroscopiques. Ces résultats sont attendus étant donné la réduction des résistances diffusionnelles due aux vitesses des phases élevées et à la miniaturisation du procédé [20]. Par contre, nous observons une dépendance de la constante cinétique globale avec la concentration en entrée d'uranium(VI) aqueuse. Nous avons précédemment noté que l'homogénéisation en phase varie selon la concentration initiale d'uranium(VI) et conduit à l'apparition des couches de diffusion. Suivant cela, dans quelle mesure l'augmentation des constantes cinétiques globales, Tableau 13, est-elle liée à cette homogénéisation ?

4.2.2. Simulation du phénomène

La Figure 54 représente les modélisations COMSOL, des précédents résultats d'extraction aux trois concentrations étudiées, à l'aide des constantes d'extraction répertoriées dans le Tableau 13.

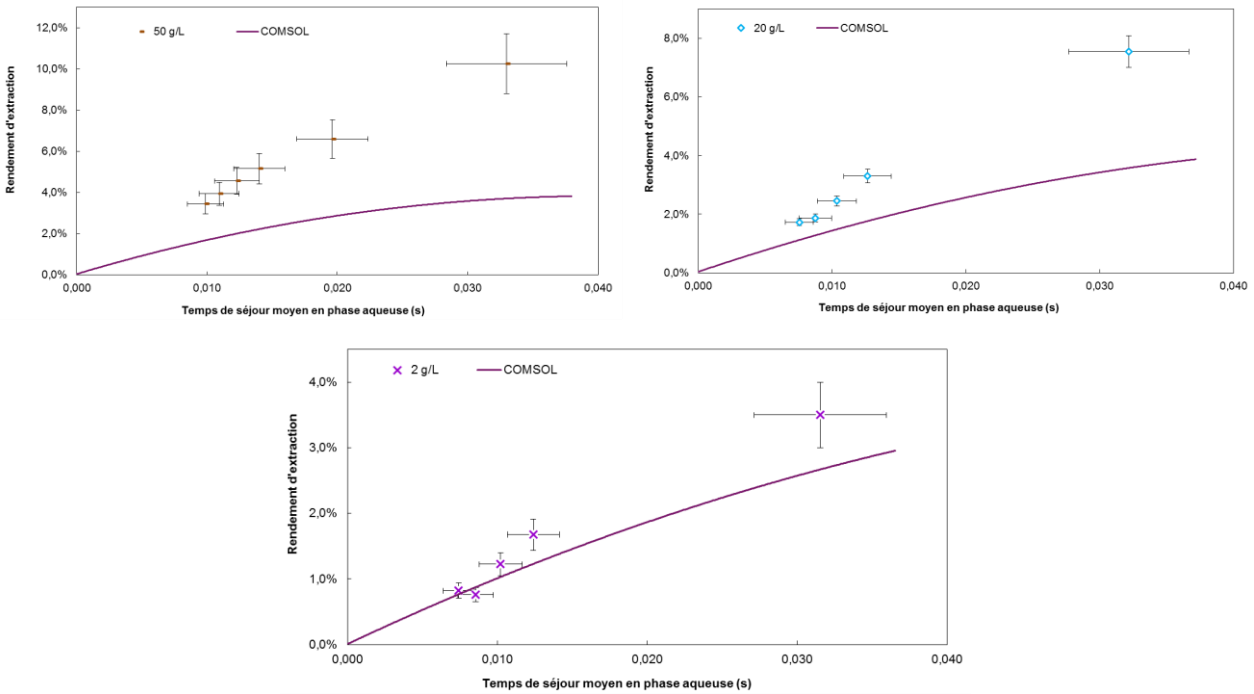


Figure 54. Modélisations des résultats d'extraction suivant les constantes globales à 50 g.L^{-1}, 20 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} d'uranium(VI).
Phases aqueuses : 50 g.L^{-1}, 20 g.L^{-1}, 2 g.L^{-1}d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

Globalement, plus faible est la concentration initiale d'uranium(VI), meilleure est la correspondance entre les données de modélisation et expérimentales. En effet, lorsque l'homogénéisation sur la section en phase est quasiment inexistante, le modèle COMSOL, ou Scilab, semble être adapté aux phénomènes hydrodynamiques et de transfert de matière présent durant l'extraction d'uranium(VI) à 2 g.L^{-1}. Dans ce cas précis et suivant le flux de matière défini à l'interface liquide-liquide ($\mathrm{N_{aq,int}} = -\mathrm{k_e}\,\Delta\mathrm{C_{int}}$), la cinétique globale, $\mathrm{K_1}$, pourrait alors correspondre à la constante cinétique chimique, $\mathrm{k_e}$, soit 1,2x10^{-4} m.s^{-1}. (Pour rappel, $\frac{1}{\mathrm{K_1}} = \frac{1}{\mathrm{k_a}} + \frac{1}{\mathrm{k_e}} + \frac{1}{\mathrm{D_c\,k_o}}$). Néanmoins, cette valeur serait plus faible que les constantes cinétiques globales à plus fortes concentrations d'uranium(VI). L'impossibilité de faire correspondre les résultats expérimentaux et calculés à plus forte concentration pourrait trouver une explication dans la description de la réaction chimique. En effet, l'ensemble de nos exploitations sont réalisées suivant l'hypothèse d'une réaction du premier ordre par rapport à l'uranium(VI). Compte tenu des temps de séjours mis en œuvre dans les expériences, il est possible que cela soit erroné,

ou bien, que les ordres partiels de réaction de l'acide nitrique et du TBP doivent également être pris en compte dans ces modèles. Toutefois, comme l'ensemble des expériences d'extraction sont effectuées aux mêmes acidités nitriques avec une phase organique identique, la concentration d'uranium(VI) et l'homogénéisation en phase semblent être les seuls facteurs jouant sur ces écarts de modélisation.

4.2.3. Conclusions

Les constantes cinétiques globales à 20 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} sont respectivement de 2,3x10^{-4} m.s^{-1} et de 1,2x10^{-4} m.s^{-1}. Ces dernières, grâce à la réduction des résistances diffusionnelles en phases, sont plus rapides d'une décade par rapport à celles de l'échelle macroscopique. L'homogénéisation en phase, observée lors de l'étude sur la pression de compensation, semble être un paramètre clef de l'augmentation des rendements d'extraction avec la concentration initiale d'uranium(VI). Néanmoins, l'hypothèse d'un ordre partiel d'une unité par rapport à l'uranium(VI) a été prise pour les modèles numériques et de modélisation employés. Cette hypothèse peut donc être trop simpliste pour correctement modéliser les données expérimentales d'extraction.

4.3. Ordres partiels de la réaction d'extraction de l'U(VI) par le TBP

Afin de modéliser au mieux les résultats d'extraction, l'établissement d'un meilleur modèle semble nécessiter la détermination des ordres partiels des différents réactifs de la réaction chimique, dans nos conditions expérimentales.

Deux nouvelles hypothèses majeures doivent préalablement être établies :

- **H2** : pour des concentrations aqueuses initiales d'uranium(VI) supérieures à 10 g.L^{-1}, à forte homogénéisation en phase, les constantes cinétiques globales d'extraction précédemment calculées correspondent maintenant aux constantes cinétiques chimiques, k_e. Cette dernière n'est donc plus considérée du premier ordre envers le soluté et les concentrations en sortie de système microfluidique correspondent aux concentrations interfaciales ;
- **H3** : la réaction chimique d'extraction de l'uranium(VI) par le TBP est dorénavant définie par l'Équilibre. 5 selon une constante réactionnelle d'extraction, k_{r1}, et de ré-extraction, k_{r2}.

$$UO_2^{2+} + 2\,NO_3^- + \overline{2\,TBP} \underset{k_{r2}}{\overset{k_{r1}}{\rightleftarrows}} \overline{UO_2(NO_3)_2\,2TBP} \qquad \text{Équilibre. 5}$$

L'établissement de ces hypothèses permet d'écrire le schéma réactionnel interfacial en Figure 55.

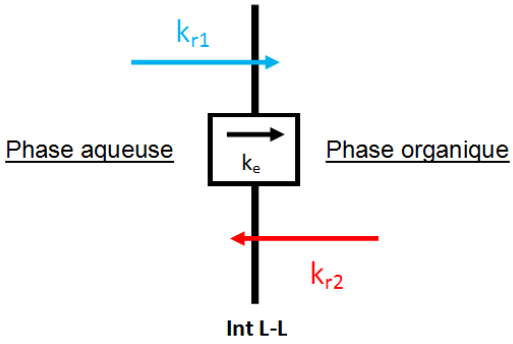


Figure 55. Schéma réactionnel interfacial suivant les hypothèses H1 et H2.

Les constantes réactionnelles k_{r1} et k_{r2} englobent l'ensemble des transferts en phase aqueuse et organique.

Suivant le flux de matière interfacial défini au §4.1.2 et les hypothèses **H2**, **H3**, il est alors possible d'écrire l'Éq. 63 :

$$k_e\left(C_{aq,int} - \frac{C_{org,int}}{D_{c\,U(VI)}}\right) = k_{r1}[UO_2^{2+}]^a[NO_3^-]^b[TBP]^c - k_{r2}\left[\overline{UO_2(NO_3)_2\,2TBP}\right]^d \qquad \text{Éq. 63}$$

avec a, b, c et d les ordres partiels respectifs de l'uranium(VI) en phase aqueuse, l'acide nitrique en phase aqueuse, l'extractant et le complexe d'uranium(VI) en phase organique.

L'extraction d'uranium(VI) étant très faible, similairement au §4.1.1, les termes de l'Éq. 63, $\frac{C_{org,int}}{D_{c\,U(VI)}}$ et $k_{r2}\left[\overline{UO_2(NO_3)_2\,2TBP}\right]^d$ sont négligeables devant les autres. L'Éq. 63 devient l'Éq. 64 :

$$k_e\,C_{aq,int} = k_{r1}[UO_2^{2+}]^a[NO_3^-]^b[TBP]^c \qquad \text{Éq. 64}$$

Les ordres partiels de l'uranium(VI), l'acide nitrique et le TBP vont donc être déterminés selon cette équation.

4.3.1. Les ordres partiels dans la littérature

L'ordre partiel d'un élément, indépendant de son coefficient stœchiométrique, est obtenu en étudiant la variation de sa concentration tout en laissant celles des autres constituants fixes. L'intérêt final est d'observer l'influence sur la réaction chimique de cet élément en mesurant les variations de la cinétique globale en fonction de sa concentration.

Les ordres partiels de l'uranium(VI), de l'acide nitrique et du TBP ont déjà été établis et leurs valeurs, publiées dans la littérature, sont rassemblées dans le Tableau 14. Les données entre parenthèses correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement.

Tableau 14. Ordres partiels de l'uranium(VI), de l'acide nitrique et du TBP pour la réaction d'extraction de l'uranium(VI) par le TBP.* : valeurs expérimentales.

Auteurs (Années)	Uranium(VI)	Acide nitrique	TBP
Moszkowicz [123] (1976)	1	2 (1,5)*	2 (1,6)*
Farbu [130] (1974)	1	-	-
Horner [115] (1980)	1	-	-

Peu de données sont disponibles dans la littérature mais les auteurs semblent s'accorder sur l'ordre partiel de l'uranium(VI) égal à une unité.

Il est ainsi possible d'écrire, Éq. 65 :

$$r_{H3} = k_{r1}[UO_2^{2+}]^1[NO_3^-]^2[TBP]^2 \qquad \text{Éq. 65}$$

4.3.2. Ordre partiel par rapport à l'uranium(VI)

- *Données expérimentales*

La détermination de l'ordre partiel de l'uranium(VI) a été réalisée en faisant varier sa concentration initiale entre 50 $g.L^{-1}$, 30 $g.L^{-1}$, 21 $g.L^{-1}$ et 10 $g.L^{-1}$, pour une concentration en acide nitrique égale à 3 M. La phase organique correspond à du TBP 30 % dilué dans le TPH et pré-équilibré à 3 M nitrique. Les conditions opératoires respectent le protocole décrit au chapitre 3 (§3.2.1).

- *Calcul de l'ordre partiel*

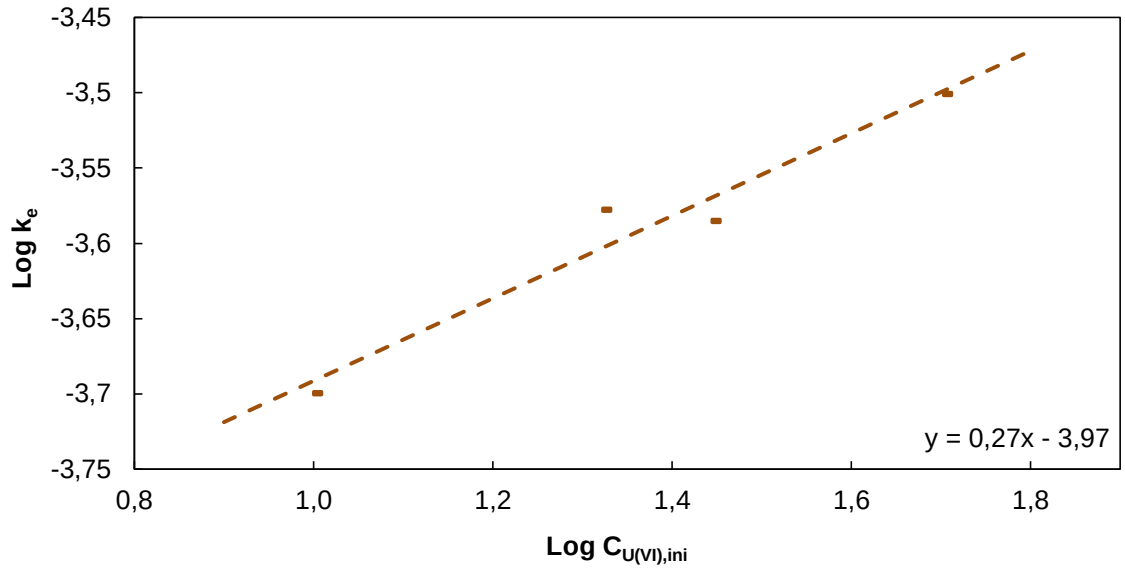


Figure 56. Ordre partiel de la réaction d'extraction par rapport à l'uranium(VI). Phases aqueuses : 50 g.L^{-1}, 21 g.L^{-1} et 10 g.L^{-1}d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

L'ordre partiel de l'uranium(VI) est déterminé graphiquement grâce à la valeur du coefficient directeur du log k_e en fonction du log $C_{U(VI),ini}$. La Figure 56 permet de l'établir à 0,3.

En utilisant l'Éq. 64 et sachant que $C_{aq,int} = [UO_2^{2+}]$, il est possible d'écrire, Éq. 66 :

$$k_e = k'_{r1}[UO_2^{2+}]^{a-1} \qquad \text{Éq. 66}$$

avec k'_{r1} correspondant à $k_{r1}[NO_3^-]^b[TBP]^c/C_{aq,int}$.

Où l'ordre partiel expérimental de $\mathbf{UO_2^{2+}}$, **a**, est, Éq. 67 :

$$\mathbf{a} = 0{,}3 + 1 = \mathbf{1{,}3} \qquad \text{Éq. 67}$$

4.3.3. Ordre partiel par rapport à l'acide nitrique

- *Données expérimentales*

Dans le cas présent, la concentration en acide nitrique a été variée de 5 M à 0,1 M, pour une concentration initiale d'uranium(VI) à 30 g.L^{-1} et un titre en TBP de 30 %, toujours dilué dans le TPH et pré-équilibré à 3 M nitrique. Comme précédemment, les conditions opératoires respectent le protocole décrit au chapitre 3.

- *Ordre partiel*

L'équation correspondante pour l'acide nitrique est, Éq. 68 :

$$k_e = k''_{r1}[NO_3^-]^b \qquad \text{Éq. 68}$$

avec k''_{r1} correspondant à $k_{r1}[UO_2^{2+}]^a[TBP]^c/C_{aq,int}$.

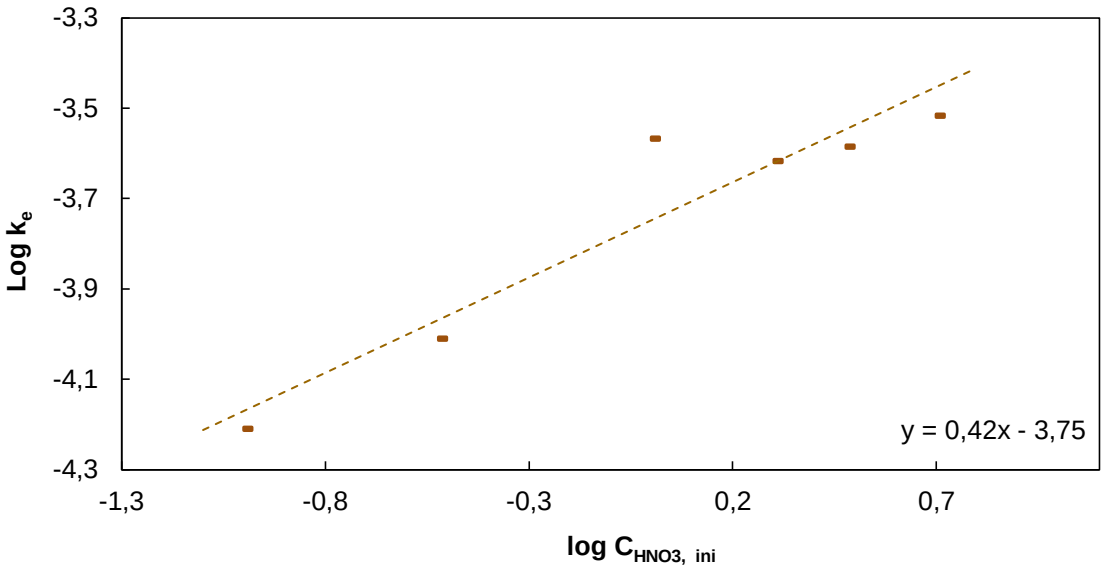


Figure 57. Ordre partiel de la réaction d'extraction par rapport à l'acide nitrique. Phases aqueuses : 30 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 à 5 M, 3 M, 2 M, 1 M, 0,3 M, 0,1 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré aux acidités aqueuses correspondantes.

Selon la Figure 57, **l'ordre partiel de l'acide nitrique**, b, est égal à **0,4**.

4.3.4. Ordre partiel par rapport au TBP

- *Données expérimentales*

Comme dans le cas ci-dessus, ces expériences ont été effectuées à 30 g.L^{-1} d'uranium(VI) et 3 M d'acide nitrique, pour les titres en TBP suivant : 30 %, 15 % et 5 %. Les phases organiques sont diluées dans le TPH et pré-équilibrées à l'acidité de la phase aqueuse. Encore une fois, le protocole décrit au chapitre 3 (§3.2.1) est respecté.

- *Calcul de l'ordre partiel*

À l'identique des études précédentes, le logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI) à l'équilibre thermodynamique est tracé en fonction du logarithme du titre en TBP, Figure 58.

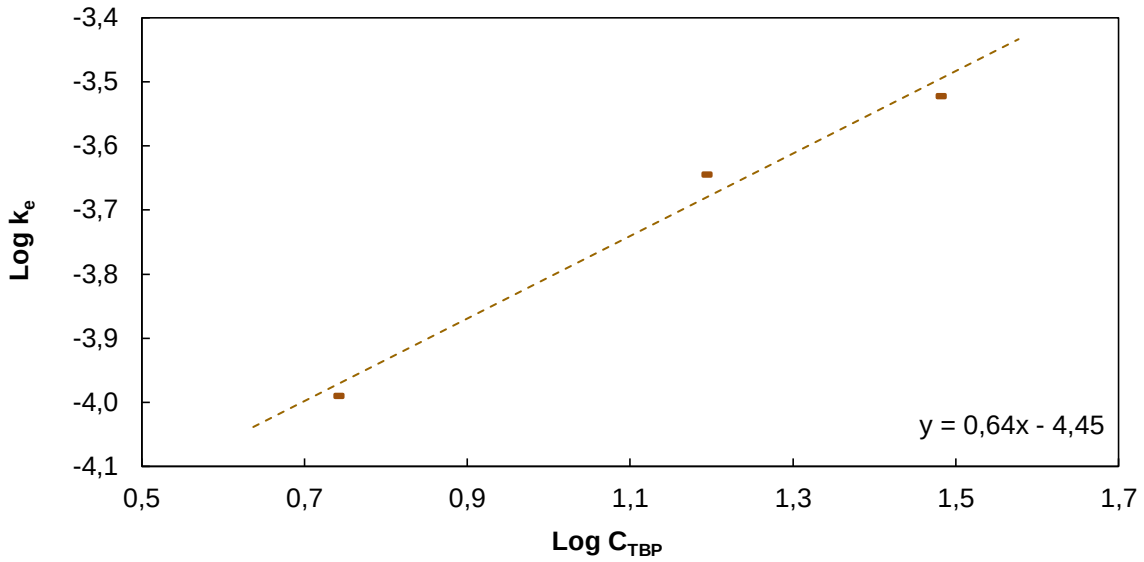


Figure 58. Ordre partiel de la réaction d'extraction par rapport à l'extractant. Phases aqueuses : 30 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3M. Phase organique : TBP 30 %, 15 % et 5%-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

La valeur de l'**ordre partiel** du **TBP**, c, a donc été établi à une valeur de **0,6**, en s'appuyant sur l'Éq. 69 :

$$k_e = k'''_{r1}[TBP]^c \qquad \text{Éq. 69}$$

avec k'''_{r1} correspondant à $k_{r1}[UO_2^{2+}][NO_3^-]^b/C_{aq,int}$.

4.3.5. Comparaison des ordres partiels calculés avec la littérature

Les ordres partiels calculés à l'aide de ce dispositif microfluidique sont rassemblés dans le Tableau 15 ci-après. Pour rappel, les données entre parenthèses correspondent à celles déterminées expérimentalement.

Tableau 15. Ordres partiels de l'uranium(VI), de l'acide nitrique et du TBP pour la réaction d'extraction de l'uranium(VI) par le TBP.* : valeur expérimentale.

Auteurs (Années)	Uranium(VI)	Acide nitrique	TBP
Moszkowicz [123] (1976)	1	2 (1,5)*	2 (1,6)*
Farbu [130] (1974)	1	-	-
Horner [115] (1980)	1	-	-
Ces travaux	**1,3**	**1 (0,4)***	**1 (0,6)***

Suivant les précédentes conclusions, §4.2.3, la valeur de l'ordre partiel de l'uranium(VI) à 1,3 appuie l'hypothèse d'une constante cinétique chimique fonction de la concentration initiale d'uranium(VI).

Pour les ordres partiels de l'acide nitrique et du TBP, leur interprétation est plus délicate. En effet, ces ordres sont respectivement égaux à 0,4 et 0,6, soit à *minima* inférieur d'une unité par rapport aux données de la littérature. L'ordre partiel du TBP peut tendre vers 1, ce qui voudrait indiquer que la concentration en extractant ne modifie pas la cinétique d'extraction de l'uranium(VI). Pour l'acide nitrique, en revanche, il est difficile d'estimer sa valeur vers 0. En effet, lorsque l'ordre partiel d'un élément est nul, sa concentration n'a alors pas d'influence sur la cinétique d'extraction de quelque élément que ce soit. Cela semble peu probable d'après les données issues de la littérature comme nos expériences. Toutefois, si nous l'estimons équivalent à une unité, comme pour le TBP, la concentration en acide nitrique ne joue donc pas sur la cinétique d'extraction de l'uranium(VI). Sachant qu'une cinétique chimique est intrinsèque au soluté et que ces ordres partiels sont calculés à partir des constantes « globales » d'extraction de l'uranium(VI), est-il possible que les ordres partiels du TBP et de l'acide nitrique traduisent un régime chimique du transfert de matière ?

Bien entendu, les ordres partiels dépendent des conditions de mesure et des hypothèses établies pour les déterminer. Notons que ceux de la littérature sont calculés suivant un régime du transfert de matière diffusif, où les constantes globales sont de l'ordre de 10^{-6} $m.s^{-1}$. Par ailleurs, l'hypothèse **H2** est très simplificatrice car elle considère que les concentrations

d'uranium(VI) en sortie de microsystème sont équivalentes aux concentrations interfaciales, ce qui peut ne pas être le cas pour toutes les conditions de concentration.

Néanmoins, des éléments de réponse sont encore manquants, notamment le phénomène à l'origine des homogénéisations en phase, afin de valider ces ordres partiels.

4.4. Conclusions

Les constantes cinétiques globales calculées à l'aide de ce dispositif microfluidique (10^{-4} m.s^{-1}) sont plus rapides d'au moins un facteur dix par rapport aux données obtenues par les techniques classiques macroscopiques. Ce résultat est lié à la diminution de la résistance diffusionnelle dans le transfert de matière, phénomène généralement limitant dans les dispositifs macroscopiques pour déterminer la composante chimique. Par ailleurs, l'utilisation d'une pression de compensation pour s'assurer de l'obtention d'une phase organique pure a mis en évidence d'une part, une homogénéisation en phase très rapide et croissante avec la concentration initiale d'uranium(VI), et d'autre part, l'existence d'une couche de diffusion lorsque la concentration initiale d'uranium(VI) est en dessous de 50 g.L^{-1}. Dans ces conditions d'études (hautes vitesses, puce Dolomite®, uranium(VI)-HNO_3 3 M / TBP 30 %-TPH), il a été possible d'établir que l'épaisseur de cette couche est inférieure à 10 µm. L'hypothèse de notre approche numérique d'une couche limite de diffusion négligeable est alors inadaptée pour les expériences à 20 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1}. Il s'avère également que les modèles numériques utilisés pour reproduire les résultats expérimentaux semblent être incomplets car la majeure partie des valeurs calculées sont sous-évaluées. En effet, un facteur multiplicatif au niveau des coefficients de diffusion moléculaire ou du flux de matière interfacial doit être appliqué pour atteindre les valeurs réelles.

L'emploi de ce facteur multiplicatif, comme l'homogénéisation en phase et l'écart modèle / expérimental croissant avec la concentration initiale d'uranium(VI) laissent présager que la réaction chimique d'extraction est possiblement favorisée par un phénomène accélérant le transfert de matière. Les ordres partiels calculés à l'aide de ce dispositif, bien que différents de ceux de la littérature, pourraient donc être corrects si l'hypothèse d'une concentration en sortie de microsystème équivalente à celle interfaciale est validée par cet effet accélérant, lorsque la concentration initiale d'uranium(VI) est supérieure à 10 g.L^{-1}.

Le prochain et dernier chapitre du manuscrit est consacré à la compréhension de ces résultats d'extraction.

5. PERSPECTIVES D'ETUDES POUR LA COMPREHENSION DE L'ACCELERATION DU TRANSFERT

Dans le chapitre précédent, les expériences ont montré que plus la concentration initiale d'uranium(VI) en phase aqueuse est importante, meilleure est l'homogénéisation en phase organique, conduisant à la réduction progressive de la couche de diffusion.
Les tentatives de modélisation n'ont pas permis de reproduire les valeurs expérimentales, que ce soit en considérant le transfert de matière régi par la réaction chimique avec un k_e de l'ordre de 10^{-4} m.s^{-1} ou par l'advection-diffusion (k_e = 1 m.s^{-1}, pas de résistance interfaciale §2.2). Seule l'introduction d'un facteur multiplicatif au niveau des coefficients de diffusion moléculaire de l'uranium(VI) permet de modéliser les résultats expérimentaux. Ceci laisse présager que les capacités d'extraction sont améliorées par un phénomène accélérant le transfert où ce dernier validerait ou non, les ordres partiels de réaction précédemment calculés.

Ce dernier chapitre tente donc d'apporter une réponse sur l'origine de l'amélioration de ces rendements d'extraction.

5.1. Les phénomènes possibles dans le microsystème d'étude

Selon la géométrie linéaire de notre système d'extraction, seulement deux phénomènes peuvent améliorer le transfert de matière, un facteur d'accélération (critère de Hatta) ou bien les effets Marangoni.

5.1.1. Facteur d'accélération réactionnelle-Rappel

Nous avons introduit dans le chapitre 1 (§1.1.4), le critère de Hatta, Ha, qui caractérise l'accélération réactionnelle due à une réaction volumique. Pour rappel, si une réaction du type $r = k_r\, C_{A,2} C_{B,2}^n$ intervenant en phase 2 et considérée suivant la théorie du double film, il est alors possible d'écrire un rapport comparant son flux maximal de réaction-diffusion sur celui transférable par le film, Éq. 70.

$$Ha^2 = \frac{\delta^2\, k_r\, C_{B,2}^n}{D_A} = \frac{k_r\, C_{B,2}^n D_A}{k_{A,2}^2} \qquad \text{Éq. 70}$$

avec δ l'épaisseur du film, k_r la constante réactionnelle, $C_{B,2}$ correspondant à la concentration de l'espèce B dans la phase 2, D_A le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A et $k_{A,2}$ correspondant au coefficient de transfert de l'espèce A en phase 2.

La Figure 59 présente de manière simplifiée les différents profils possibles de concentration des espèces A et B dans la phase 2 en fonction de l'augmentation du critère de Hatta.

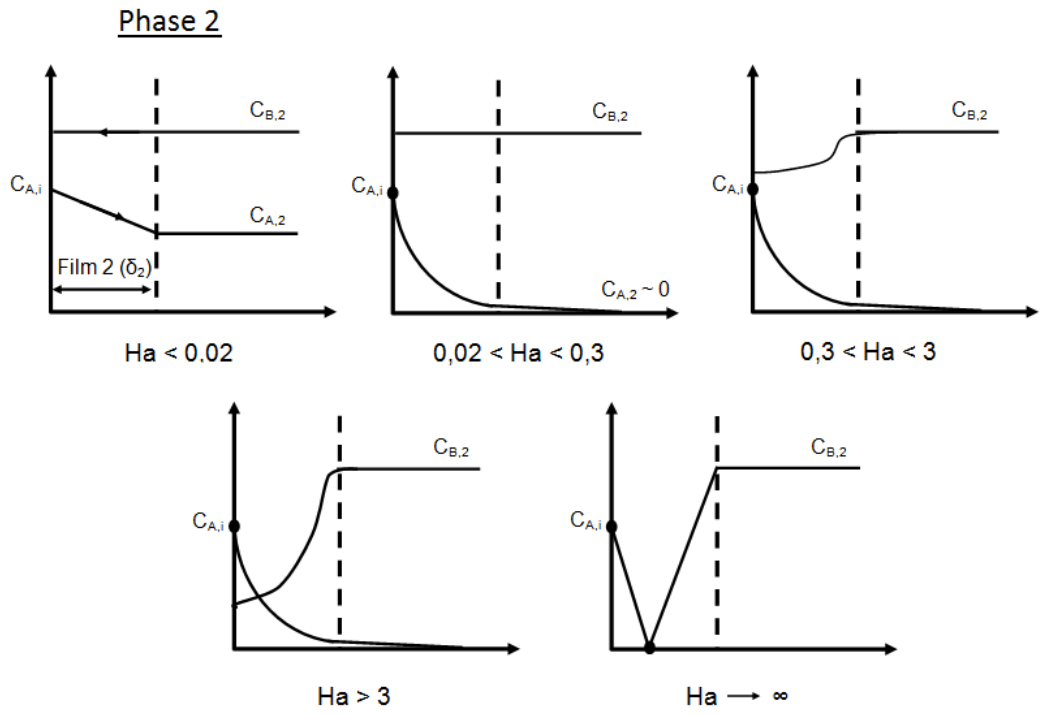


Figure 59. Profils des concentrations des réactifs A et B au voisinage de l'interface en phase 2, avec l'application de la théorie du double film suivant différentes valeurs du critère de Hatta.

Plus le critère de Hatta est élevé, plus le flux de réaction-diffusion devient prépondérant par rapport à celui dans le film, donc plus la réaction chimique est rapide dans la phase 2 jusqu'à devenir instantanée par rapport au transport des espèces. Le réactif A est alors directement consommé dans le film, augmentant le gradient de concentration des espèces au sein du film, favorisant ainsi la cinétique globale du transfert de matière par l'accélération du flux transféré.

Le critère de Hatta permet ensuite de définir le facteur d'accélération, E_a, qui est injecté dans les équations de flux de matière. Par exemple, dans le cas des travaux de Raimondi [6], Éq. 71 :

$$\phi = E_a k_g C_{g,A}^i \qquad \text{Éq. 71}$$

avec ϕ correspondant au flux massique à l'interface, k_g la constante cinétique dans une phase dispersée et $C_{g,A}^i$ la concentration de l'élément A dans cette même phase.

Il existe des modèles pour l'estimation du facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta mais ce dernier dépend du système chimique considéré. Sa détermination demande donc la

connaissance de la loi de vitesse de réaction ainsi que celle du coefficient de transfert de matière du soluté. Dans le cas présent, il faut alors estimer le coefficient de transfert de l'uranium(VI) dans la phase réactive, éventuellement par le biais d'une étude numérique pour simuler le transfert de cette espèce sans réaction. Une hypothèse sur la phase où se produit la réaction doit donc être posée (aqueuse ou organique).

5.1.2. Effets Marangoni [38-39, 131]

Deux effets Marangoni sont connus, le thermique et le massique. Ces effets sont engendrés, respectivement, par des gradients de température ou de concentration au niveau de l'interface. Ces gradients modifient localement la tension superficielle de l'interface, jouant sur l'état d'équilibre du système physique ou chimique. Ce dernier va donc tendre à retrouver son état d'équilibre par des mouvements de fluide au niveau de l'interface considérée.
L'exemple le plus connu est celui des larmes de vin dans un verre d'alcool. Ces dernières sont créées par le gradient de tension interfaciale, γ, issu de l'évaporation de l'alcool au niveau du ménisque, Figure 60.

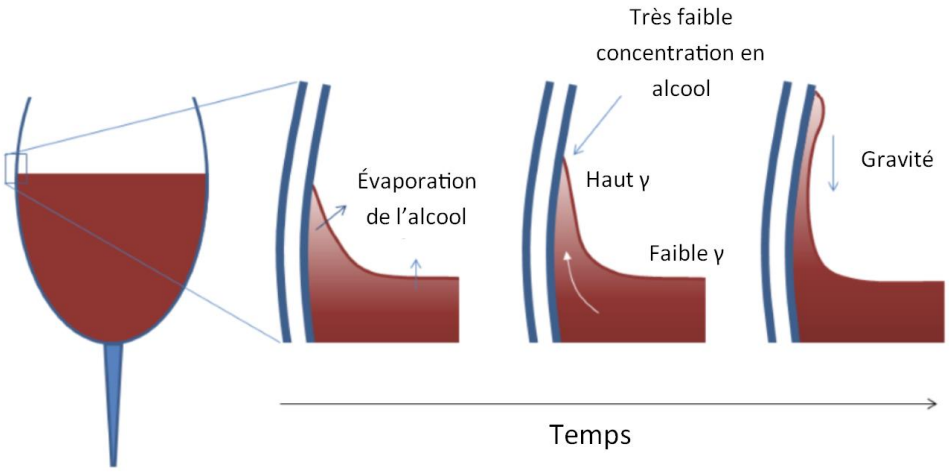


Figure 60. Exemple de l'effet Marangoni sur les larmes de vin.
Source : https://www.comsol.com/blogs/tears-of-wine-and-the-marangoni-effect/

L'effet thermique et celui massique sont indépendants et peuvent intervenir séparément. Par contre, l'effet thermique reste plus puissant que celui du soluté, en raison des plus fortes variations de tension interfaciale avec la température.

Dans ces travaux de doctorat, nous nous intéressons uniquement à l'effet massique car les variations de température au niveau de l'interface liquide-liquide dans le canal microfluidique n'ont pas été prises en compte [132], aucune exothermie ou endothermie liée à la réaction n'ayant été observée dans la présente étude comme dans la littérature.

Par ailleurs, certaines équipes font état de ces effets Marangoni, thermique ou massique, lors de l'extraction liquide-liquide en microfluidique [6, 40, 133] et à l'échelle macroscopique [11]. Néanmoins, les effets Marangoni n'ont pas été traités dans ces exemples car jugés sans influence sur les résultats.

L'effet Marangoni massique peut donc significativement améliorer les rendements d'extraction notamment dans le cas du transfert d'une espèce au niveau d'une interface liquide-liquide. Par contre, son implémentation dans les modèles reste complexe et les modèles du transfert de matière considérés comme simples, *e.g.* celui du double film, semblent être inadaptés [42].

5.2. Quel est le phénomène présent ?

Les phénomènes énoncés précédemment et pouvant être à l'origine de l'amélioration des rendements d'extraction sont étudié, ci-dessous, suivant les conditions expérimentales des différents essais.

5.2.1. Réaction en phase organique, hypothèse H4

- *Démonstration théorique*

Le modèle initial 2D développé sous COMSOL comme Scilab (§4.1.2) est basé pour l'hydrodynamique sur un écoulement de Stokes (fluide Newtonien-incompressible laminaire, vitesse des phases parallèles aux parois et dans une conduite de profondeur infinie) et pour le transfert de matière, sur l'équation d'advection diffusion. La réaction chimique d'extraction est supposée interfaciale et définie par le flux, ici en phase aqueuse, $N_{int,aq}$, Éq. 72.

$$N_{int,aq} = -k_e \left(C_{aq,int} - \frac{C_{org,int}}{D_{c,U(VI)}} \right) \qquad \text{Éq. 72}$$

avec k_e la constante cinétique chimique, $C_{aq,int}$ et $C_{org,int}$ les concentrations interfaciales respectives d'uranium(VI) en phase aqueuse et phase organique et $D_{c,U(VI)}$ le coefficient de distribution de l'uranium(VI).
Néanmoins, avec cette configuration, les rendements d'extraction obtenus par la modélisation sous-estiment les données expérimentales.

Nous avons donc pris l'hypothèse que la réaction chimique d'extraction a maintenant lieu en phase organique. Elle est donc volumique, bien que la littérature stipule sa localisation au niveau de l'interface liquide-liquide [4, 85, 119, 123]. Cette dernière aurait pu aussi se situer en phase aqueuse avec la solubilisation des molécules de TBP puis le transfert du complexe en

phase organique. Néanmoins, la solubilité du TBP est relativement faible, 200 mg.L^{-1} à 30 g.L^{-1} d'uranium(VI)-4,5 M HNO_3 / TBP 30 %-dodécane [11], avec un coefficient de distribution extrêmement élevé, 1900 à 3 M HNO_3 / TBP 30 %-NPH [134]. Ces paramètres n'auraient donc pu augmenter les résultats d'extraction avec une réaction d'extraction en phase aqueuse. En complément, une récente étude en dynamique moléculaire [117] indique que l'espèce $UO_2(NO_3)_2$ transfère en phase organique pour réagir instantanément avec deux molécules de TBP et ainsi former le complexe $\overline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}$.

Le mécanisme réactionnel d'extraction de l'uranium(VI) par le TBP suivant les hypothèses **H2** et **H4**, correspond à l'Équilibre. 6 :

$$(UO_2^{2+}NO_3^-)_{aq} \xrightarrow{k_e} (UO_2^{2+}NO_3^-)_{org} + \overline{2\ TBP} \underset{K_{r2}}{\overset{K_{r1}}{\rightleftarrows}} \overline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP} \qquad \text{Équilibre. 6}$$

avec k_e la constante cinétique chimique, K_{r1} correspondant à la constante réactionnelle en phase organique et K_{r2} la constante contre-réactionelle en phase organique.

La cinétique réactionnelle en phase organique est considérée suivant nos ordres partiels définis au chapitre précédent et l'Éq. 73 :

$$r_{H4} = K_{r1}\,[UO_2^{2+}(NO_3^-)_2]_{org}^{1,3}\,[TBP]_{libre,org}^{1} - K_{r2}\left[\overline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}\right]^1 \qquad \text{Éq. 73}$$

$[TBP]_{libre,org}^{1}$ correspond à la quantité de TBP non complexé par l'acide nitrique lors du pré-équilibrage, Équilibre. 7 :

$$HNO_3 + \overline{TBP} \rightleftarrows \overline{HNO_3\ TBP} \qquad \text{Équilibre. 7}$$

Conformément aux précédentes études, comme l'extraction d'uranium(VI) est très faible, le terme $K_{r2}\left[\overline{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}\right]^1$ est négligé devant $K_{r1}\,[UO_2(NO_3)_2]_{org}^{1,4}\,[TBP]_{libre,org}^{1}$. La cinétique réactionnelle se résume alors à l'Éq. 74 :

$$r_{H4} = K_{r1}\,[UO_2^{2+}(NO_3^-)_2]_{org}^{1,4}\,[TBP]_{libre,org}^{1} \qquad \text{Éq. 74}$$

Ce qui permet d'écrire simplement comme suit l'Éq. 75 :

$$\mathrm{Ha}^2 = \frac{\mathrm{K_{r1}}\left[\overline{\mathrm{UO_2(NO_3)_2\ 2TBP}}\right]^1\ \ \mathrm{D_{U(VI)_{org}}}}{\mathrm{k_e^2}} \qquad \text{Éq. 75}$$

avec $\mathrm{D_{U(VI)_{org}}}$ le coefficient de diffusion de l'uranium(VI) en phase organique.

Ainsi, il sera possible d'estimer si la réaction d'extraction se déroule dans la couche limite de diffusion ou au sein du volume de la phase organique.

- *Le problème soulevé*

Le flux réactionnel représenté par l'Équilibre. 6 fait intervenir la constante cinétique chimique avec l'hypothèse **H2**, pour le transfert de l'espèce principale, $\mathrm{UO_2^{2+}NO_3^-}$, en phase organique. Suivant les résultats du précédent chapitre (§4.1.2), à forte concentration initiale d'uranium(VI), 50 g.L^{-1}, même en cinétique chimique extrêmement rapide, la valeur de cette constante est insuffisante pour reproduire les résultats expérimentaux. Ensuite, plus cette concentration initiale diminue, meilleure est la correspondance avec les données expérimentales. Cet effet pourrait confirmer le fait qu'une accélération du transfert par consommation du réactif dans le film s'opère de manière significative, la cinétique chimique étant plus rapide à forte concentration. Dans une telle configuration, un profil de concentration en réactif transférant s'établirait entre l'interface et le volume de liquide comme le montre la Figure 59, p.131. Or, ceci n'est justement pas observé à fortes concentrations comme le montre les courbes de concentration moyenne mesurées en sortie du canal de phase organique en fonction de l'épaisseur du filet de phase organique dans le courant de sortie aqueux (sensibilité de la concentration en uranium(VI) en sortie dans le phase organique mesurée en fonction de la pression de compensation appliquée, §3.4), dans les Figure 42 à Figure 44, p.102-104. Ce phénomène d'accélération ne semble donc pas suffisant pour expliquer les écarts entre les résultats expérimentaux et numériques.

5.2.2. Effet Marangoni massique

- *Démonstration théorique*

Cet effet étant une instabilité hydrodynamique, il est nécessaire de reconsidérer l'équation de Navier-Stokes, Éq. 76.

$$\rho\frac{\partial\vec{\mathrm{u}}}{\partial\mathrm{t}} + \rho\left(\vec{\mathrm{u}}.\vec{\nabla}\right)\vec{\mathrm{u}} = -\nabla_{\mathrm{P}} + \rho\,\vec{\mathrm{g}} + \mu\,\nabla^2\,\vec{\mathrm{u}} \qquad \text{Éq. 76}$$

Plusieurs conditions sont à appliquer à cette équation :

- elle est projetée suivant les axes x, y et z, correspondant respectivement à longueur, largeur et hauteur du canal microfluidique ;
- l'état est stationnaire, $\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = 0$;
- l'écoulement microfluidique ne dépend pas de la gravité, $\rho \vec{g} = 0$.

Sa résolution est relativement complexe car elle fait intervenir les trois dimensions de l'espace et le transfert de matière des espèces chimiques au niveau de l'interface liquide-liquide doit aussi être comptabilisé simultanément. La modélisation en 3D étant difficilement accessible, nous avons cherché à simplifier la résolution en ne considérant que les perturbations hydrodynamiques perpendiculaires à l'écoulement axial engendrées par cet effet Marangoni. L'équation de Navier-Stokes, Éq. 76, est alors uniquement projetée sur la largeur du micro-canal, l'axe y, et tenant compte de conditions stationnaires, sans variation de pression ni de gravité, Éq. 77 :

$$\rho \, u \frac{\partial u_y}{\partial y} = \mu \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} \qquad \text{Éq. 77}$$

Selon cette équation, il est alors possible d'estimer la couche limite visqueuse, e_{CL}, engendrée par la différence de tension interfaciale sur la hauteur de l'interface liquide-liquide, Figure 61.

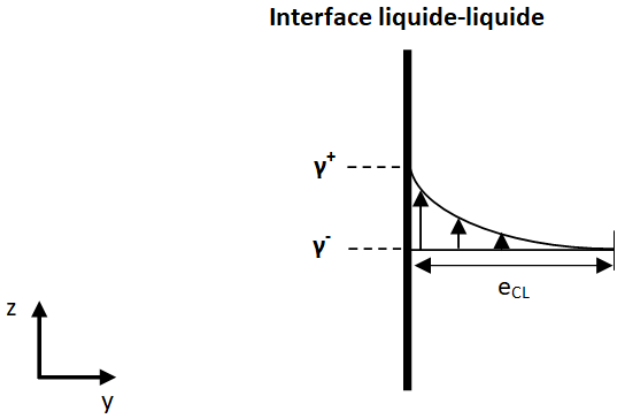


Figure 61. Représentation de la couche limite visqueuse engendrée par la différence de tension interfaciale sur la hauteur de l'interface liquide-liquide.

Cette couche limite visqueuse peut être assimilée au développement du profil de vitesse d'un fluide lorsqu'il pénètre dans une conduite (§1.3.2). C'est-à-dire qu'au niveau de l'interface la vitesse sera la plus élevée, alors qu'aux extrémités de la couche limite elle sera nulle.

Dans le cas présent, Éq. 78 :

$$\rho\, u_i \frac{\partial u_i}{\partial y} \sim \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial {e_{CL}}^2} \qquad \text{Éq. 78}$$

Ainsi, lorsque les termes inertiels ($\rho\, u_i \frac{\partial u_i}{\partial y}$) et visqueux ($\mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial {e_{CL}}^2}$) de l'Éq. 78 sont en équilibre, l'effet des instabilités Marangoni peut être estimé dans la largeur du micro-canal, Éq. 79 :

$$\mathbf{e_{CL} \sim \frac{\mu}{u_i\, \rho}} \qquad \text{Éq. 79}$$

avec e_{CL} l'épaisseur estimée de la couche limite visqueuse (m), u_i correspondant à la vitesse interfaciale radiale (m.s^{-1}), μ et ρ la viscosité (Pa.s) et masse volumique (kg.m^{-3}) d'une phase.

Néanmoins, l'Éq. 79 requiert aussi de connaître la vitesse interfaciale radiale, u_i, donc de modéliser en 3D l'écoulement **avec les instabilités Marangoni**.
Par conséquent, d'après l'Éq. 77 et en considérant l'écoulement perpendiculaire à l'interface liquide-liquide, $u(z) = 0$, l'équilibre des forces visqueuses sur la largeur et hauteur du canal microfluidique s'écrit, Éq. 80 :

$$\mu_{aq}\, l_{aq}\, dz\, \frac{\partial u_{aq}}{\partial y} - \mu_{org}\, l_{org}\, dz\, \frac{\partial u_{org}}{\partial y} = \pm \frac{\Delta\gamma}{\Delta z} \qquad \text{Éq. 80}$$

avec $\Delta\gamma/\Delta z$ la variation de la tension interfaciale sur la hauteur du micro-canal (kg.s^{-2}.m^{-1}).

Comme ce développement mathématique consiste à calculer une estimation de la vitesse radiale de l'effet Marangoni, les contraintes visqueuses en phase organique sont dans un premier temps négligées. L'Éq. 80 se simplifie pour donner l'Éq. 81 :

$$\mu_{aq}\, \frac{u_{i,aq}}{e_{CL}} \sim \pm \frac{\Delta\gamma}{\Delta z} \qquad \text{Éq. 81}$$

Où la vitesse radiale en phase aqueuse issue des instabilités Marangoni revient à l'Éq. 82 :

$$\mathbf{u_{i,aq} \sim \left(\frac{\Delta\gamma}{\Delta z\, \rho_{aq}} \right)^{0,5}} \qquad \text{Éq. 82}$$

- *Estimation de $u_{i,aq}$ pour une expérience de cinétique*

Les jeux de données d'extraction utilisés sont les suivant :

- phase aqueuse : 50 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} d'uranium(VI) dans l'acide nitrique 3 M ;
- phase organique : 30 % TBP-TPH pré-équilibré à 3 M nitrique.

Et plus particulièrement aux temps de séjour le plus élevé (33 ms) et le plus faible (10 ms), Tableau 16, où l'effet Marangoni peut être présent.

Tableau 16. Concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique pour les temps de séjour le plus élevé (33 ms) et le plus faible (10 ms).
Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1}d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3.

	50 g.L^{-1}		2 g.L^{-1}	
	33 ms	**10 ms**	**33 ms**	**10 ms**
$C_{U(VI),org\ s}$ (g.L^{-1})	7,88	2,68	0,10	0,04

Le calcul d'une valeur approchée de $u_{i\ max,aq}$ requiert de connaître la variation de $\Delta\gamma$ sur Δz. Pathak *et al.* [135] ont notamment travaillé sur la variation de la tension interfaciale du système 3,5 M HNO_3 / 30 % TBP-dodécane en fonction de la concentration d'uranium(VI) en phase organique, Figure 62.

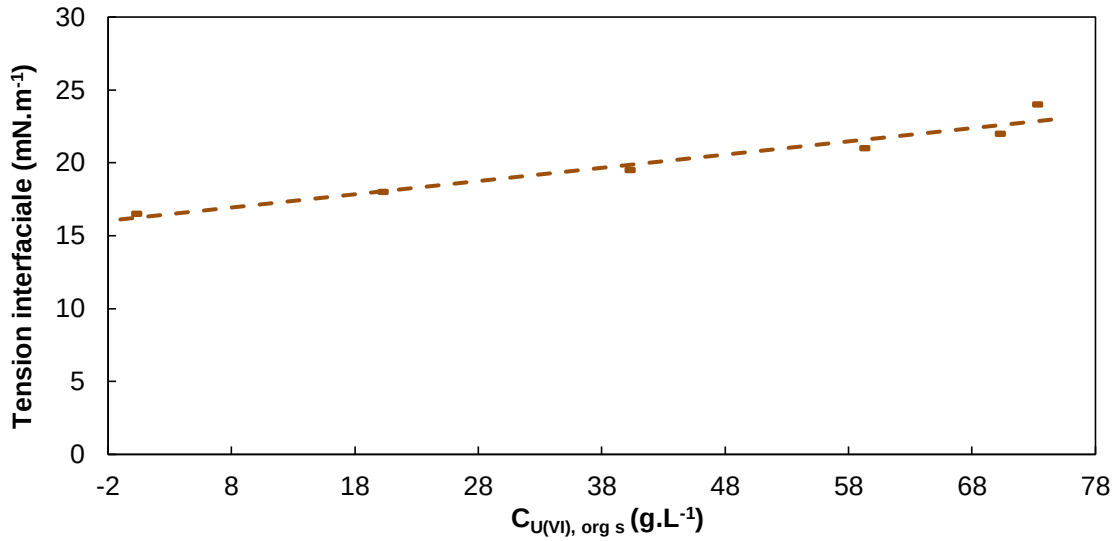


Figure 62. Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration d'uranium(VI) en phase organique.
Phase aqueuse : HNO_3 3,5 M. Phase organique : uranium(VI)-TBP 30 %-dodécane.

Bien que l'Éq. 82 est écrite pour la phase aqueuse, nous avons fait le choix de quand même utiliser ces données [135] car, comme expliqué précédemment, ces calculs sont une estimation afin de savoir si l'effet Marangoni du soluté est à l'origine de l'amélioration des résultats d'extraction.

En utilisant les données expérimentales de cinétique, Tableau 16, et celles de Pathak *et al.*, Figure 62, les différents paramètres ainsi que les vitesses radiales maximales induites par l'effet Marangoni sont rassemblés dans le Tableau 17.

Tableau 17. Paramètres de calculs et valeurs de la vitesse radiale maximale dans la phase aqueuse, suivant l'hypothèse d'un effet Marangoni.

Phase aqueuse : 50 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} d'uranium(VI)-HNO_3 3 M. Phase organique : TBP 30 %-TPH pré-équilibré à 3 M HNO_3. Les indices aq ini et aq s correspondent respectivement à la phase aqueuse initiale et en sortie de puce microfluidique.

	50 g.L^{-1}		**2 g.L^{-1}**	
	33 ms	**10 ms**	**33 ms**	**10 ms**
$\gamma_{CU(VI),aq\ ini}$ (mN.m^{-1})	20,8		16,4	
$\gamma_{CU(VI),aq\ s}$ (mN.m^{-1})	16,8	16,3	16,0	16,0
h_{int} (µm)	100		100	
ρ_{aq} (kg.m^{-3})	1141		1106	
$u_{i\ max,aq}$ (m.s^{-1})	**0,19**	**0,20**	**0,06**	**> 0,06**
Déplacement radial maximal (µm)	**6300**	**2000**	**2000**	**> 600**

Plus la concentration initiale d'uranium(VI) est importante, plus grand est le gradient de tension interfaciale donc meilleure est l'homogénéisation en phase. À 50 g.L^{-1} d'uranium(VI), l'estimation de la vitesse radiale maximale engendrée par l'effet Marangoni massique est de 0,19 m.s^{-1} et pour 2 g.L^{-1}, « seulement » de 0,06 m.s^{-1}. L'importance de ces vitesses significatives conduit à estimer un déplacement radial maximal compris entre 6300 µm et 600 µm avec le temps de séjour et la largeur du micro-canal aqueux considéré.

5.2.3. Conclusions

L'implémentation d'une réaction chimique d'extraction volumique, provoquant une accélération du transfert de soluté en phase organique dans le modèle, ne semble pas suffisante pour expliquer les écarts entre les résultats expérimentaux et numériques.

À l'inverse, les estimations d'un effet Marangoni sont plutôt encourageantes pour expliquer les résultats observés. Le déplacement radial imagé et engendré par cet effet atteint au maximum et minium respectivement 6300 µm (50 $g.L^{-1}$) et 600 µm (2 $g.L^{-1}$) de la largeur du micro-canal aqueux. Néanmoins, bien que ces déplacements soient très importants, il est essentiel de les transposer dans un modèle hydrodynamique 3D, ou 2D (tranche de la section du micro-canal), pour observer l'influence sur le transfert de matière.
Une très forte homogénéisation en phase est donc potentiellement présente grâce au gradient de concentration d'uranium(VI) à l'interface liquide-liquide et à la variation de la tension interfaciale.
Cependant, comment cet effet peut contribuer à l'explication des résultats expérimentaux ? C'est ce qui est développé dans le dernier point de ce chapitre.

5.3. Cinétiques globales ou cinétique(s) chimique(s) ?

Les cinétiques globales issues de ce dispositif microfluidique sont plus rapides d'au moins un facteur dix par rapport aux données macroscopiques (§3.4). L'approche numérique développée pour modéliser les résultats d'extraction considère l'absence des couches limites de diffusion de part et d'autre de l'interface liquide-liquide (§2.2.1). Néanmoins, la présence de l'effet Marangoni n'avait pas été comptabilisé dans cette approche mais ce dernier, en créant des mouvements advectifs radiaux, réduit la probabilité de présence de ces couches limites. Le transport d'espèce dans le canal microfluidique est alors essentiellement advectif et les résistances diffusionnelles suivant la loi d'additivité des résistances, ici en phase aqueuse Éq. 83, peuvent être négligées.

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_e} + \frac{1}{D_c\, k_o} \qquad \text{Éq. 83}$$

Ceci est notamment confirmé par l'étude sur la pression de compensation (§3.4.3). Nous avons expérimentalement mis en évidence une parfaite homogénéisation des concentrations dans la largeur du micro-canal à forte concentration initiale d'uranium(VI), 50 $g.L^{-1}$, avec un effet dégressif jusqu'à 2 $g.L^{-1}$, conduisant à l'apparition des couches de diffusion. Cela peut être représenté par la Figure 63.

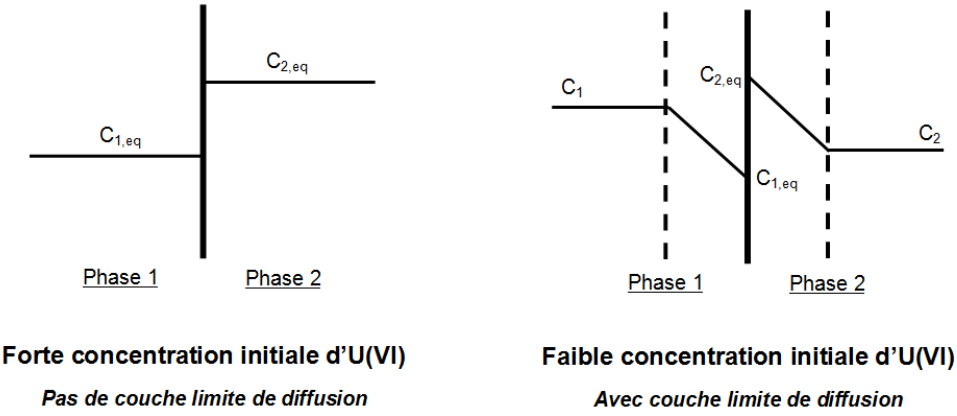


Figure 63. Représentation schématique des profils radiaux des concentrations du soluté, C_1, et du complexe, C_2, suivant les concentrations initiales en soluté.

En présence de ce phénomène Marangoni, il ainsi possible d'indiquer que sous certaines conditions, ces dernières restant à être confirmées par modélisation, les concentrations d'uranium(VI) mesurées en sortie de système microfluidique correspondent aux concentrations interfaciales. La Figure 64 illustre cette hypothèse ainsi que les cas où la constante cinétique globale et chimique sans l'effet Marangoni sont calculées.

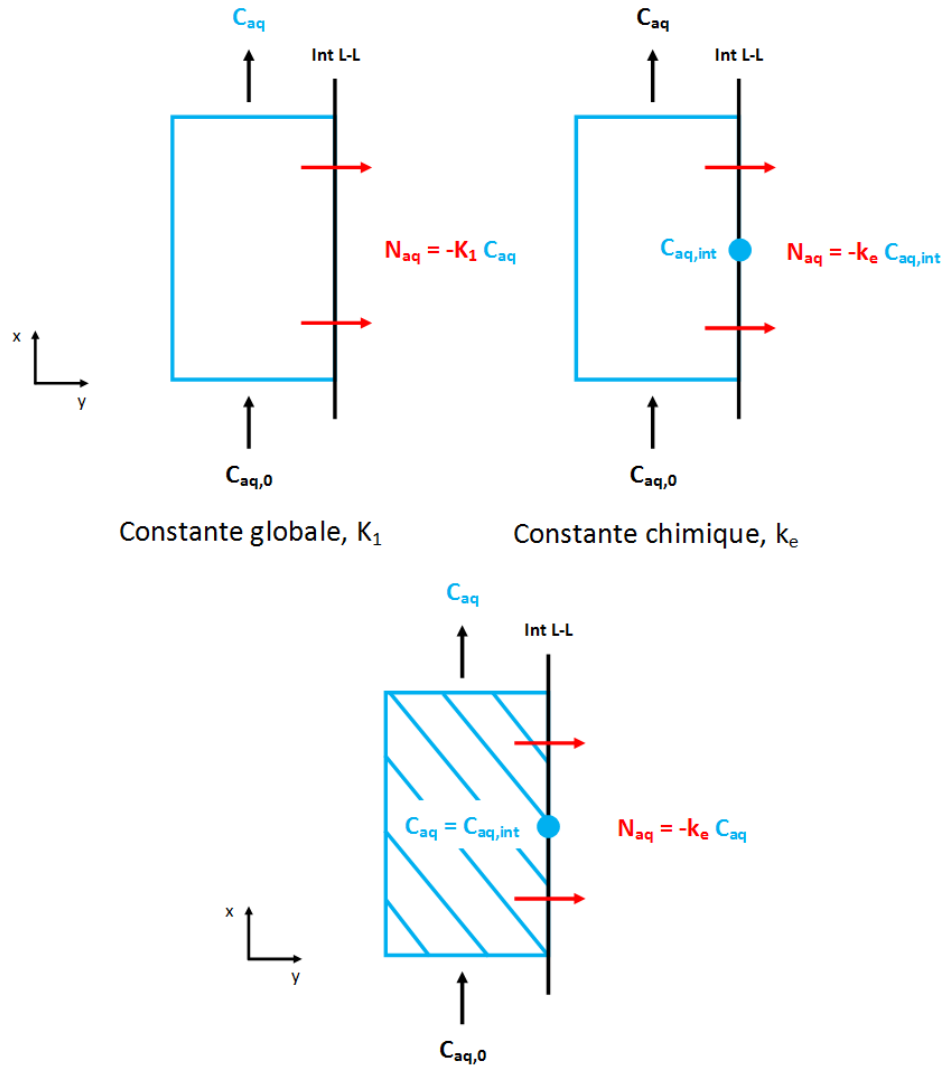


Figure 64. Flux réactionnel interfacial suivant une constante cinétique globale, une constante cinétique chimique et une constante cinétique chimique avec effet Marangoni en microfluidique.

Suivant cette hypothèse de constante cinétique chimique avec l'effet Marangoni, la constante cinétique globale déterminée à 50 $g.L^{-1}$ est alors potentiellement équivalente à la composante chimique du transfert de matière, soit $3{,}2x10^{-4}$ $m.s^{-1}$. Cette dernière est très poche de celle estimée par Dinh [4] à $1{,}1x10^{-4}$ $m.s^{-1}$.

Cependant, cette valeur dépend-elle des concentrations initiales d'uranium(VI) ? D'après la littérature non, car son ordre partiel a été estimé à une unité mais suivant les expériences présentées dans ce manuscrit, ce n'est pas si évident. Nous avons estimé l'ordre partiel de l'uranium(VI) à 1,3, valeur très proche de la littérature, grâce à des acquisitions de données

allant de 50 $g.L^{-1}$ à 10 $g.L^{-1}$ et en considérant que la constante cinétique calculée n'était liée qu'au processus chimique. Or, à une concentration initiale d'uranium(VI) inférieure à 20 $g.L^{-1}$, les concentrations en sortie de puce microfluidique ne peuvent être assimilées aux concentrations interfaciales. Ces ordres partiels ont donc été déterminés à partir des constantes cinétiques chimique(s) et globales, où la part diffusionnelle du transfert de matière est présente. Ces données sont donc incompatibles. Si un nouvel ordre partiel de l'uranium(VI) est calculé sans la concentration à 10 $g.L^{-1}$, où la couche limite de diffusion est maintenant supposée présente, et suivant la même méthode qu'au chapitre précédent, sa valeur est alors de 1,2. **L'ordre partiel de l'uranium(VI) semble tendre vers l'unité, valeur concordante avec celle de la littérature.**

Néanmoins, comment se fait-il que les modèles développés sous COMSOL et Scilab, avec une réaction d'extraction interfaciale, ne permettent pas de reproduire les données expérimentales ? Comme ces modèles sont en 2D, les variations de vitesses radiales ne sont pas prises en compte et les perturbations hydrodynamiques générées par la variation de tension interfaciale n'y sont pas implémentées. Ces éléments expliquent que le seul moyen de faire correspondre ces modèles avec l'expérimental est d'augmenter les coefficients de diffusion moléculaires de l'uranium(VI) en phase aqueuse et phase organique, pour simuler une cinétique de transport radial plus rapide. Ainsi, la constante cinétique chimique estimée à 50 $g.L^{-1}$ est mesurée dans des conditions expérimentales où la contribution diffusionnelle du transfert de matière est extrêmement réduite, voire négligeable, par rapport au flux réactionnel interfacial.

Une modélisation en 3D implémentée de cet effet Marangoni est donc obligatoire pour obtenir les profils de concentration radiale en uranium(VI) des phases aqueuse et organique et reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Ainsi, la constante cinétique pourra être mesurée et les ordres partiels des différents constituants clairement identifiés dans un transfert de matière global contrôlé par la réaction chimique.

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

L'objectif du travail de thèse est de proposer et développer des méthodes et outils expérimentaux et numériques performants pour l'acquisition de constantes cinétiques chimiques dans un procédé d'extraction liquide-liquide réactif. La miniaturisation apporte bon nombre d'avantages dans l'analyse des procédés chimiques, au rang desquels se trouvent le contrôle des paramètres hydrodynamiques et l'absence de turbulences, rendant l'exploitation et la compréhension des phénomènes mis en jeu plus aisées. Ces caractéristiques sont donc idéales pour étudier les cinétiques de transfert au cours d'une réaction d'extraction où sont couplés les phénomènes de transfert de matière liquide-liquide à l'interface et au sein des phases ainsi que la réaction chimique. Dans le cadre de ce doctorat, nous avons choisi d'étudier le transfert d'uranium(VI)-HNO_3 vers le solvant utilisé pour la purification du combustible nucléaire usé, le TBP 30 %-TPH, avec lequel avons mis en œuvre l'extraction dans une puce microfluidique avec un écoulement parallèle co-courant à hautes vitesses de phase.

Pourquoi des hautes vitesses ? Afin de réduire au maximum la résistance diffusionnelle au transfert de matière et de rendre prépondérante la cinétique chimique favorisant, ainsi, la détermination de la constante chimique de transfert.
Une approche analytique des équations de transport en écoulement liquide-liquide laminaire stratifié a permis de définir une gamme de vitesse d'écoulement adaptée à l'acquisition des données envisagées. Une puce microfluidique Dolomite® Y-Y est utilisée pour favoriser la génération d'un écoulement stratifié et faciliter la séparation des phases en sortie. Cette puce présente un canal de section hémicirculaire, de 1,25 cm de longueur, 205 µm de largeur maximale et 100 µm de profondeur maximale. Dans un tel dispositif, d'après l'approche analytique, pour des temps de séjour en phase inférieurs à la dizaine de millisecondes, la constante cinétique chimique est atteignable. Toutefois, cela implique d'avoir une interface liquide-liquide plane dans la profondeur du canal microfluidique et stable dans le sens de l'écoulement. En effet, la surface d'échange entre les deux phases doit être parfaitement définie et connue pour calculer les constantes cinétiques dans nos conditions expérimentales. Grâce à la microscopie confocale, nous avons pu observer une interface plane, stable et centrée, quelle que soit sa position dans le micro-canal. La séparation des phases en sortie de puce microfluidique en est d'ailleurs facilitée et favorisée. De plus, l'obtention d'une phase aqueuse ou phase organique pure pour analyser le résultat de l'extraction demande la mise en œuvre d'un simple ajustement des flux en sortie, le banc expérimental développé étant entièrement pressurisé. L'étude de l'influence sur l'extraction de cette pressurisation supplémentaire en sortie de puce microfluidique, appelée pression de compensation, a mis en évidence une homogénéisation sur la section du micro-canal variable avec les concentrations d'uranium(VI)

entrée de phase aqueuse. Plus cette dernière est élevée, meilleur sera l'homogénéisation en phase. Ainsi, pour une concentration initiale d'uranium(VI) en phase aqueuse de 50 $g.L^{-1}$, la concentration organique radiale d'uranium(VI) est constante sur plus de 80 µm de la largeur du micro-canal organique ; alors qu'elle n'est que de 3 µm à 2 $g.L^{-1}$ d'uranium(VI) initial.

Des expériences de transfert de matière réactif ont été mises en œuvre à différents débits et concentrations initiales d'uranium(VI) en phase aqueuse, pour calculer des rendements d'extraction en fonction des conditions opératoires. Des travaux de modélisation 2D sous COMSOL et Scilab supposant une réaction interfaciale ont également été réalisés pour vérifier la concordance avec les résultats expérimentaux et comprendre le couplage entre réaction et transfert de matière. Le flux transféré à l'interface est modélisé par un équilibre chimique, en imposant une constante chimique de réaction égale à celle identifiée expérimentalement. Il s'avère que les modélisations reflètent les observations expérimentales sur l'existence d'un profil de concentration sur la section du canal qui s'accentue à faibles concentrations initiales soluté. Cependant, il existe un écart entre les rendements d'extraction calculés dans les simulations et mesurés dans les expériences qui augmente avec la concentration initiale d'uranium(VI). Dans le cadre de ce modèle, seule l'introduction dans le modèle d'un coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans les phases plus important que ceux décrits dans la littérature permet de reproduire les données expérimentales.

L'improbabilité d'avoir une cinétique globale du procédé d'extraction réactive non influencée par la réaction chimique dans les conditions considérés et encore plus des coefficients de diffusion plus élevés que la littérature, nous ont conduit à supposer la présence d'un effet améliorant le transfert du soluté. Les explications envisagées sont un effet d'accélération du transfert de matière par la réaction dans un film diffusif à proximité de l'interface, remettant en cause l'hypothèse d'une réaction purement interfaciale, ou la présence d'un écoulement Marangoni induisant un transport advectif normal à l'interface.
Dans l'hypothèse d'un phénomène d'accélération du transfert par la réaction, il s'est avéré que le modèle COMSOL 2D prenant en compte une réaction d'extraction volumique en phase organique conduit à la même conclusion que le modèle utilisé initialement, supposant une réaction interfaciale : une cinétique de transport d'espèce trop lente en phases.
Avec l'effet Marangoni, une approche simplifiée pour exprimer les contraintes visqueuses et forces inertielles à l'interface liquide-liquide a permis d'estimer des vitesses radiales maximales proches de 0,2 $m.s^{-1}$, en fonction des concentrations initiales d'uranium(VI) aqueuses. Ces vitesses très élevées et perpendiculaires à l'écoulement sont donc potentiellement à l'origine des homogénéisations variables en phase.

Grâce à ces dernières, nous avons alors pris pour hypothèse que les concentrations en sortie de microsystème sont équivalentes aux concentrations interfaciales et qu'il n'y a pas de résistance diffusionnelle à forte concentration de soluté. Par ailleurs, l'ensemble des ordres partiels calculés suivant nos conditions expérimentales tendent vers l'unité, la probabilité d'un régime du transfert de matière contrôlé par la chimie en est d'autant plus appuyée. **Ainsi, la constante cinétique chimique d'extraction de l'uranium(VI) à 3 M HNO_3 par le TBP est estimée à $3,2x10^{-4}$ $m.s^{-1}$.**

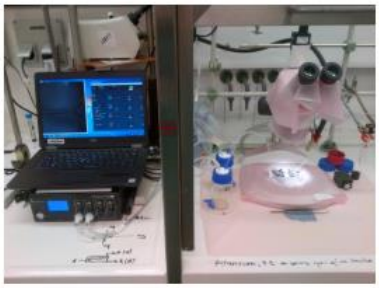
Dans nos conditions, l'effet Marangoni semble devoir être pris en compte dans la modélisation des transferts de matière pour la détermination de la composante chimique du transfert global dans ce système microfluidique. Néanmoins, il reste à l'implémenter dans un modèle 3D couplant l'hydrodynamique et le transfert de matière. Il sera alors possible, dans un premier temps, de définir les conditions pour lesquelles les concentrations en sortie de système microfluidique sont équivalentes aux concentrations interfaciales ; et dans un second temps, d'isoler le phénomène favorisant l'extraction lorsque la concentration initiale d'uranium(VI) est plus élevée, entre, l'augmentation du coefficient de distribution ou bien la réduction de l'épaisseur des couches de diffusion. Par ailleurs, nous n'avions pu justifier la présence d'une réaction d'extraction volumique en phase organique car l'homogénéisation en phase n'était pas prise en compte. Il serait donc intéressant d'observer ou non ce phénomène avec la prise en compte de l'effet Marangoni.

Pour terminer, les observations présentées dans ce manuscrit sont propres au système chimique uranium(VI)-HNO_3 / TBP-TPH, où la cinétique d'extraction est considérée comme rapide. Il sera donc nécessaire d'effectuer, à nouveau, une étude similaire lors de la modification du système chimique. Toutefois, le dispositif microfluidique utilisé et les protocoles développés ont montré une grande flexibilité en termes de conditions opératoires (débits et concentrations), permettant d'envisager une acquisition de données pour des réactions de cinétiques différentes. Il faut tout de même noter que dans le cas de cinétique d'extraction lente, les temps de séjour en phase pourront être limités par les propriétés physico-chimiques des fluides, la longueur linéaire de la puce microfluidique, ou bien des pressions d'entrée maximales atteignables par la pompe à pression.

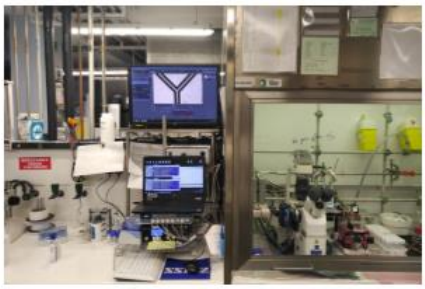
Les perspectives sont notamment de réaliser du « screening » de solvants d'extraction pour mettre au point de nouveaux procédés d'extraction liquide-liquide réactive, et permettre l'acquisition de la constante cinétique chimique afin de l'implémenter dans un code de calcul.

ANNEXES

A.1. Montage expérimental



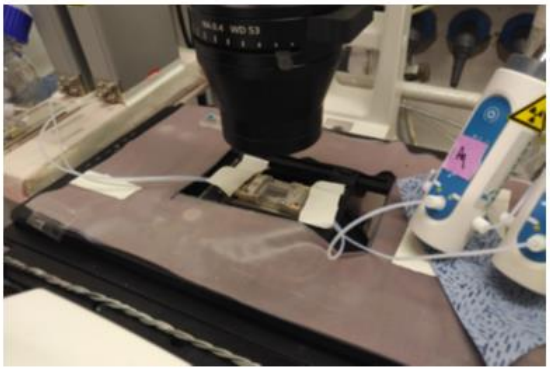
1ère version du montage expérimental pour la preuve du concept.



Montage expérimental utilisé pour l'ensemble des acquisitions de données cinétiques.



Pots d'alimentations et débitmètres à effet Coriolis.



Puce microfluidique Dolomite® Y-Y sur le plateau du microscope.



Contrôle commande pour l'observation de la puce microfluidique, des pressions et des débits. La pompe à pression est localisée sous l'ordinateur portable.



Électrovannes en T pour la sélection des voies d'échantillonnages ou de poubelles.

A.2. Incertitudes de mesures

- **Concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique**

La concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique, a. 1, est obtenue par analyse ICP-AES après desextraction d'un volume d'échantillon organique. Pour information, la masse du prélèvement organique est pesée car la viscosité de la solution fausse le volume échantillonné (*e.g*. volume visé : 200 µL, volume réel : 150 µL).

$$\mathrm{C_{org,s}} = \mathrm{C_{desex}^{ICP-AES}} \times \text{facteur de dilution} \qquad \text{a. 1}$$

avec $\mathrm{C_{desex}^{ICP-AES}}$ correspondant à la concentration de la phase desextraite.
Le $\text{facteur de dilution}$ est exprimé par, a. 2 :

$$\text{facteur de dilution} = \frac{\mathrm{V_{total}}\ \rho_{\mathrm{org}}}{\mathrm{m_{org}^{pesée}}} \qquad \text{a. 2}$$

avec $\mathrm{V_{total}}$ le volume total de dilution comprenant celui de la matrice ICP et celui de l'échantillon organique, ρ_{org} la masse volumique de la phase organique et $\mathrm{m_{org}^{pesée}}$ la masse du volume de l'échantillon.

L'estimation de l'incertitude du facteur de dilution conduit à modifier l'équation a. 2 avec l'apparition de $\mathrm{F_D}$, le facteur de desextraction et f, le facteur de variation de la masse volumique organique en fonction de l'entrée et de la sortie du microsystème.

$$\text{facteur de dilution} = \mathrm{F_D}\frac{\mathrm{V_{total}}\ (\rho_{\mathrm{org}}\ f)}{\mathrm{m_{org}^{pesée}}} \qquad \text{a. 3}$$

La desextraction de l'uranium(VI) est complète avec un très faible rapport O/A, à forte agitation, à 40°C et pendant 20 minutes. Nous avons fait l'hypothèse que la variation de masse volumique de la phase organique entre l'entrée et la sortie du microsystème, donc après extraction, est négligeable. Cela est en partie dû aux très faibles quantités d'uranium(VI) extraites. En résumé, a. 4 :

$$\begin{cases} \mathrm{F_D} = 1 \\ f = 1 \end{cases} \qquad \text{a. 4}$$

Pour chaque jeu de données expérimentales, l'incertitude de la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique, a. 5, dépend donc de la somme des incertitudes relatives des paramètres rassemblés dans le Tableau annexe 1.

$$u_{C_{org,s}} = 2\left(\sum u_{relative}\right)^{0,5}$$

$$u_{C_{org,s}} = 2\left(u_{ICP} + u_{pipetage} + u_{\rho} + u_{pesée}\right)^{0,5} \quad \text{a. 5}$$

Tableau annexe 1. Paramètres entrant en considération dans l'incertitude de la concentration d'uranium(VI) en sortie de phase organique.

Paramètre	Erreur associée
Masse volumique [136]	+/- 5 kg.m^{-3} sur la valeur
Pesée de la balance [137]	$\frac{\text{masse pesée}}{\sqrt{3}}$
Analyse ICP-AES	+/- 5 % sur la valeur
Pipetage (V_{total}) [138]	0,06 mL

- **Rendement d'extraction**

Pour rappel, le rendement d'extraction, Rdt_{ext}, est décrit par l'équation ci-dessous :

$$Rdt_{ext} = \frac{c_{org,s}}{c_0}\frac{Q_{org}}{Q_{aq}}$$

avec c_0 la concentration initiale d'uranium(VI) en phase aqueuse, Q_{aq} et Q_{org} correspondant respectivement aux débits en phase aqueuse et phase organique.

Le raisonnement étant identique au paragraphe précédent, la forme développée de l'incertitude du Rdt_{ext} est, a. 6 :

$$Rdt_{ext} = \frac{m_{org}}{m_{aq}}\frac{\rho_{aq}}{\rho_{org}}\frac{C_{desex}^{ICP-AES}\, F_D\, V_{total}\, (\rho_{org}\, f)}{c_0\, m_{org}^{pesée}} \quad \text{a. 6}$$

avec m_{aq} et m_{org} les débits massiques respectifs des phases aqueuse et organique et ρ_{aq} la masse volumique de la phase aqueuse.

Les valeurs des incertitudes relatives propres à chaque élément entrant dans la mesure du rendement d'extraction sont réunies dans le Tableau annexe 2.

Tableau annexe 2. Paramètres entrant en considération dans l'incertitude du rendement d'extraction.

Paramètre	Erreur associée
Débit massique [136]	+/- 0,2 % sur la valeur
Masse volumique [136]	+/- 5 $kg.m^{-3}$ sur la valeur
Pesée de la balance [137]	$\frac{\text{masse pesée}}{\sqrt{3}}$
Analyse ICP-AES	+/- 5 % sur la valeur
Pipetage (V_{total}) [138]	0,06 mL

L'incertitude du rendement d'extraction est donc, a. 7 :

$$u_{Rdt_{ext}} = 2\left(u_{ICP} + u_{pipetage} + u_{\rho} + u_{pesée} + u_{débit}\right)^{0,5} \quad \text{a. 7}$$

- **Temps de séjour**

Nous savons que l'interface liquide-liquide est parfaitement définie dans la profondeur et le long du canal microfluidique et cela quelles que soient les vitesses des phases. Cette interface peut donc être représentée par un plan linéaire défini sur la hauteur et la longueur du micro-canal.
Par contre, comme la section du micro-canal est hémicirculaire, les volumes respectifs des phases sont calculés à l'aide de COMSOL Multyphisics, car ils sont surestimés par la formule du volume d'un rectangle ($V_{phase} = L_{canal}\, l_{phase}\, h_{canal}$).
Les incertitudes sur les dimensions géométriques de la puce microfluidique dolomite® Y-Y, définissant les erreurs sur les volumes, sont pris en compte pour le calcul de l'incertitude globale du temps de séjour, a. 8.

$$t_{s,phase} = \frac{V_{phase}}{Q_v} \quad \text{a. 8}$$

avec Q_v le débit volumique d'une phase ($m^3.s^{-1}$).

La rugosité de surface du micro-canal, quant à elle, n'est pas prise en compte dans les calculs au vu de sa très faible valeur, 5 nm ; son impact est négligeable sur les variations de volumes.

En procédant comme pour les points précédents, l'équation éclatée du temps de séjour est, a. 9 :

$$t_{s,phase} = \frac{(L_c \, l_{phase} \, h_c) \, \rho_{phase}}{m_{phase}} \qquad \text{a. 9}$$

avec L_c, h_c la longueur et hauteur respective du canal microfluidique, l_{phase} la largeur d'une phase, ρ_{phase} la masse volumique d'une phase et m_{phase} le débit massique d'une phase.

Les erreurs associées aux paramètres de l'équation a. 9 sont rassemblés dans le Tableau annexe 3.

Tableau annexe 3. Paramètres entrant en considération dans l'incertitude du temps de séjour.

Paramètre	Erreur associée
Débit massique [136]	+/- 0,2 % sur la valeur
Masse volumique [136]	+/- 5 kg.m^{-3} sur la valeur
Longueur / Largeur / Hauteur	+/- 5 µm

Avec l'expression de l'incertitude pour le temps de séjour, a. 10 :

$$u_{t_{s,phase}} = 2 \left(u_{débit} + u_{\rho} + u_{longueur} + u_{largeur} + u_{hauteur}\right)^{0,5} \qquad \text{a. 10}$$

- **Constantes cinétiques**

La constante cinétique globale est calculée selon l'équation ci-dessous, a. 11 :

$$K_1 = \ln\left(\frac{C_{aq}}{C_0}\right) \frac{V_{aq}}{A_{int} \, t_{aq}} \qquad \text{a. 11}$$

avec V_{aq} le volume de phase aqueuse dans le micro-canal, A_{int} l'aire interfaciale d'échange et t_{aq} le temps de séjour en phase aqueuse.

Sa formule développée pour les incertitudes est, a. 12 :

$$K_1 = \ln\left(\frac{C_{aq}}{C_0}\right) l_{aq} \frac{L_c \, l_{aq} \, h_c \, \rho_{aq}}{m_{aq}} \qquad \text{a. 12}$$

avec l_{aq} la largeur de la phase aqueuse et m_{aq} correspondant au débit massique de la phase aqueuse.

Les erreurs associés à l'équation a. 12 sont rassemblées dans le Tableau annexe 4 ci-après.

Tableau annexe 4. Paramètres entrant en considération dans l'incertitude des constantes cinétiques.

Paramètre	Erreur associée
Débit massique [136]	+/- 0,2 % sur la valeur
Masse volumique [136]	+/- 5 $kg.m^{-3}$ sur la valeur
Longueur / Largeur / Hauteur	+/- 5 µm
Analyse ICP-AES	+/- 5 % sur la valeur

L'incertitude pour les constantes cinétiques est donc, a. 13 :

$$u_{constante} = 2\left(u_{débit} + u_{\rho} + u_{longueur} + u_{largeur} + u_{hauteur} + u_{ICP}\right)^{0,5} \qquad \text{a. 13}$$

REFERENCES

1. Cote, G., Extraction liquide-liquide : Présentation générale. *Techniques de l'Ingénieur* **1998,** *1* (ref. article : j2760).
2. Rydberg, J.; Cox, M.; Misikas, C.; Choppin, G. R., *Solvent Extraction Principles and Practice*. Marcel Dekker: 2004.
3. Cote, G., Extraction liquide-liquide-Définition du procédé-Réactifs industriels. *Techniques de l'Ingénieur* **2016,** *2* (ref. article : j2762).
4. Dinh, B. Etude de la cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate de tributyl : mise en oeuvre de la méthode de la goutte unique en milieu pulsé. Thèse. Ecole Centrale des Arts et Manufactures, 1987.
5. Sato, T., The extraction of uranium (VI) from nitric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1963,** *25* (1).
6. Di Miceli Raimondi, N. Transfert de matière liquide-liquide en micro-canal : application à la réaction chimique. Thèse. Toulouse, 2008.
7. Buch, A.; Rakib, M.; Stambouli, M., Transfert de matière Cinétique du transfert de matière entre deux phases. *Techniques de l'ingénieur Transfert de matière en génie des procédés* **2008,** *base documentaire : TIB326DUO* (ref. article : j1075).
8. Higbie, R., The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during a short time of exposure. *TransAIChE* **1935,** *31*, 365-389.
9. Danckwerts, P. V., Significance of liquid film coefficients in gas absorption. *Ind Eng Chem* **1951,** *43*, 1450-1467.
10. Villermaux, J., *Génie de la réaction chimique - Conception et fonctionnement des réacteurs*. Tec et Doc ed.; Lavoisier, 1993.
11. Berlemont, R. Etude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par des extractants monoamides. Thèse. UPMC, 2015.
12. Lewis, W. K.; Whitman, W. G., Principles of Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry* **1924,** *16* (12), 1215-1220.
13. Hu, Y.; Liu, Z.; Yuan, X.; Zhang, X., Molecular mechanism for liquid–liquid extraction: Two-film theory revisited. *AIChE Journal* **2017,** *63* (6), 2464-2470.
14. Toor, H. L.; Marchello, J. M., Film-penetration model for mass and heat transfer. *AIChE* **1958,** *4* (1), 97-101.
15. Susanti; Winkelman, J. G. M.; Schuur, B.; Heeres, H. J.; Yue, J., Lactic Acid Extraction and Mass Transfer Characteristics in Slug Flow Capillary Microreactors. *Ind Eng Chem Res* **2016,** *55* (16), 4691-4702.
16. Bryon Bird, R.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*. Second ed.; 1960.
17. Toulemonde, V. Cinétique d'extracttion liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides(III) et de lanthanides(III) par des extractants à fonction amide. Paris VI, 1995.
18. Buch, A.; Rakib, M.; Stambouli, M., Transfert de matière Extraction liquide-liquide avec réaction chimique. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide* **2009,** *base documentaire : TIB332DUO* (ref. article : j1078).
19. Breisig, H.; Schmidt, M.; Wolff, H.; Jupke, A.; Wessling, M., Droplet-based liquid–liquid extraction inside a porous capillary. *Chemical Engineering Journal* **2017,** *307*, 143-149.
20. Tabeling, P., *Introduction à la microfluidique*. Belin: 2003.
21. Hellé, G.; Mariet, C.; Cote, G., Liquid–liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems Eu(III)/HNO3/DMDBTDMA and U(VI)/HCl/Aliquat® 336. *Microfluidics and Nanofluidics* **2014,** *17* (6), 1113-1128.
22. Xu, J. H.; Tan, J.; Li, S. W.; Luo, G. S., Enhancement of mass transfer performance of liquid–liquid system by droplet flow in microchannels. *Chemical Engineering Journal* **2008,** *141* (1-3), 242-249.
23. Hellé, G.; Roberston, S.; Cavadias, S.; Mariet, C.; Cote, G., Toward numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid–liquid microfluidic devices for radionuclide extraction. *Microfluidics and Nanofluidics* **2015,** *19* (5), 1245-1257.
24. Hotokezaka, H.; Tokeshi, M.; Harada, M.; Kitamori, T.; Ikeda, Y., Development of the innovative nuclide separation system for high level radioactive waste using microchannel chip extraction behavior of metal ions *Progress in Nuclear Energy* **2005,** *47* (1-4), 439-447.
25. Kriel, F.; Priest, C.; Ralston, J.; Parkinson, L.; Hashmi, S.; Woollam, S.; Plint, N.; Grant, R. A.; Ash, P., Extraction and throughput for micro-solvent extraction of platinum using a single chip and a multi-chip module. International Solvent Extraction Community: Wurzburg (Germany), 2014.
26. Burns, J. R.; Ramshaw, C., The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries. *Lab on a chip* **2001,** *1* (1), 10-5.

27. Dummann, G.; Quittmann, U.; Gröschel, L.; Agar, D. W.; Wörz, O.; Morgenschweis, K., The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid–liquid reactions. *Catalysis Today* **2003,** *79-80*, 433-439.
28. Singh, K. K.; Renjith, A. U.; Shenoy, K. T., Liquid–liquid extraction in microchannels and conventional stage-wise extractors: A comparative study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2015,** *98*, 95-105.
29. Lomel, S.; Falk, L.; Commenge, J. M.; Houzelot, J. L.; Ramdani, K., The Microreactor: A Systematic and Efficient Tool for the Transition from Batch to Continuous Process? *Chemical Engineering Research and Design* **2006,** *84* (5), 363-369.
30. Saber, M.; Commenge, J. M.; Falk, L., Microreactor numbering-up in multi-scale networks for industrial-scale applications: Impact of flow maldistribution on the reactor performances. *Chemical Engineering Science* **2010,** *65* (1), 372-379.
31. Wang, W. T.; Sang, F. N.; Xu, J. H.; Wang, Y. D.; Luo, G. S., The enhancement of liquid-liquid extraction with high phase ratio by microfluidic-based hollow droplet. *RSC Adv.* **2015,** *5* (100), 82056-82064.
32. Mary, P.; Studer, V.; Tabeling, P., Extraction liquide-liqudie dans des microgouttes. In *18ème Congrès Français de Mécanique*, Grenoble (France), 2008.
33. Zhang, L.; Hessel, V.; Peng, J.; Wang, Q.; Zhang, L., Co and Ni extraction and separation in segmented micro-flow using a coiled flow inverter. *Chemical Engineering Journal* **2017,** *307*, 1-8.
34. Dean, W. R., Fluid Motion in a Curved Channel. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1928,** *121* (787), 402.
35. Parida, D.; Serra, C. A.; Garg, D. K.; Hoarau, Y.; Muller, R.; Bouquey, M., Flow Inversion: An Effective Means to Scale-Up Controlled Radical Polymerization Tubular Microreactors. *Macromolecular Reaction Engineering* **2014,** *8* (8), 597-603.
36. Jafari, O.; Rahimi, M.; Kakavandi, F. H., Liquid–liquid extraction in twisted micromixers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2016,** *101*, 33-40.
37. Bekki, S.; Vignes-Adler, M.; Nakache, E.; Adler, P. M., *Solutal Marangoni effect*. 1990; Vol. 140, p 492-506.
38. Sternling, C. V.; Scriven, L. E., Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect. *AIChE Journal* **1959,** *5* (4), 514-523.
39. Le Roux, S. Effet Marangoni aux Interfaces Fluides. Thèse. Université de RENNES 1, 2015.
40. Dessimoz, A.-L.; Cavin, L.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Liquid–liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors. *Chemical Engineering Science* **2008,** *63* (16), 4035-4044.
41. Martin, J. D.; Hudson, S. D., Mass transfer and interfacial properties in two-phase microchannel flows. *New Journal of Physics* **2009,** *11* (11), 115005.
42. Mathpati, C. S.; Joshi, J. B., Insight into Theories of Heat and Mass Transfer at the Solid−Fluid Interface Using Direct Numerical Simulation and Large Eddy Simulation. *Ind Eng Chem Res* **2007,** *46* (25), 8525-8557.
43. Gupta, R.; Fletcher, D.; Haynes, B., *Taylor Flow in Microchannels: A Review of Experimental and Computational Work*. 2010; Vol. 2, p 1-31.
44. Dutta, D., Hydrodynamic Dispersion. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Li, D., Ed. Springer US: Boston, MA, 2008; pp 793-801.
45. Angeli, P.; Gavriilidis, A., Taylor Flow in Microchannels. In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Li, D., Ed. Springer US: Boston, MA, 2008; pp 1971-1976.
46. Magnaldo, A.; Sarrut, N.; Jeanson, H. In *Liquid-liquid extraction at the sub-microliter scale*, Conférence ATALANTE, 21-25 June; Nîmes (France), 2004.
47. Li, S.; Jing, S.; Luo, Q.; Chen, J.; Luo, G., Bionic system for countercurrent multi-stage micro-extraction. *RSC Adv.* **2012,** *2* (29), 10817-10820.
48. Lan, W.; Jing, S.; Li, S.; Luo, G., Hydrodynamics and Mass Transfer in a Countercurrent Multistage Microextraction System. *Ind Eng Chem Res* **2016,** *55* (20), 6006-6017.
49. André, L., Écoulement des fluides Dynamique des fluides réels. *Techniques de l'ingénieur Fluides et combustion* **2015,** *base documentaire : TIB213DUO* (ref. article : be8157).
50. Carrière, P.; Raynal, F., Cours : Introduction à la microfluidique. Ecole Centrale de Lyon: 2013.
51. Hellé, G. Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
52. Thorsen, T.; Roberts, R. W.; Arnold, F. H.; Quake, S. R., Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Phys Rev Lett* **2001,** *86* (18), 4163-6.
53. Atencia, J.; Beebe, D. J., Controlled microfluidic interfaces. *Nature* **2005,** *437* (7059), 648-655.
54. Garstecki, P.; Fuerstman, M. J.; Whitesides, G. M., Nonlinear Dynamics of a Flow-Focusing Bubble Generator: An Inverted Dripping Faucet. *Physical Review Letters* **2005,** *94* (23), 234502.

55. Christopher, G. F.; Anna, S. L., Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007,** *40* (19), R319-R336.
56. Mortensen, N. A.; Okkels, F.; Bruus, H., Reexamination of Hagen–Poiseuille flow : shape-dependenc of the hydraulic resistance in microchannels. *Physical Review* **2004**.
57. Sharma, K.; Müller, N.; Selerowicz, W. In *Experimental friction factor study for microchannel flows*, The Sixth International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, Berkeley (USA), 2006; pp 129-132.
58. Carrier, O.; Funfschilling, D.; Debas, H.; Poncin, S.; Löb, P.; Li, H.-Z., Pressure drop in a split-and-recombine caterpillar micromixer in case of newtonian and non-newtonian fluids. *AIChE Journal* **2013,** *59* (7), 2679-2685.
59. Papautsky, I.; Gale, B. K.; Mohanty, S.; Ameel, T. A.; Frazier, A. B., Effects of rectangular microchannel aspect ratio on laminar friction constant. *SPIE* **1999,** *3877*, 147-158.
60. Steinke, M. E.; Kandlikar, S. G., Single-phase liquid friction factors in microchannels. *International Journal of Thermal Sciences* **2006,** *45* (11), 1073-1083.
61. Shah, R. K.; London, A. L., *Laminar flow forced convection in ducts : a source book for compact heat exchanger analytical data*. Academic Press: New York, 1978.
62. Kamholz, A. E.; Schilling, E. A.; Yager, P., Optical Measurement of Transverse Molecular Diffusion in a Microchannel. *Biophysical Journal* **2001,** *80* (4), 1967-1972.
63. Beard, D. A., Taylor dispersion of a solute in a microfluidic channel. *Journal of Applied Physics* **2001,** *89* (8), 4667-4669.
64. Dorfman, K. D.; Brenner, H., Comment on “Taylor dispersion of a solute in a microfluidic channel”. *Journal of Applied Physics* **2001,** *90* (12), 6553-6554.
65. Ahmad, T.; Hassan, I., Experimental Analysis of Microchannel Entrance Length Characteristics Using Microparticle Image Velocimetry. *Journal of Fluids Engineering* **2010,** *132* (4), 041102-041102-13.
66. Han, L. S., Hydrodynamic Entrance Lengths for Incompressible Laminar Flow in Rectangular Ducts. *Journal of Applied Mechanics* **1960,** *27* (3), 403-409.
67. Wiginton, C. L.; Dalton, C., Incompressible Laminar Flow in the Entrance Region of a Rectangular Duct. *Journal of Applied Mechanics* **1970,** *37* (3), 854-856.
68. Atkinson, B.; Brocklebank, M. P.; Card, C. C. H.; Smith, J. M., Low Reynolds Number Developping Flow. *American Institute of Chemical Engineers* **1969,** *15* (4).
69. Chen, R. Y., Flow in the Entrance Region at Low Reynolds Numbers. *Journal of Fluids Engineering* **1973,** *95* (1), 153-158.
70. John, T. J.; Mathew, B.; Hegab, H. In *Experimental Analysis of Poiseuille Number in Square Microchannels*, Imece 2009: Proceedings of the Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Vol 9, Pts a-C, Florida (USA), 2010; pp 315-321.
71. Liu, D.; Wang, K.; Wang, Y.; Wang, Y.; Luo, G., A simple online phase separator for the microfluidic mass transfer studies. *Chemical Engineering Journal* **2017,** *325*, 342-349.
72. Vansteene, A.; Jasmin, J.-P.; Cote, G.; Mariet, C., Segmented Microflows as a Tool for Optimization of Mass Transfer in Liquid−Liquid Extraction: Application at the Extraction of Europium(III) by a Malonamide. *Ind Eng Chem Res* **2018,** *57* (34), 11572-11582.
73. Zhang, H.; Wang, H.; Luo, X.; Leung, D. Y. C.; Pang, Q.; Xu, H.; Zhang, L.; Xuan, J., Toward a mechanistic understanding of microfluidic droplet-based extraction and separation of lanthanides. *Chemical Engineering Journal* **2019,** *356*, 673-679.
74. Luther, S. K.; Schuster, J. J.; Leipertz, A.; Braeuer, A., Microfluidic investigation into mass transfer in compressible multi-phase systems composed of oil, water and carbon dioxide at elevated pressure. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013,** *84*, 121-131.
75. Plouffe, P.; Roberge, D. M.; Macchi, A., Liquid–liquid flow regimes and mass transfer in various micro-reactors. *Chemical Engineering Journal* **2016,** *300*, 9-19.
76. Ansari, S. A.; Kumari, N.; Raut, D. R.; Kandwal, P.; Mohapatra, P. K., Comparative dispersion-free solvent extraction of Uranium(VI) and Thorium(IV) by TBP and dialkyl amides using a hollow fiber contactor. *Separation and Purification Technology* **2016,** *159*, 161-168.
77. Berlemont, R.; Lélias, A.; Miguirditchian, M.; Simonin, J. P., Mass transfer kinetics of uranium(VI) and plutonium(IV) extracted by N,Ndialkylamides Comparison of different techniques. In *SACSESS Internationnal Workshop*, Warsaw, Poland, 2015.
78. Corne, F.; Lélias, A.; Magnaldo, A.; Sorel, C.; Raimondi, N.; Prat, L., Microfluidic and kinetic transfer: application to an innovative liquid-liquid extraction process. In *µFlu18*, Strasbourg, France, 2018.
79. Yamamoto, M.; Taguchi, S.; Sato, S.; Surugaya, N., Evaluation of plutonium(IV) extraction rate between nitric acid and tri-n-butylphosphate solution using a glass chip microchannel. *Journal of separation science* **2015,** *38* (10), 1807-12.

80. Nelson, G. L.; Asmussen, S. E.; Lines, A. M.; Casella, A. J.; Bottenus, D. R.; Clark, S. B.; Bryan, S. A., Micro-Raman Technology to Interrogate Two-Phase Extraction on a Microfluidic Device. *Analytical Chemistry* **2018,** *90* (14), 8345-8353.
81. Launiere, C. A.; Gelis, A. V., High Precision Droplet-Based Microfluidic Determination of Americium(III) and Lanthanide(III) Solvent Extraction Separation Kinetics. *Ind Eng Chem Res* **2016,** *55* (7), 2272-2276.
82. Nichols, K. P.; Pompano, R. R.; Li, L.; Gelis, A. V.; Ismagilov, R. F., Toward Mechanistic Understanding of Nuclear Reprocessing Chemistries by Quantifying Lanthanide Solvent Extraction Kinetics via Microfluidics with Constant Interfacial Area and Rapid Mixing. *Journal of the American Chemical Society* **2011,** *133* (39), 15721-15729.
83. Darekar, M.; Sen, N.; Singh, K. K.; Mukhopadhyay, S.; Shenoy, K. T.; Ghosh, S. K., Liquid–liquid extraction in microchannels with Zinc–D2EHPA system. *Hydrometallurgy* **2014,** *144–145*, 54-62.
84. Nemer, M. B.; Roberts, C. C.; Hughes, L. G.; Wyatt, N. B.; Brooks, C. F.; Rao, R., Drop mass transfer in a microfluidic chip compared to a centrifugal contactor. *American Institute of Chemical Engineers* **2014,** *60* (8), 3071-3078.
85. Baumgaertner, F.; Finsterwalder, L., On the Transfer Mechanism of Uranium(VI) and Plutonium(IV) Nitrate in the System Nitric Acid-Water/Tributylphosphate-Dodecane. *The Journal of Physical Chemistry* **1970,** *74* (1), 108-112.
86. Masson, M., Les options techniques de traitement et de recyclage. *Monographie CEA-DEN* 2008.
87. Rhee, M.; Burns, M. A., Drop mixing in a microchannel for lab-on-a-chip platforms. *Langmuir* **2008,** *24* (2), 590-601.
88. Harries, N.; Burns, J. R.; Barrow, D. A.; Ramshaw, C., A numerical model for segmented flow in a microreactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2003,** *46* (17), 3313-3322.
89. Sarrazin, F.; Loubière, K.; Prat, L.; Gourdon, C.; Bonometti, T.; Magnaudet, J., Experimental and numerical study of droplets hydrodynamics in microchannels. *AIChE Journal* **2006,** *52* (12), 4061-4070.
90. Salmon, J.-B.; Dubrocq, C.; Tabeling, P.; Charier, S.; Alcor, D.; Jullien, L., An Approach to Extract Rate Constants from Reaction-Diffusion Dynamics in a Microchannel. *Analytical Chemistry* **2005,** *77*, 3417-3424.
91. Hardt, S.; Hahn, T., Microfluidics with aqueous two-phase systems. *Lab on a chip* **2012,** *12* (3), 434-442.
92. Challa, P. K.; Peter, Q.; Wright, M. A.; Zhang, Y.; Saar, K. L.; Carozza, J. A.; Benesch, J. L. P.; Knowles, T. P. J., Real-Time Intrinsic Fluorescence Visualization and Sizing of Proteins and Protein Complexes in Microfluidic Devices. *Analytical Chemistry* **2018,** *90* (6), 3849-3855.
93. Gerhardt, R. F.; Peretzki, A. J.; Piendl, S. K.; Belder, D., Seamless Combination of High-Pressure Chip-HPLC and Droplet Microfluidics on an Integrated Microfluidic Glass Chip. *Analytical Chemistry* **2017,** *89* (23), 13030-13037.
94. Heiland, J. J.; Warias, R.; Lotter, C.; Mauritz, L.; Fuchs, P. J. W.; Ohla, S.; Zeitler, K.; Belder, D., On-chip integration of organic synthesis and HPLC/MS analysis for monitoring stereoselective transformations at the micro-scale. *Lab on a chip* **2017,** *17* (1), 76-81.
95. Rodríguez-Ruiz, I.; Lamadie, F.; Charton, S., Uranium(VI) On-Chip Microliter Concentration Measurements in a Highly Extended UV–Visible Absorbance Linearity Range. *Analytical Chemistry* **2018,** *90* (4), 2456-2460.
96. Fuchs, D.; Hidalgo, C. R.; Ramos Payán, M.; Petersen, N. J.; Jensen, H.; Kutter, J. P.; Pedersen-Bjergaard, S., Continuous electromembrane extraction coupled with mass spectrometry – Perspectives and challenges. *Analytica Chimica Acta* **2018,** *999*, 27-36.
97. F.H Kriel; Priest, C., Influence of Sample Volume and Solvent Evaporation on Absorbance Spectroscopy in a Microfluidic Pillar-Cuvette. *Analytical Sciences* **2016,** *32*.
98. Holzner, G.; Kriel, F. H.; Priest, C., Pillar Cuvettes: Capillary-Filled, Microliter Quartz Cuvettes with Microscale Path Lengths for Optical Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2015,** *87* (9), 4757-4764.
99. Reymond, H.; Rudolf von Rohr, P., Micro-view-cell for phase behaviour and in situ Raman analysis of heterogeneously catalysed CO_2 hydrogenation. *Rev Sci Instrum* **2017,** *88* (11), 114103.
100. Zhang, Z.; Gernert, U.; Gerhardt, R. F.; Höhn, E.-M.; Belder, D.; Kneipp, J., Catalysis by Metal Nanoparticles in a Plug-In Optofluidic Platform: Redox Reactions of p-Nitrobenzenethiol and p-Aminothiophenol. *ACS Catalysis* **2018,** *8* (3), 2443-2449.
101. Rehm, T. H.; Hofmann, C.; Reinhard, D.; Kost, H.-J.; Löb, P.; Besold, M.; Welzel, K.; Barten, J.; Didenko, A.; Sevenard, D. V.; Lix, B.; Hillson, A. R.; Riegel, S. D., Continuous-flow synthesis of fluorine-containing fine chemicals with integrated benchtop NMR analysis. *Reaction Chemistry & Engineering* **2017,** *2* (3), 315-323.
102. Talebi, M.; Cobry, K.; Sadir, S.; Stroh, A.; Dittmeyer, R.; Frohnapfel, B.; Woias, P., Experimental and Numerical Investigation of Flow Transfer in Rectangular Metal Microchannel. In *IMRET*, Karlsruhe, 2018.

103. Lubej, M.; Novak, U.; Liu, M.; Martelanc, M.; Franko, M.; Plazl, I., Microfluidic droplet-based liquid-liquid extraction: online model validation. *Lab on a chip* **2015,** *15* (10), 2233-2239.
104. Vansteene, A. Extraction liquide-liquide réactive en microsystèmes à écoulement segmenté. Thèse. Sorbonne Université, 2018.
105. Malengier, B.; Pushpavanam, S.; D'Haeyer, S., Optimizing performance of liquid-liquid extraction in stratified flow in micro-channels. *J. Micromech. Microeng.* **2011,** *21* (11), 13.
106. Fodor, P. S.; Alessandro, J. In *Improving Fuel Usage in Microchannel Based Fuel Cells*, 2011 COMSOL Conference, Boston, 2011.
107. Gong, L.; Li, Z.; Han, J., Numerical simulation of continuous extraction of highly concentrated Li+ from high Mg2+/Li+ ratio brines in an ion concentration polarization-based microfluidic system. *Separation and Purification Technology* **2019,** *217*, 174-182.
108. Burkle-Vitzthum, V.; Moulis, F.; Zhang, J.; Commenge, J.-M.; Schaer, E.; Marquaire, P.-M., Annular flow microreactor: An efficient tool for kinetic studies in gas phase at very short residence times. *Chemical Engineering Research and Design* **2015,** *94*, 611-623.
109. Salmon, J.-B.; Adjari, A., Transverse transport of solutes between co-flowing pressure-driven strams for microfluidic studies of diffusion-reaction processes. *Appl. Phys* **2007,** *101*.
110. Marx, G.; Gauglitz, R.; Friehmelt, V.; Feldner, K. H., Transport processes of actinides in aqueous and non-aqueous solutions. *Journal of the Less Common Metals* **1986,** *122*, 185-188.
111. Friehmelt, V.; He, A.; Yang, Z.; Marx, G., The diffusion coefficients and viscosities of the UO2(NO3)2·2TBP complex in organic solvents. *Inorganica Chimica Acta* **1986,** *111* (1), 89-93.
112. Knoch, W., Some Liquid Phase Diffusion Coefficients of Uranium and Plutonium. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1964,** *9* (1), 60-61.
113. NisancioǧĬū, K.; Newman, J., Diffusion in aqueous nitric acid solutions. *AIChE Journal* **1973,** *19* (4), 797-801.
114. Chaudry, M. A.; Ahmad, I., Nitric acid transport across TBP—Kerosene oil supported liquid membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1991,** *148* (1), 15-26.
115. Horner, D.; Mailen, J.; Thiel, S.; Scott, T.; Yates, R., Interphase Transfer Kinetics of Uranium Using the Drop Method, Lewis Cell, and Kenics Mixer. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1980,** *19* (1), 103-109.
116. Darekar, M.; Singh, K. K.; Mukhopadhyay, S.; Shenoy, K. T.; Ghosh, S. K., Solvent extraction in microbore tubes with UNPS–TBP in dodecane system. *Separation and Purification Technology* **2014,** *128*, 96-105.
117. Benay, G.; Wipff, G., Liquid–Liquid Extraction of Uranyl by TBP: The TBP and Ions Models and Related Interfacial Features Revisited by MD and PMF Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014,** *118* (11), 3133-3149.
118. Keiji, N., On The Mechanism of the Extraction of Uranyl Nitrate by TBP (Partition Study). *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1960,** *33* (3), 363-371.
119. Olander, D. R.; Benedict, M., The Mechanism of Extraction by Tributyl Phosphate - n-Hexane Solvents – Part II. Nitric Acid Extraction. *Nucl. Sci. Eng.* **1963,** *15*, 354.
120. Sen, N.; Darekar, M.; Singh, K. K.; Mukhopadhyay, S.; Shenoy, K. T.; Ghosh, S. K., Solvent Extraction and Stripping Studies in Microchannels with TBP Nitric Acid System. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2014,** *32* (3), 281-300.
121. Pandey, N. K.; Augustine, E.; Murali, R.; Desigan, N.; Kamachi Mudali, U.; Joshi, J. B., Kinetics of extraction of nitric acid into binary mixture of tri-n-butyl phosphate and normal paraffin hydrocarbon. *Chemical Engineering Research and Design* **2016,** *111*, 492-503.
122. Bajoria, S. L.; Rathod, V. K.; Pandey, N. K.; Mudali, U. K.; Natarajan, R., Equilibrium Study for the System Tri-n-butyl Phosphate, Normal Paraffin Hydrocarbon, and Nitric Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011,** *56* (6), 2856-2860.
123. Moszkowicz, P. Contribution à l'étude des transferts de masse interfaciaux : Extraction de l'uranium et du plutonium. Thèse. Paris VI, 1976.
124. Parti, M., Mass transfer bio numbers. *Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng.* **1994,** *98* (2-3), 109-122.
125. y junction chip, Document technique. dolomite®.
126. Healy, T. V.; McKay, H. A. C., The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP). Part 2.—The nature of the TBP phase. *Transactions of the Faraday Society* **1956,** *52* (0), 633-642.
127. Robert, H. W., Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics* **1996,** *59* (3), 427.
128. Alvarez-Pez, J. M.; Ballesteros, L.; Talavera, E.; Yguerabide, J., Fluorescein Excited-State Proton Exchange Reactions: Nanosecond Emission Kinetics and Correlation with Steady-State Fluorescence Intensity. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001,** *105* (26), 6320-6332.

129. Hlushak, S. P.; Simonin, J. P.; Caniffi, B.; Moisy, P.; Sorel, C.; Bernard, O., Description of partition equilibria for uranyl nitrate, nitric acid and water extracted by tributyl phosphate in dodecane. *Hydrometallurgy* **2011,** *109* (1), 97-105.
130. Farbu, L.; McKay, H. A. C.; Wain, A. G., *Transfer of metal nitrates between aqueous nitrate media and neutral organophosphorus extractants*. Society of Chemical Industry: United Kingdom, 1974.
131. Bekki, S.; Vignes-Adler, M.; Nakache, E.; Adler, P. M., Solutal Marangoni effect: I. Pure interfacial transfer. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990,** *140* (2), 492-506.
132. Karbalaei, A.; Kumar, R.; Cho, H. J., Thermocapillarity in Microfluidics—A Review. *Micromachines* **2016,** *7* (1), 13.
133. Kashid, M. N.; Gupta, A.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L., Numbering-up and mass transfer studies of liquid–liquid two-phase microstructured reactors. *Chemical Engineering Journal* **2010,** *158* (2), 233-240.
134. Bajoria, S.; Kisan Rathod, V.; Pandey, N. K.; Mudali, K.; Natarajan, R., *Equilibrium Study for the System Tri-n-butyl Phosphate, Normal Paraffin Hydrocarbon, and Nitric Acid*. 2011; Vol. 56, p 2856–2860.
135. Pathak, P. N.; Kanekar, A. S.; Prabhu, D. R.; Manchanda, V. K., Comparison of Hydrometallurgical Parameters ofN,N-Dialkylamides and of Tri-n-Butylphosphate. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2009,** *27* (5-6), 683-694.
136. Bronkhorst, Document technique. Série Mini CORI-FlOW™ ML120.
137. Marc, P., Incertitudes de mesure et tolérances. *Techniques de l'ingénieur Capteurs et méthodes de mesure* **1999,** *base documentaire : TIB419DUO* (ref. article : r285).
138. Eppendorf, Données techniques, Eppendorf Research plus.