



**HAL**  
open science

# Modélisation et simulation, outils d'accélération du design des microsystèmes d'extraction liquide-liquide

Clarisse Mariet

## ► To cite this version:

Clarisse Mariet. Modélisation et simulation, outils d'accélération du design des microsystèmes d'extraction liquide-liquide. IVeme Journée sur les Simulations Numériques en Chimie, Mar 2016, Orsay, France. cea-02442355

**HAL Id: cea-02442355**

**<https://cea.hal.science/cea-02442355>**

Submitted on 16 Jan 2020

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

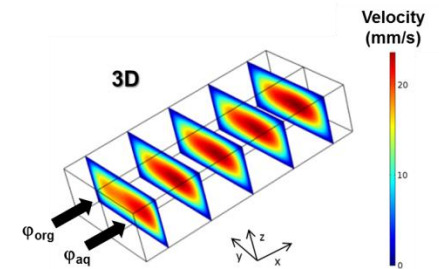
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

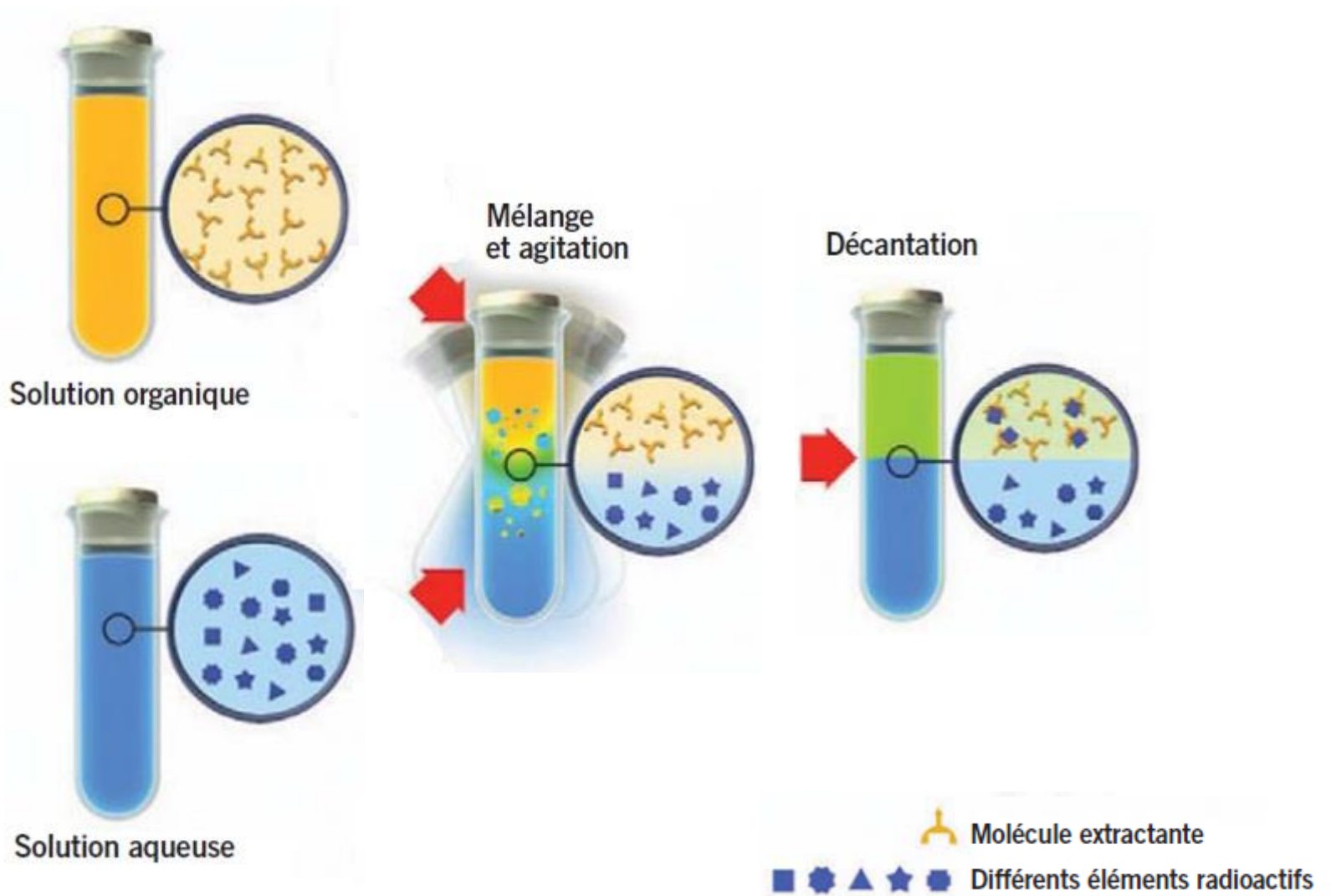
# MODÉLISATION ET SIMULATION, OUTILS D'ACCÉLÉRATION DU DESIGN DES MICROSYSTÈMES D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

| Clarisse Mariet



23 MARS 2016

# Rappel du principe de l'extraction liquide-liquide à l'échelle macroscopique



# Intérêt de l'échelle micrométrique pour l'extraction liquide-liquide ( $\mu$ -ELL) :

- Couplage direct avec le système de détection

- Extraction / désorption simultanées sur une même puce [1,2]

[1] Tokeshi, Kitamori, *Progress in Nuclear Energy*, 2005, 47, 434-438

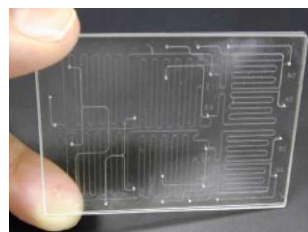
[2] Hellé, Mariet, Cote, *Talanta*, 2015, 139, 123-131



- Automatisation et parallélisation

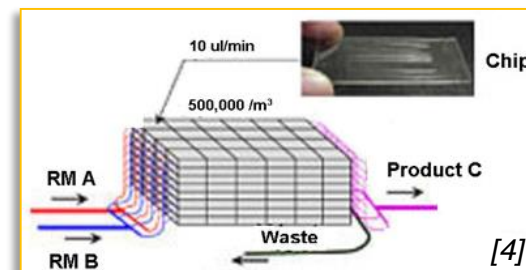
[3] Tokeshi, Kitamori, Tokyo COE-INES International Symposium, 2005

[4] Ralston, ISEC Conference, 2011



[3]

structuration 3D



[4]

Manipuler des fluides à une échelle micrométrique

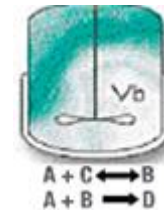
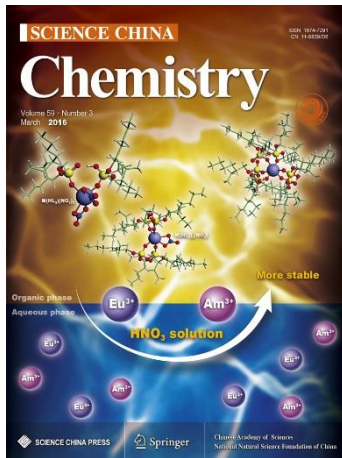
↘ dimension caractéristique de l'ordre de **100  $\mu$ m** [5]

[5] Whitesides, *Nature*, 2006, 442, 368-373

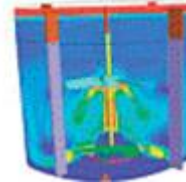
Hydrodynamique  
classique

**VALIDE**

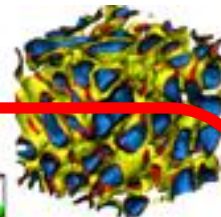
Echelle de longueur



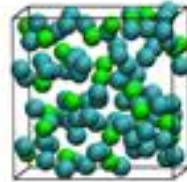
Cinétique  
Design du réacteur



Mélange  
Hydrodynamique  
Transfert de masse



Modèle  
continu



Méthodes à  
« Gros-Grains »

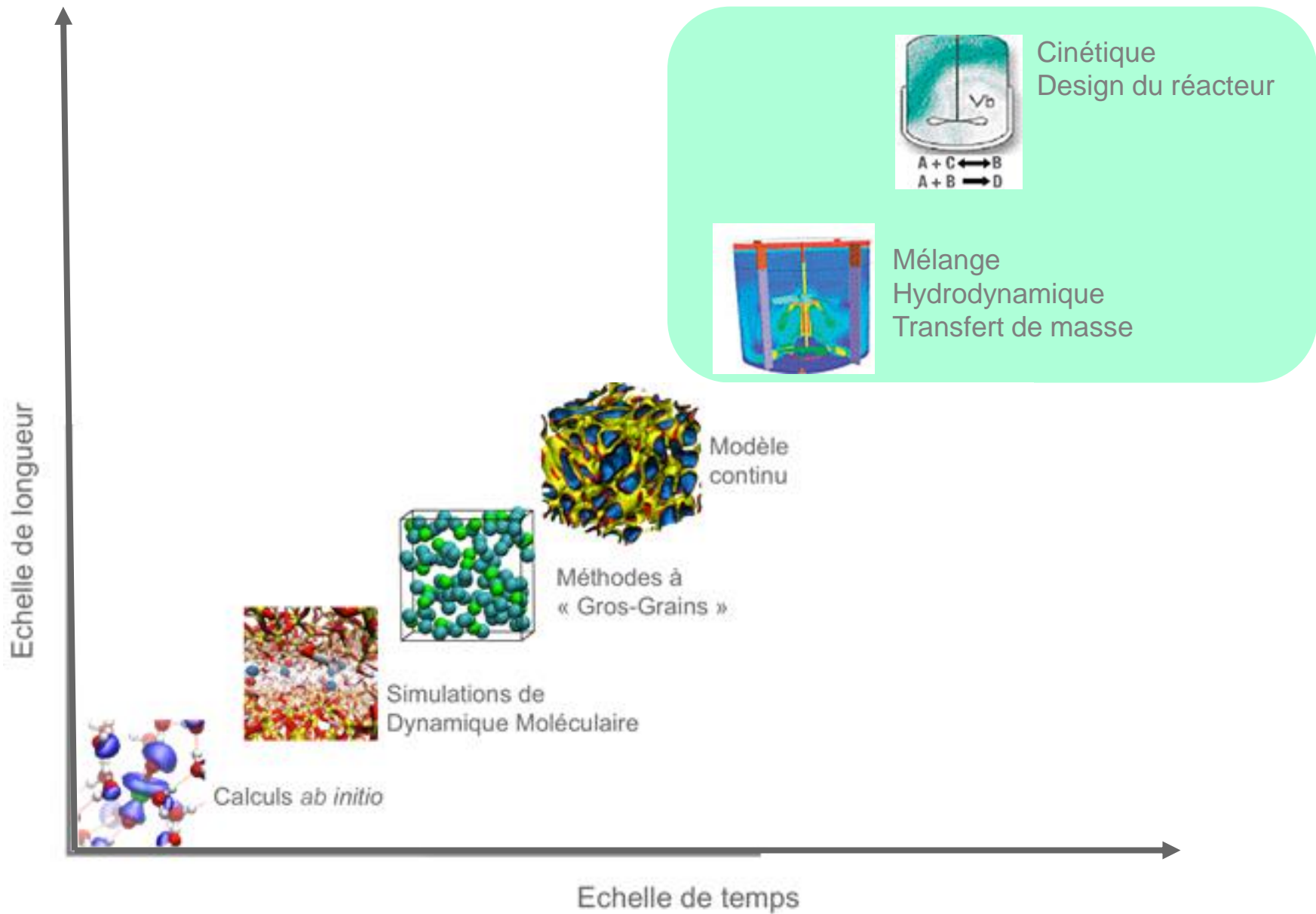


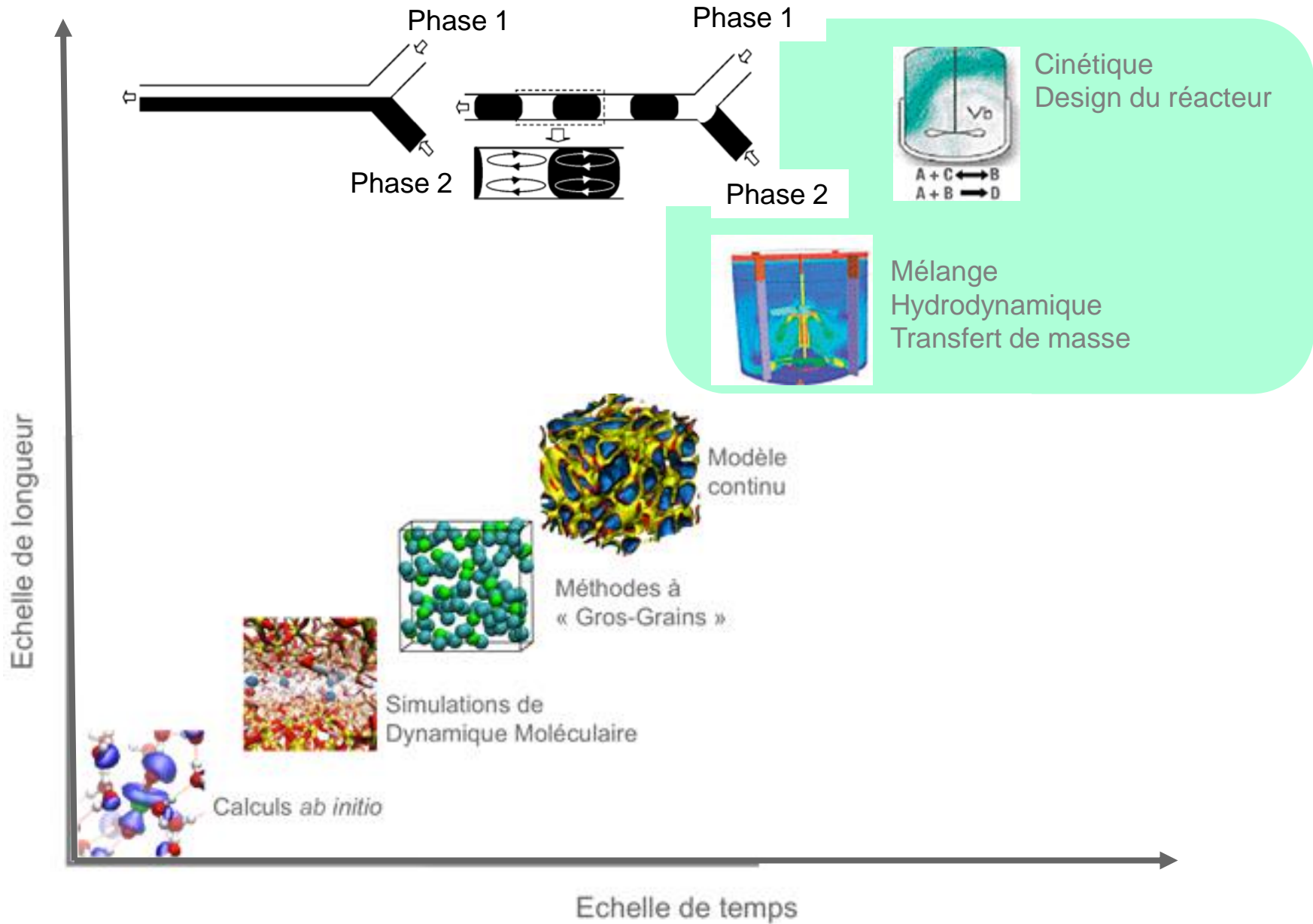
Simulations de  
Dynamique Moléculaire



Calculs *ab initio*

Echelle de temps





# Microsystèmes d'extraction par solvant de la littérature

**Y, Eu, La / PC-88A dans le toluène [4]**

Inlet (organic phase)  
Inlet (aqueous phase)  
Outlet

Depth,  $d$ :  $92\ \mu\text{m}$   
Width (upper surface),  $w_1$ :  $434\ \mu\text{m}$   
(bottom),  $w_2$ :  $300\ \mu\text{m}$   
Length,  $l$ :  $23\ \text{mm}$

[6] Kubota et al., *Solv Ext Res Dev*, 2003, 10, 93-102

**Y, Zn / PC-88A dans l'heptane [5]**

Wall length  
Partition-wall

[7] Maruyama et al., *Analyst*, 2004, 129, 1008-1013

**Am / CMPO dans le dodécane [6]**

Shallow microchannel  
 $8\ \mu\text{m}$  depth  
 $100\ \mu\text{m}$  width

Deep microchannel  
 $50\ \mu\text{m}$  depth  
 $130\ \mu\text{m}$  width

[8] Ban et al., *J Nucl Sci Tech*, 2011, 48, 1313-1318

➔ Le design du microsystème est spécifique à un système chimique donné

- Le microsystème doit résister aux acides et aux solvants ➔

**VERRE**

Développement par l'approche classique



- Nécessite un nombre élevé de prototypes
- Processus essai/erreur long et coûteux





limiter le nombre de prototypes

Approche rationnelle<sup>[7]</sup> = Prévoir le design

- Comparaison de 2 systèmes chimiques dans 1 même microsysteme

### U(VI) / Aliquat® 336

Formation de paires d'ions

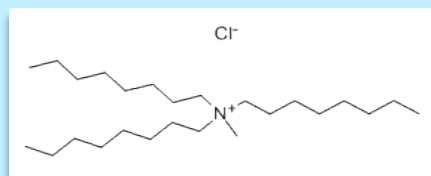
Cinétique rapide <sup>[8]</sup>

Phase aqueuse :

[U(VI)] =  $10^{-5}$  M  
[HCl] = 5 M

Phase organique :

[Aliquat® 336] =  $10^{-2}$  M dans  
*n*-dodécane/ 1-décanol 1% (v/v)



$R_{U, \text{batch, optimal}} = (85,2 \pm 1,2) \% \text{ pour } V_{\text{aq}} = V_{\text{org}}$

Rapport des viscosités  
 $\mu_{\text{org}} / \mu_{\text{aq}} \approx 1,2$

### Eu(III) / DMDBTDMA

Extraction neutre

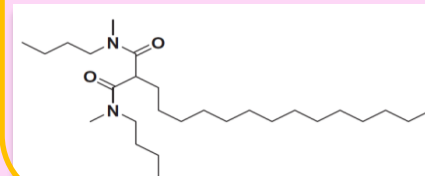
Cinétique lente <sup>[9]</sup>

Phase aqueuse :

[Eu(III)] =  $10^{-2}$  M  
[HNO<sub>3</sub>] = 4 M

Phase organique :

[DMDBTDMA] = 1 M  
*n*-dodécane



$R_{Eu, \text{batch, optimal}} = (90,1 \pm 0,3) \% \text{ pour } V_{\text{aq}} = V_{\text{org}}$

Rapport des viscosités  
 $\mu_{\text{org}} / \mu_{\text{aq}} \approx 14$

[7] Hellé, Mariet, Cote, Proc. Chem., 2012, 7, 679-684

[8] Coleman et al., AIME Annual Meeting, 1979, New Orleans, LA, USA

[9] Weigl et al., Solv. Ext. Ion Exch., 2001, 19, 215-229

# Microsystèmes IMT en verre

longueurs L = 8 cm ; 12 cm ; 20 cm

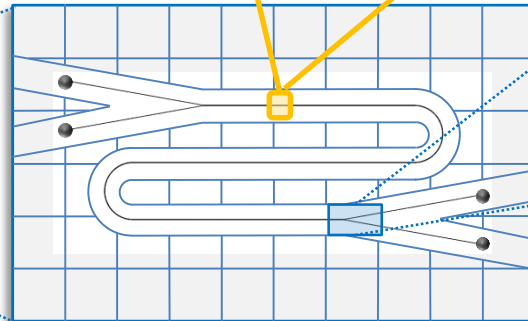
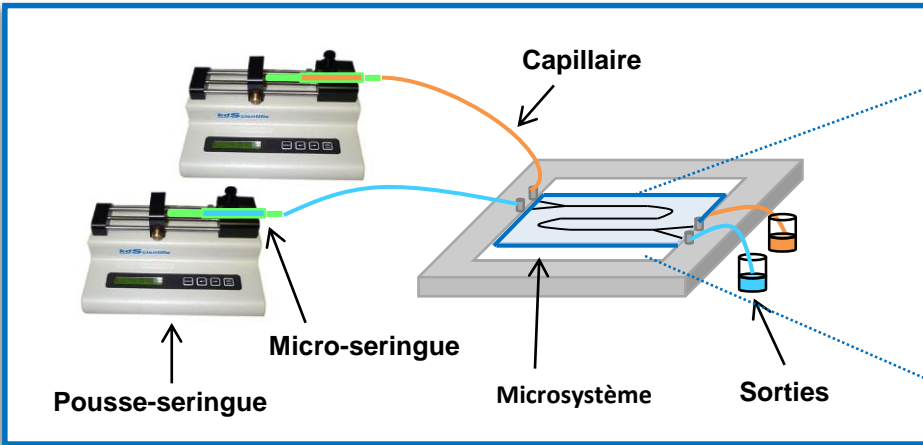
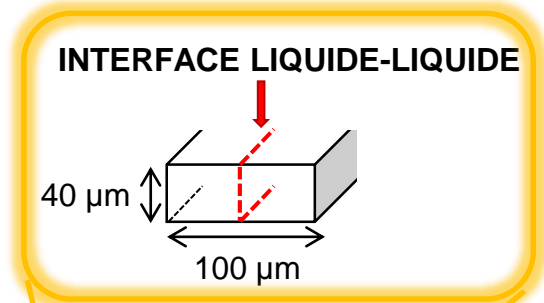
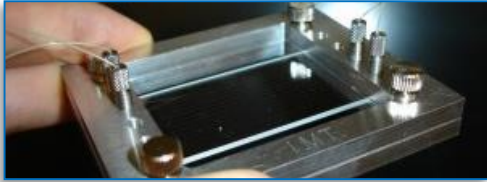
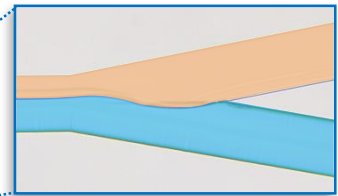


Schéma du microsystème



Photographie microscope

Phase organique

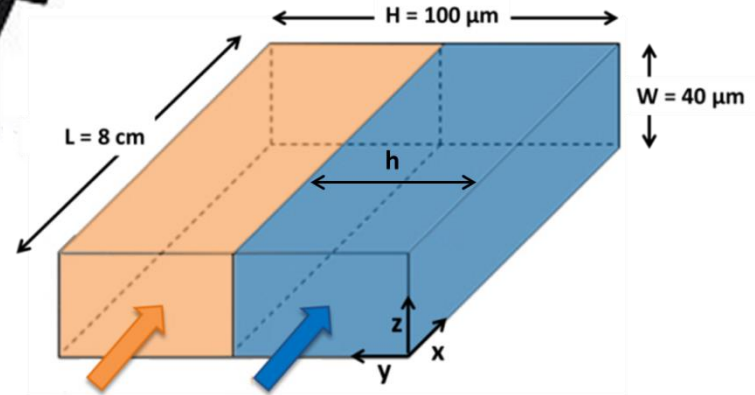
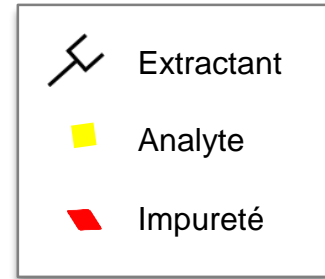
Phase aqueuse



- 1) *Ecoulements parallèles*
- 2) *Interface centrée*

$$\text{Surface spécifique } A' = A/V = 10 \text{ mm}^{-1}$$

# Principe de l'extraction liquide-liquide en microsystème à flux parallèles



Expression du temps de contact

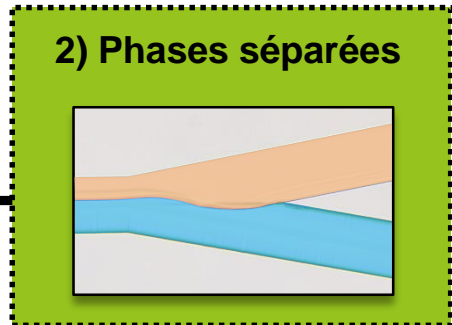
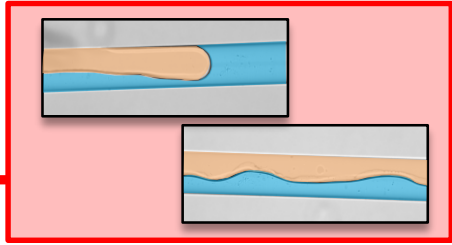
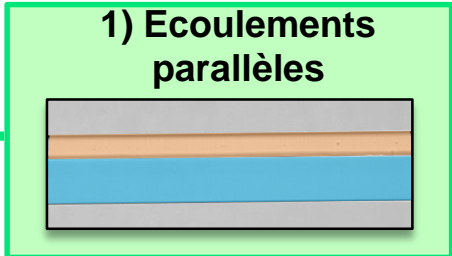
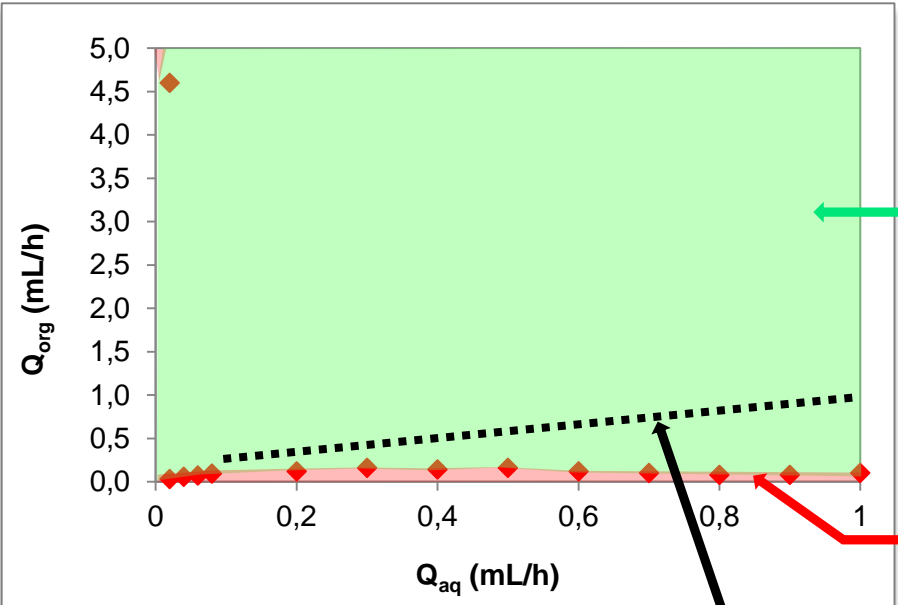
$$t_{aq} = \frac{h W L}{Q_{aq}}$$

Expression du rendement d'extraction

$$R_M = \frac{Q_{org} [M]_o}{Q_{org} [M]_{org} + Q_{aq} [M]_{aq}} * 100$$

**Objectif 1:** déterminer les conditions de débits pour obtenir des **écoulements laminaires parallèles** et des **phases séparées** en sortie du microsystème

### Systeme U(VI) / Aliquat® 336

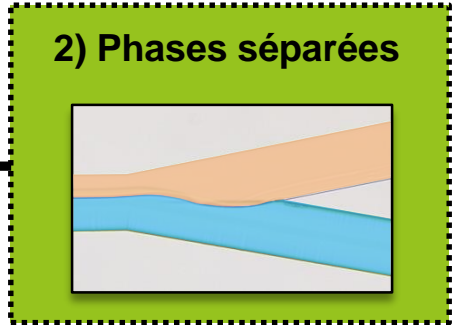
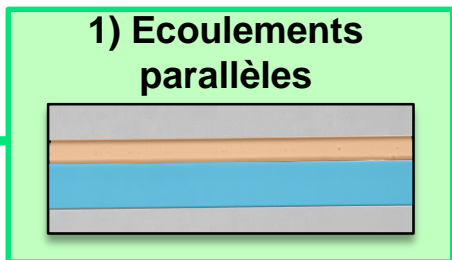
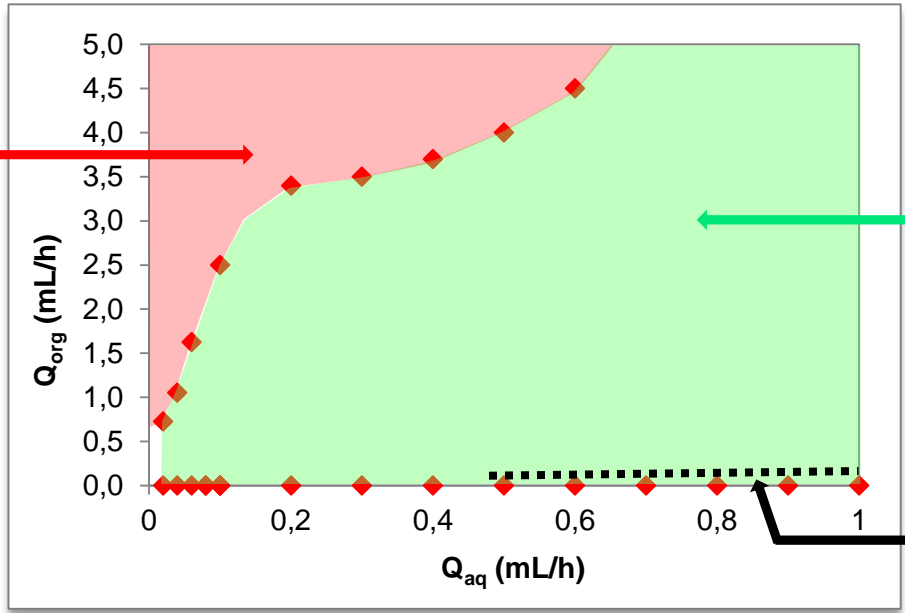
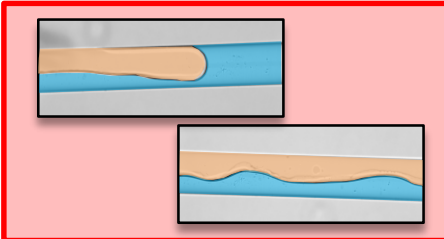


**Domaine d'utilisation:**

$$0,1 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$$
$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} = 1,2$$

**Objectif 1:** déterminer les conditions de débits pour obtenir des **écoulements laminaires parallèles** et des **phases séparées** en sortie du microsystème

### Système Eu(III) / DMDBTDMA



**Domaine d'utilisation:**

$0,5 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,4 \text{ mL.h}^{-1}$

$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} = 14$$

### Système U(VI) / Aliquat® 336

$$\frac{Q_{\text{aq}}}{Q_{\text{org}}} \approx \frac{\mu_{\text{org}}}{\mu_{\text{aq}}} = 1,2$$

### Système Eu(III) / DMDBTDMA

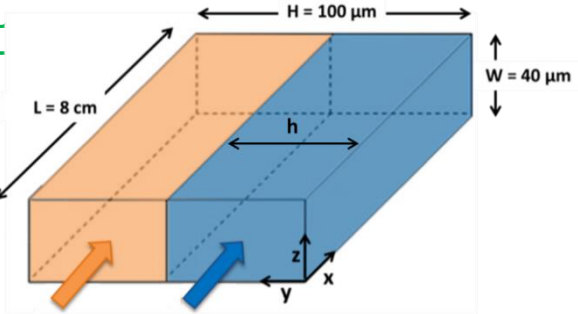
$$\frac{Q_{\text{aq}}}{Q_{\text{org}}} \approx \frac{\mu_{\text{org}}}{\mu_{\text{aq}}} = 14$$

Les viscosités des phases (donc les compositions) imposent les conditions de débits pour obtenir des **écoulements laminaires parallèles** et des **phases séparées** en sortie du microsystème

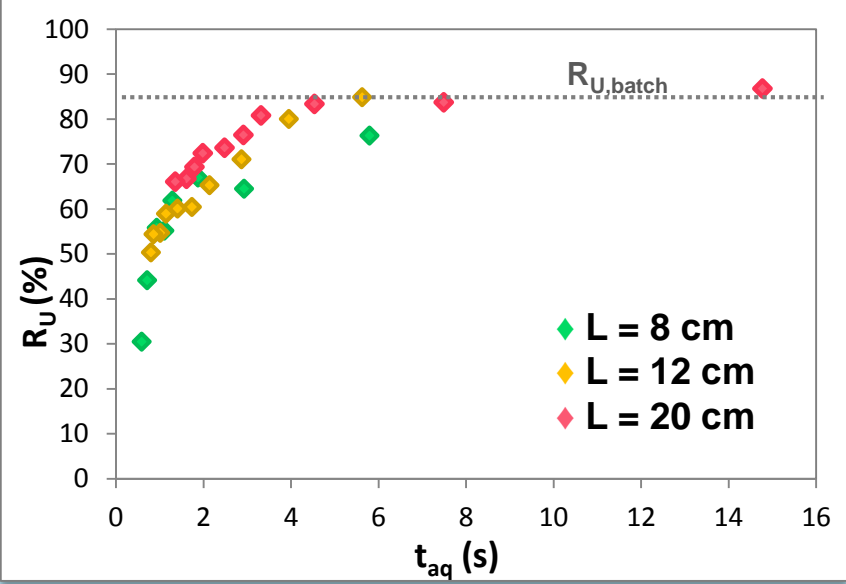
→  $\frac{Q_{\text{aq}}}{Q_{\text{org}}} \approx \frac{\mu_{\text{org}}}{\mu_{\text{aq}}}$  [10]

Objectif 2: Obtenir le meilleur rendement d'extraction

$$t_{aq} = \frac{h W L}{Q_{aq}}$$



### Système U(VI) / Aliquat® 336



$0,1 \text{ mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,0 \text{ mL.h}^{-1}$  avec  $Q_{aq} / Q_{org} \approx 1,2$

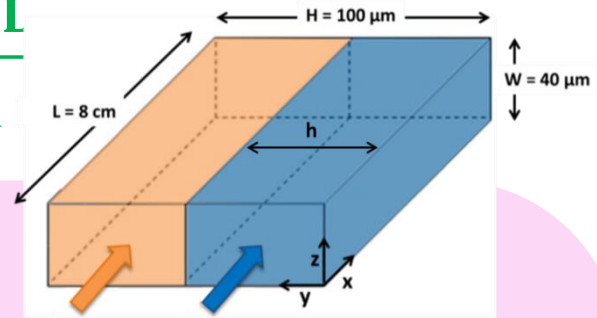
$$R_{U,12cm} \rightarrow R_{U,batch}$$

=  $(86,8 \pm 0,7) \%$  en 6 s

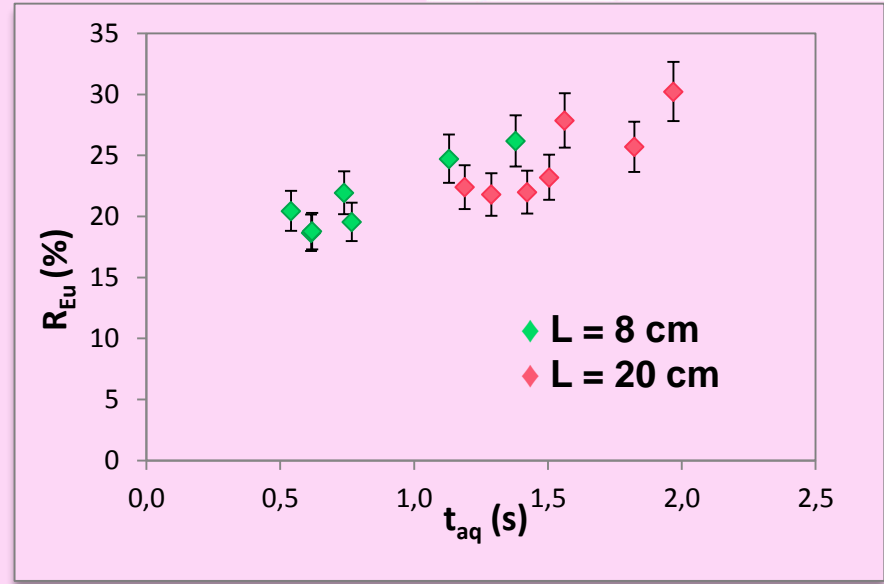
$$V_{aq} / V_{org} \approx 1$$

Objectif 2: Obtenir le meilleur rendement d'extraction

$$t_{aq} = \frac{h W L}{Q_{aq}}$$



## Système Eu(III) / DMDBTDMA



$0,5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1,4 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  avec  $Q_{aq} / Q_{org} \approx 14$

**$R_{Eu} = (30,2 \pm 0,9) \% \text{ en } 2 \text{ s} < R_{Eu, \text{batch}} \approx 90 \%$**

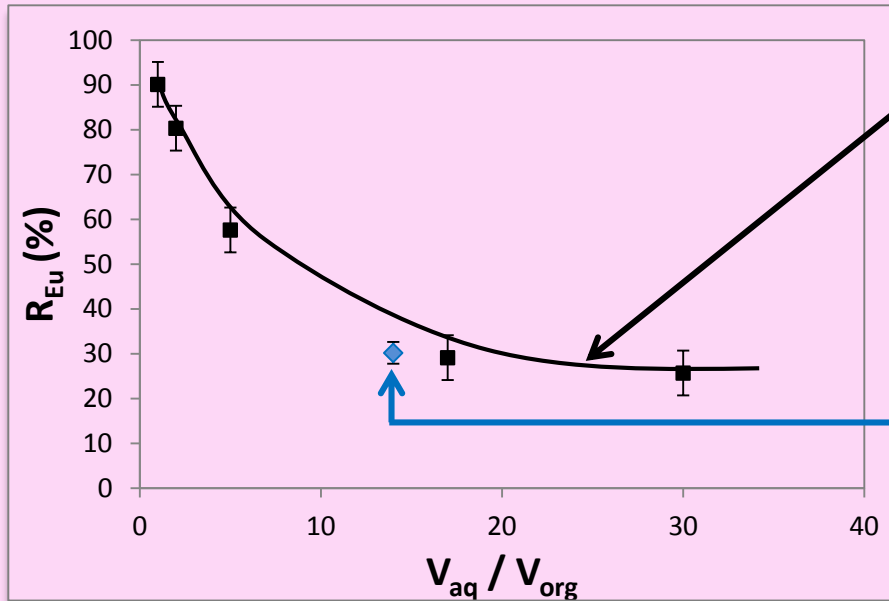
**$V_{aq} / V_{org} \approx 14 \neq V_{aq} / V_{org} (\text{batch}) \approx 1$**



## Objectif 2: Obtenir le meilleur rendement d'extraction

$$t_{\text{aq}} = \frac{h W L}{Q_{\text{aq}}}$$

### Systeme Eu(III) / DMDBTDMA



résultats en batch

pour le même  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 14$

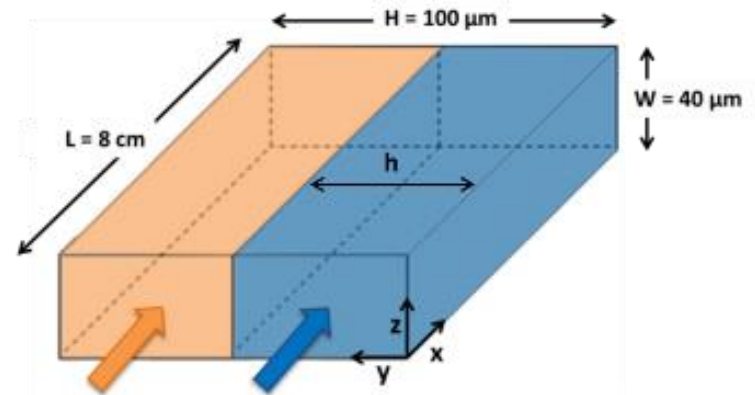
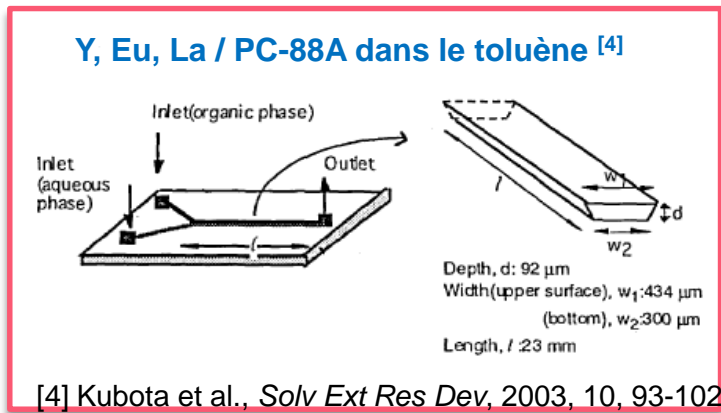
$R_{\text{Eu}, 20\text{cm}} = 30,2 \pm 0,9 \% \text{ en } 2 \text{ s} \approx R_{\text{Eu}, \text{batch}}$

résultat en microsysteme

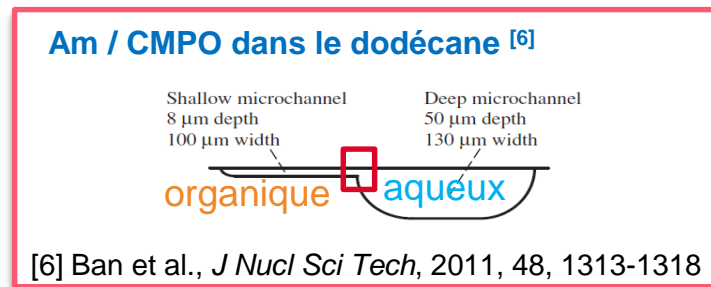
il faut rééquilibrer  $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}}$  pour augmenter le rendement

➔ Les rendements en microsysteme sont équivalents aux rendements en batch à l'équilibre

- si  $\mu_{org} / \mu_{aq} \approx 1$  et système rapide microcanal à section symétrique est adapté,  $L \approx 12$  cm



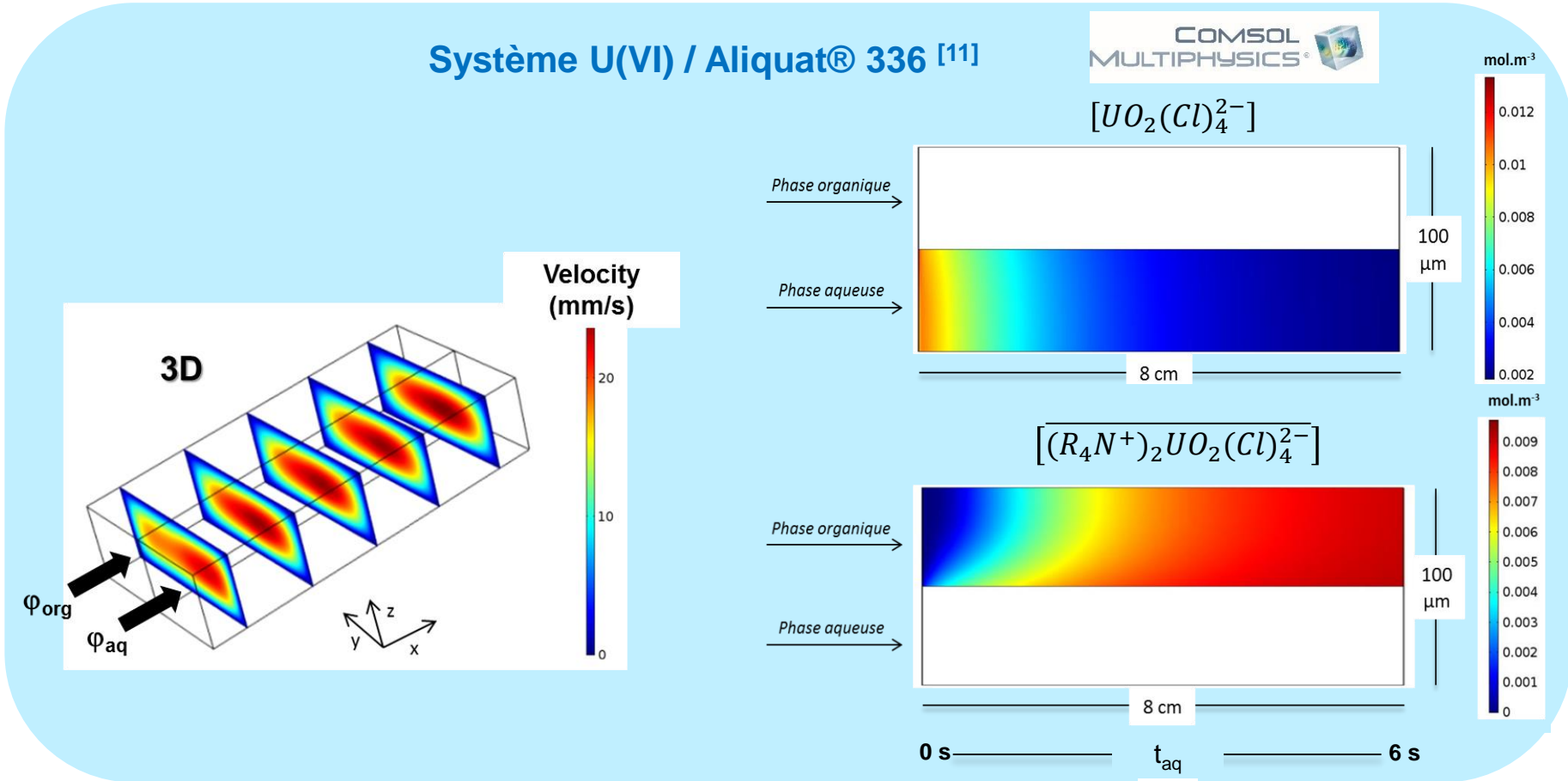
- si  $\mu_{org} / \mu_{aq}$  trop différent de 1 et cinétique plus lente rééquilibrer les débits des phases (phase aqueuse trop rapide) en modifiant la section du microcanal et allonger la longueur  $L$  du canal pour que l'extraction ait lieu (20 cm)



➔ Adapter le design du microcanal [11]

**Objectif 3:** Prévoir la longueur du microcanal nécessaire à l'obtention du meilleur rendement.

➔ Modélisation numérique, couplage multi-physique de l'hydrodynamique et du transfert de masse



[11] Hellé G., Roberston S., Cavadias S., Mariet C., Cote G, *Microfluidics and nanofluidics* 19(5) 1245-1257, 2015

**Objectif 3:** Prévoir la longueur du microcanal nécessaire à l'obtention du meilleur rendement.

**Système U(VI) / Aliquat® 336 [11]**

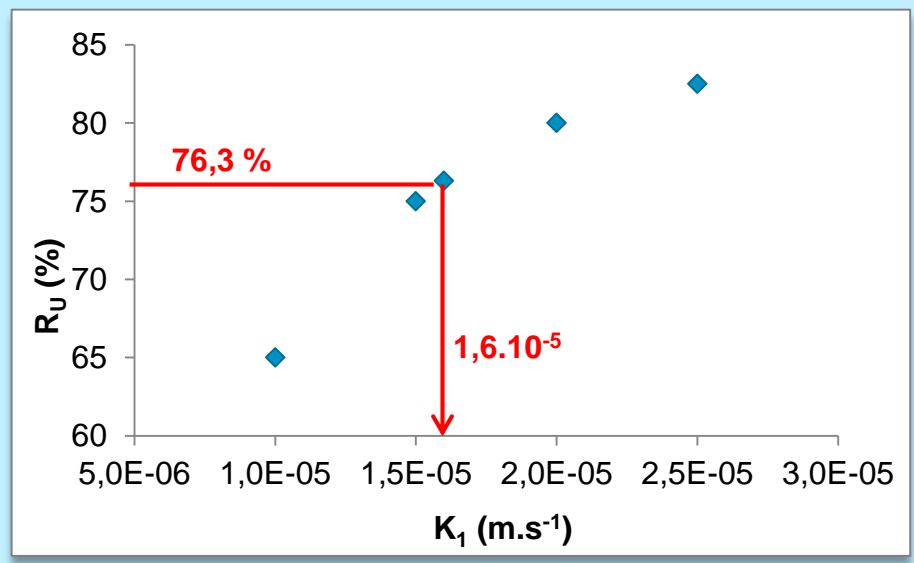
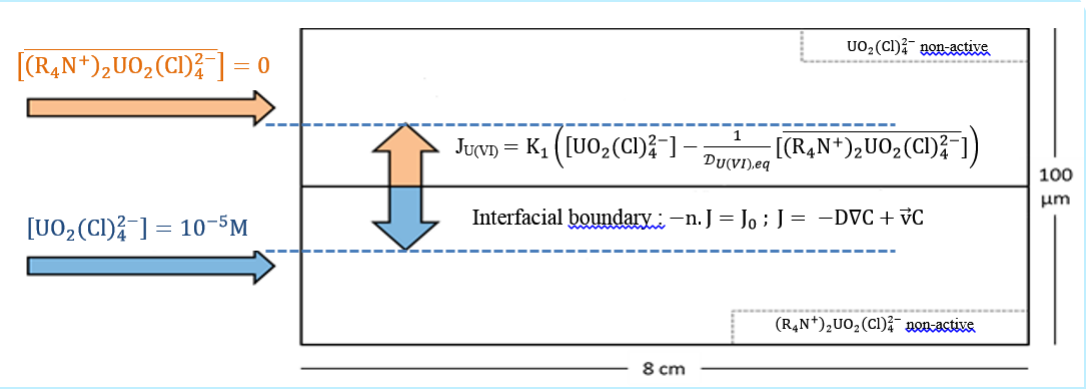
**Estimation d'un coefficient de transfert global  $K_1$**

pour  $L = 8 \text{ cm}$

$$R_{U, 8\text{cm}} = (76,3 \pm 6, 4)\%$$



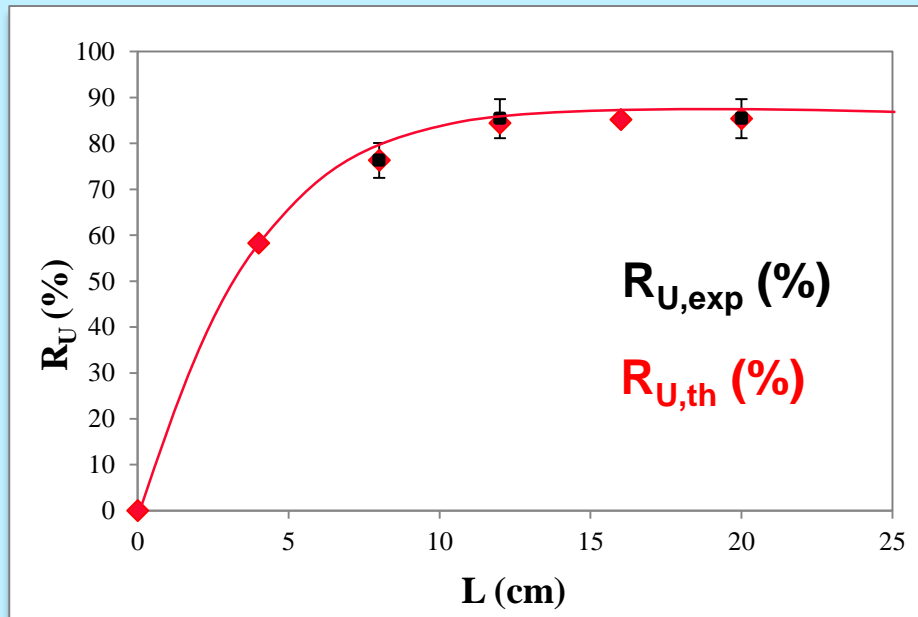
$$K_1 = (1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$



[11] Hellé G., Roberston S., Cavadias S., Mariet C., Cote G. *Microfluidics and nanofluidics* 19(5) 1245-1257, 2015

**Objectif 3:** Prévoir la longueur du microcanal nécessaire à l'obtention du meilleur rendement.

### Système U(VI) / Aliquat® 336 [11]

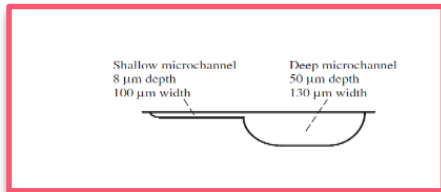
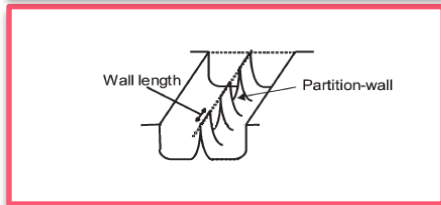
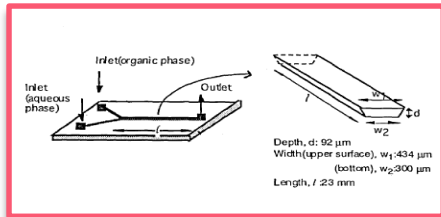


- **Modèle validé**
- **$L_{optimale} = 12$  cm**

Données d'entrée: viscosités, concentrations, coefficient de distribution, coefficients de diffusion, données cinétiques (coefficient de transfert global)

[11] Hellé G., Roberston S., Cavadias S., Mariet C., Cote G., *Microfluidics and nanofluidics* 19(5) 1245-1257, 2015

## Conclusion



Le design du microsystème est spécifique à un système chimique donné

Prévoir le design d'un microsystème nécessite de connaître:

- la composition des phases
- les données thermodynamiques, cinétiques, coefficients de diffusion



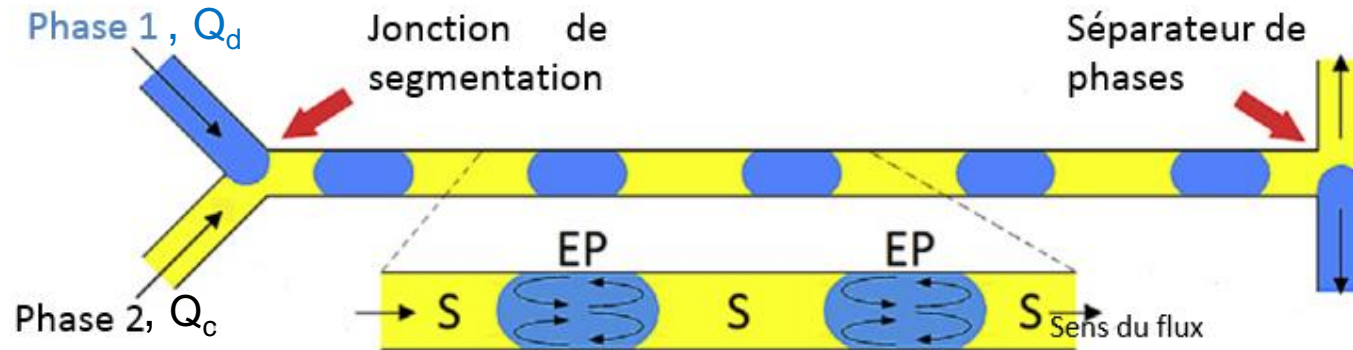
Pour réaliser le criblage d'une famille d'extractants, avec un microsystème adapté, on peut déterminer des:

- constantes thermodynamiques
- constantes cinétiques

Des questions en suspens,

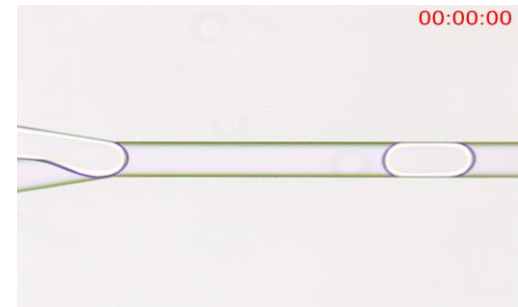
- Modélisation du passage en écoulement laminaire
- Prévoir la meilleure section asymétrique (compromis écoulement/distance de diffusion)
- Rapport d'aspect et puissance de calcul (L en cm et W en  $\mu\text{m}$ )

## Et la microfluidique de gouttes ?



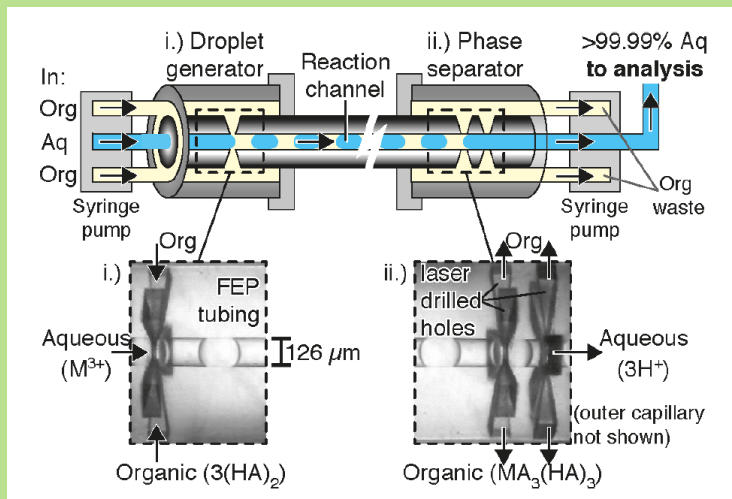
d: Phase dispersée ■

c: Phase continue ■



### Intérêt:

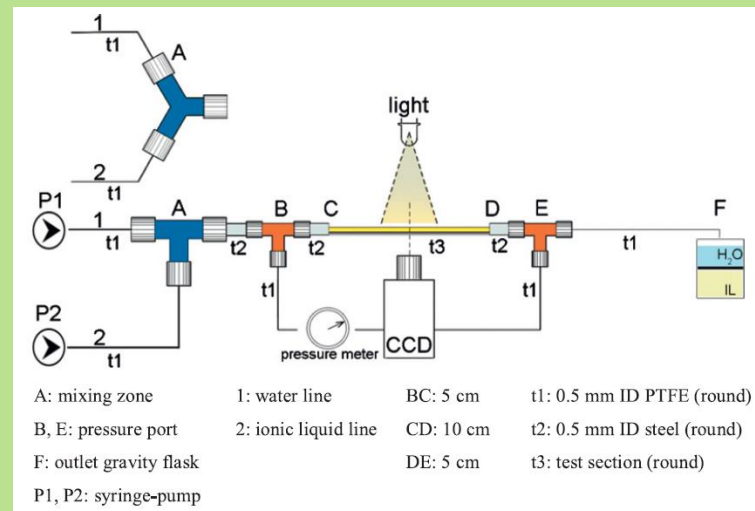
- augmentation de l'aire interfaciale spécifique
- taille des gouttes calibrées (volumes discrets nano à femto litres)
- mélange au sein de la goutte



Desextraction des lanthanides dans  $[HDEHP]=1M$  dans le n-dodécane par  $[DTPA]=0,05 M$ ,  $pH = 3,55$

### Jonction flux focalisé

[12] Nichols et al. *J Am Chem Soc.*, 2011, 133(39):15721-15729.



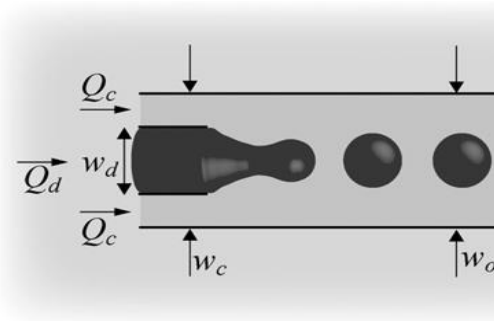
Extraction de U(VI) en milieu  $[HNO_3]=3M$  par TBP dans un liquide ionique

### Jonction en T

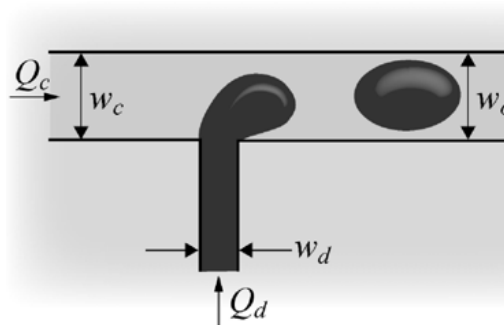
[13] Tsaoulidis et al. *Inter J Multiphase Flow*, 2013, 54, 1–10.



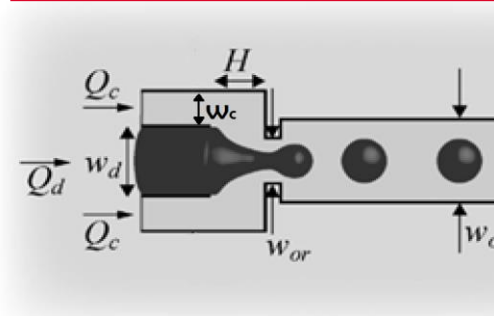
## Jonction co-flow



## Jonction en T



## Jonction flux focalisé



Quelle est la géométrie la plus efficace au transfert de masse en écoulements segmentés ?

Méthode: déterminer comment varie la taille de goutte et la fréquence de formation des gouttes ?

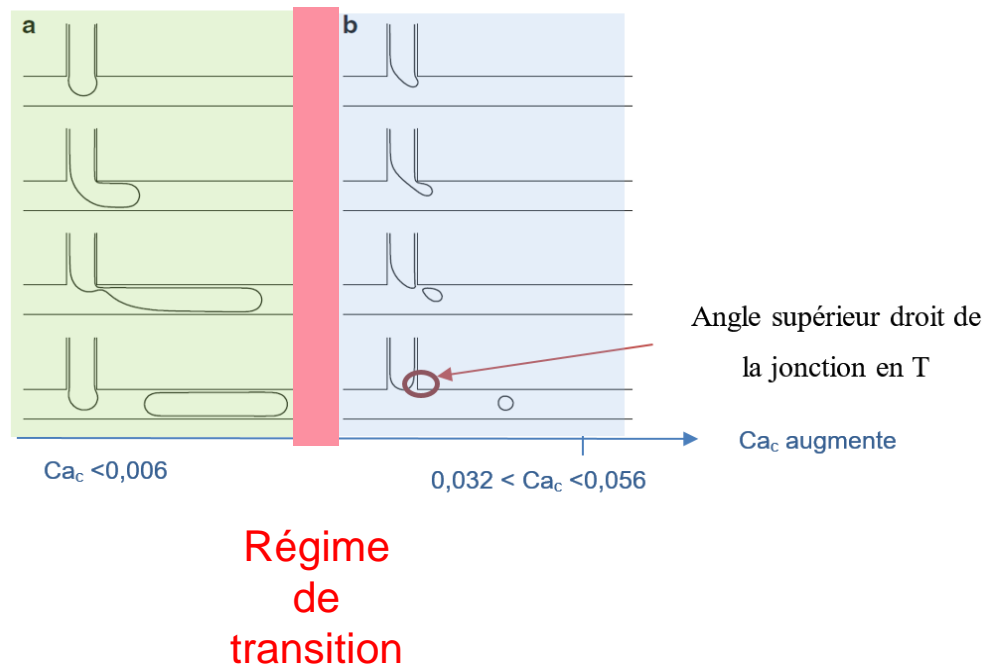
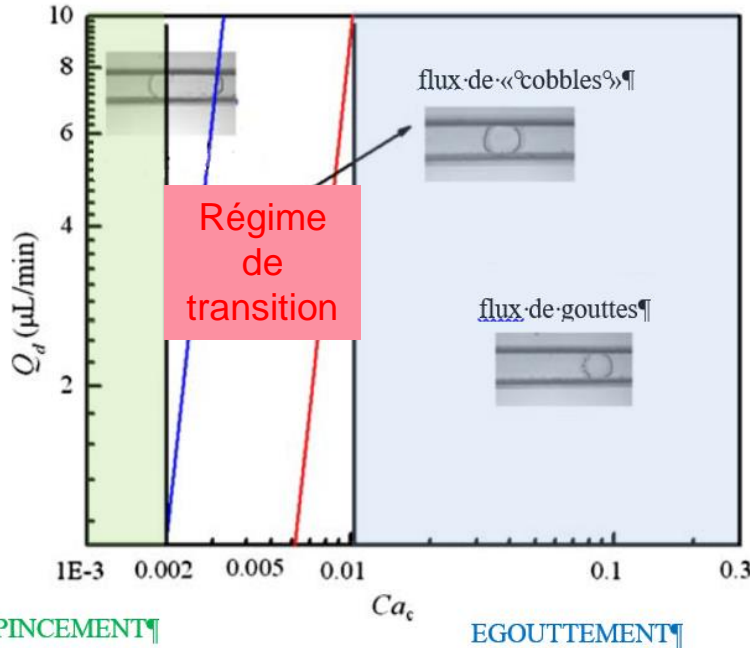
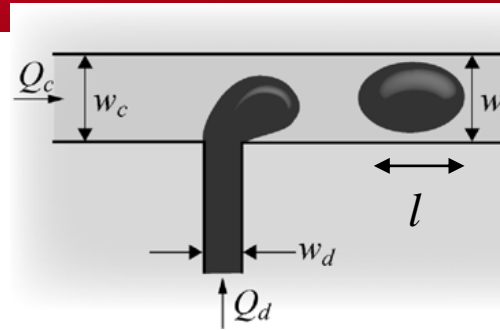
en fonction :

- des débits des phases ( $Q_c, Q_d$ )
- des propriétés physico-chimiques,
- des dimensions et de la géométrie du microcanal.

- Comparaison de 2 systèmes chimiques dans 1 même microsystème

# Exemple de la jonction en T:

## 1) Étude des écoulements

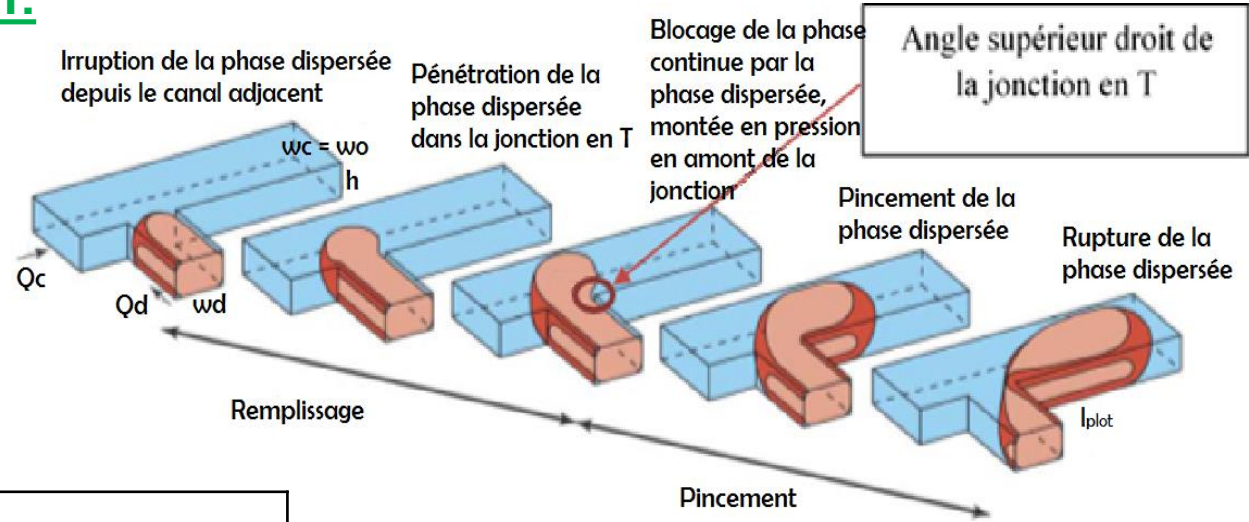


Selon le régime d'écoulement, la taille de goutte change, la fréquence de formation change.

$$Ca = \frac{\text{Forces de viscosité}}{\text{Forces de tension interfaciale}} = \frac{\eta U}{\sigma}$$

# Exemple de la jonction en T:

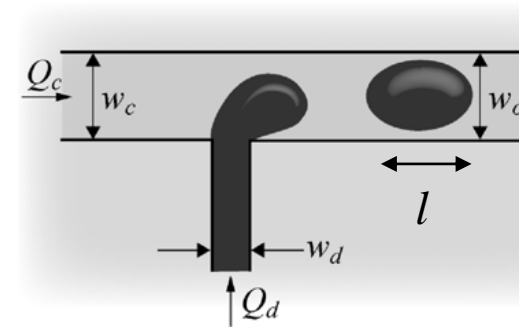
## 1) Étude des écoulements



Pincement  
 $Ca_c < 0,002$

Longueur de plot	pour $w_d \geq \frac{w_c}{2} \frac{l_{plot}}{w_c} = 1 + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$ $\frac{l_{plot}}{w_c} = \varepsilon + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$ [14]
Volume du plot	$V = V_{remplissage} + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} h w_c^2$ [15] $10^{-12}$ à $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$
Fréquence de plots	$f = \frac{1}{\frac{V_{remplissage}}{Q_d} + \frac{\alpha}{Q_c} h w_c^2}$ [15] $37$ à $365 \text{ Hz}$

Ordres de grandeur calculés avec  $w_c = w_o = 100 \mu\text{m}$ ,  $w_d = 50 \mu\text{m}$ ,  $h = 50 \mu\text{m}$ , et  $x = 0$



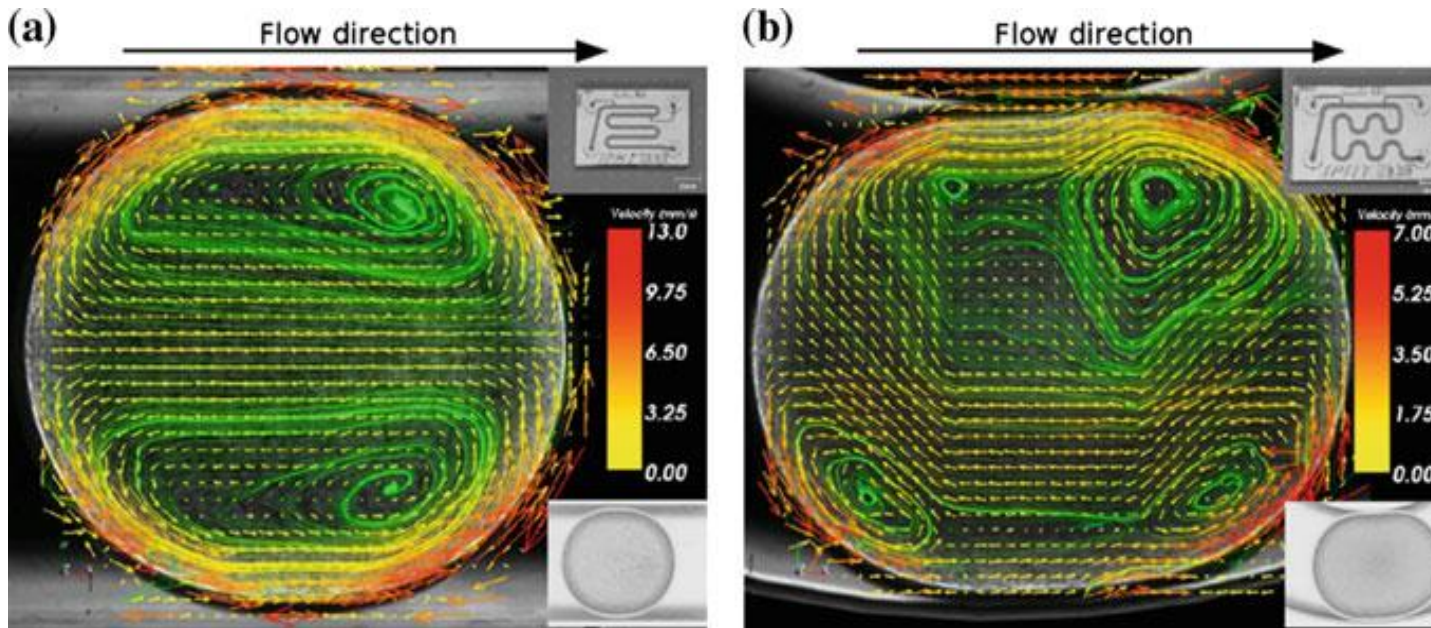
[14] Garstecki, Fuerstman, Stone, Whitesides, *Lab Chip*, 2006, 3, 437-446.

[15] Van Steijn, Kleijna, Kreutzer, *Lab Chip*, 2010, 10, 2513-2518.

	<b>Pincement</b> $Ca_c < 0,002$	<b>Transitoire</b> $0,002 < Ca_c < 0,01$	<b>Egouttement</b> $(0,01 < Ca_c < 0,1)$
<b>Longueur de plot</b>	pour $w_d \geq \frac{w_c}{2}$ {Garstecki, 2006 #101}: $\frac{l_{plot}}{w_c} = 1 + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$ {Xu, 2008 #83} $\frac{l_{plot}}{w_c} = \varepsilon + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$ Liu et Zhang {Liu, 2011 #125} $\frac{l_{plot}}{w_c} = (\varepsilon + \tilde{\alpha} \frac{Q_d}{Q_c}) Ca_c^{\tilde{m}}$	Tan et al {Tan, 2008 #102} et Xu et al. <sup>11</sup> $\frac{l_{plot}}{w_c} = \tilde{\alpha} \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^i Ca_c^{\tilde{m}}$ Xu et al {Xu, 2008 #83} ont testé la relation suivante : $\frac{l_{plot}}{w_c} = 0,75 \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^{\frac{1}{3}} Ca_c^{\frac{1}{5}}$	Xu et al {Xu, 2008 #83} $\frac{d}{d_i} \approx \frac{1}{Ca'_c} = \frac{1}{Ca_c} * \frac{hw_c - 0,785d^2}{hw_c}$
<b>Volume du plot</b>	{van Steijn, 2010 #81} $V = V_{remplissage} + \alpha \frac{Q_d}{Q_c} hw_c^2$	{Steegmans, 2009 #126} {Xu, 2008 #83} assimilant les plots à des ellipses plates $V = \frac{0,75\pi}{4} h^{6/5} w_c^{6/5} w_d \left(\frac{\eta_c}{\sigma}\right)^{-1/5} Q_d^{1/3} Q_c^{-8/15}$	{Xu, 2008 #83} $V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$ $= \frac{4}{3} \pi (hw_c Ca_c \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{0,785d_i^2}{hw_c Ca_c^2}}}{4 * 0,785d_i})^3$ {Liu, 2011 #125} $V = V_{crit,ref} Ca_c^m + t_{pincement,ref} Ca_c^n Q_d$
<b>Fréquence de plots</b>	{van Steijn, 2010 #81} $f = \frac{1}{\frac{V_{remplissage}}{Q_d} + \frac{\alpha}{Q_c} hw_c^2}$	{Steegmans, 2009 #126} {Xu, 2008 #83} $f = \frac{4 \left(\frac{\eta_c}{\sigma}\right)^{1/5} Q_d^{2/3} Q_c^{8/15}}{0,75\pi h^{6/5} w_c^{6/5} w_d}$	{Xu, 2008 #83} $f = Q_d * \frac{3}{4\pi} * \left(\frac{4 * 0,785d_i}{hw_c Ca_c (-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{0,785d_i^2}{hw_c Ca_c^2}})}\right)^3$ {Liu, 2011 #125} $f = \frac{1}{\frac{V_{crit,ref} Ca_c^m}{Q_d} + t_{pincement,ref} Ca_c^n}$

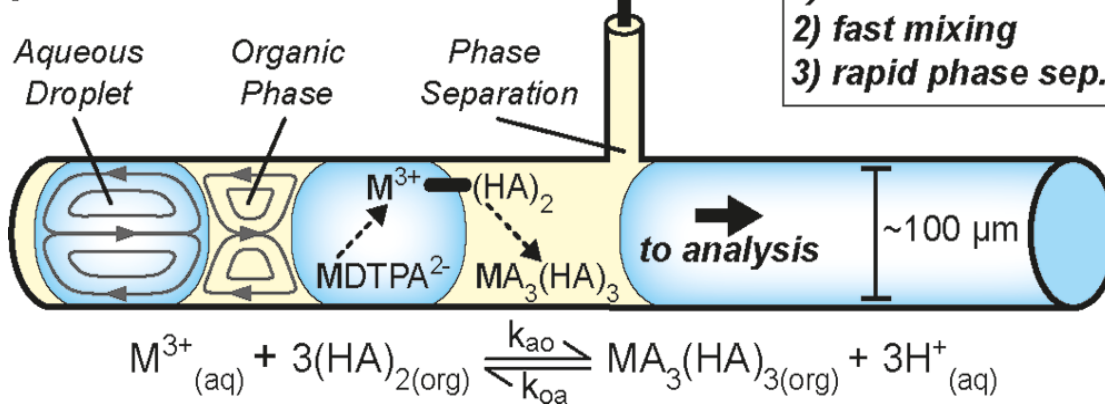
## Exemple de la jonction en T:

## 2) Étude de la circulation interne



[16]

### μFluidic Extraction Kinetics



[12]

[12] Nichols et al. *J Am Chem Soc.*, 2011, 133(39):15721-15729.

[16] Tsaoulidis, Doctoral Thesis accepted by University College London, UK, 2015

## Écoulements en gouttes

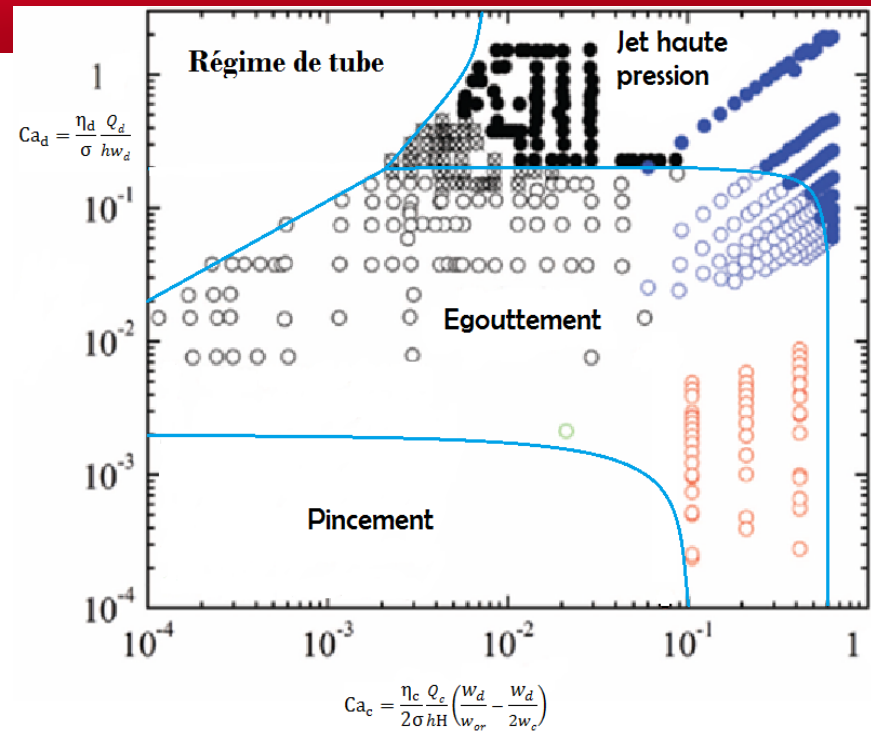
Schéma de distribution des régimes de fonctionnement dans une jonction à flux focalisé en fonction des nombres capillaires de phase continue et dispersée.

[17] Nunes et al., *J Phys D Appl Phys.*, 2013, 20; 46(11):

doi:10.1088/0022-3727/46/11/114002

[18] Cubaud, Mason, *Phys. Fluids*, 2008, 20, 053302

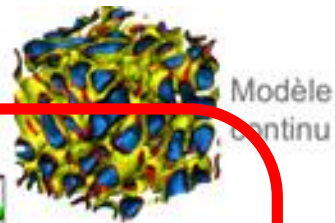
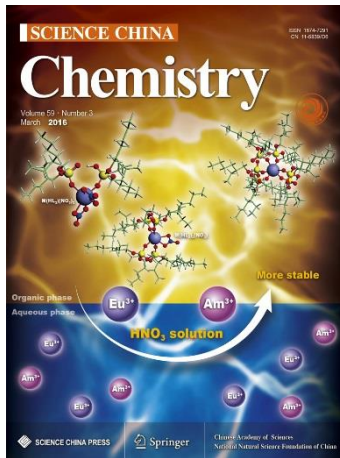
[19] Anna, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2016



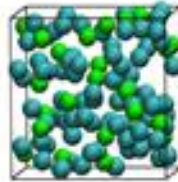
## Des questions en suspens,

- **Validation des régimes d'écoulement dans les différentes jonctions (comparaison des modèles et utilisation des équations pour des géométries de mêmes dimensions)**
- **Modélisation du passage en écoulement laminaire**
- **Savoir modéliser une interface déformable, celle -ci n'est pas « étanche » dans nos modèles**
- **Rapport d'aspect et puissance de calcul (L en cm et W en  $\mu\text{m}$ )**

Echelle de longueur



Modèle  
continu



Méthodes à  
« Gros-Grains »

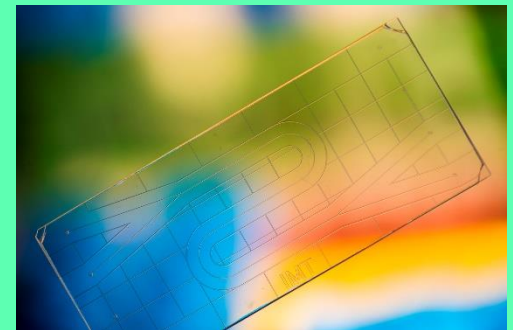


Simulations de  
Dynamique Moléculaire



Calculs *ab initio*

Echelle de temps

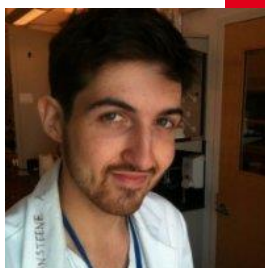


**Prototypage raisonné  
plus rapide**

**Merci pour  
votre  
attention**



**Thèse de Gwendolyne Hellé: « *Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse* » soutenue en novembre 2014**



**Thèse de Axel Vansteene: « *Ecoulements segmentés en microsystèmes pour la mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide dans les protocoles d'analyse des radioéléments* » (démarrée en novembre 2015)**



**ParisTech**

**G. Cote  
S. Cavadias**

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives  
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
T. +33 (0)1 XX XX XX XX | F. +33 (0)1 XX XX XX XX

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019