

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.

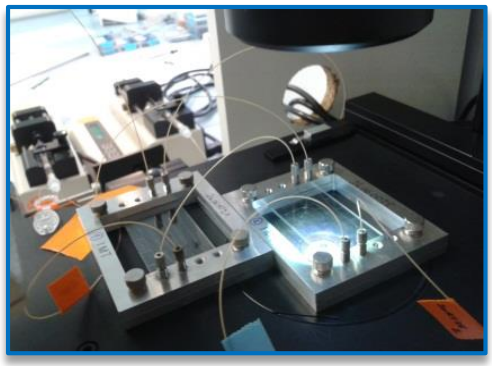
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

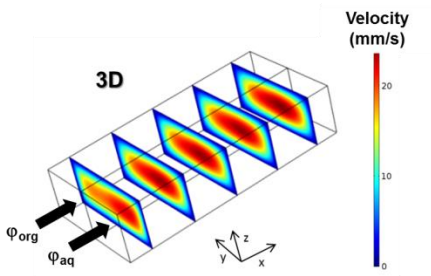
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

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

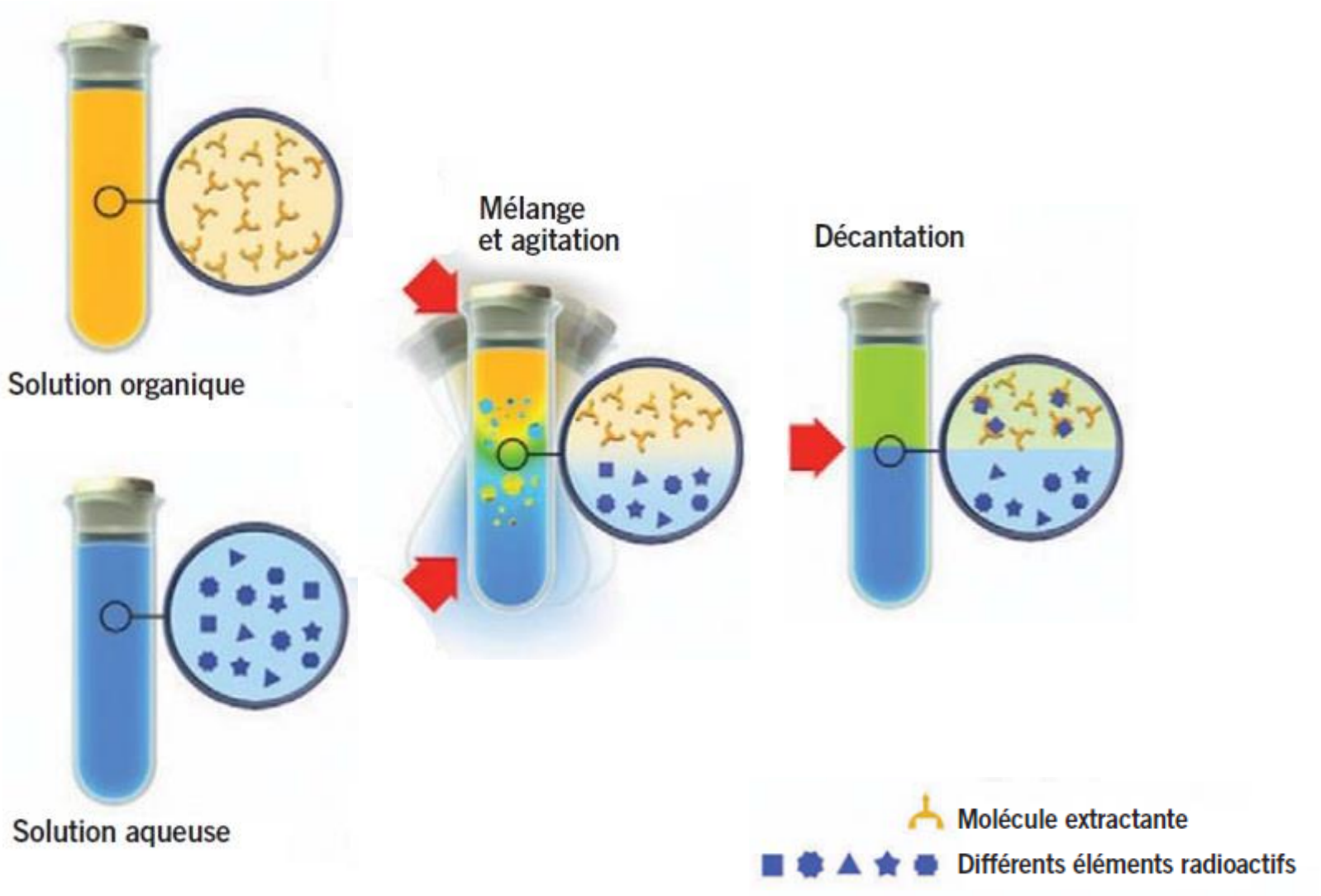
Clarisse Mariet





23 MARS 2016

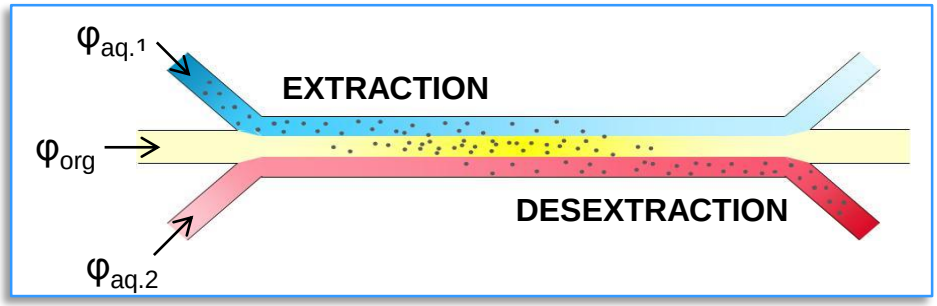
Rappel du principe de l'extraction liquide-liquide à l'échelle macroscopique



Intérêt de l'échelle micrométrique pour l'extraction liquide-liquide (µ-ELL) :

- Couplage direct avec le système de détection

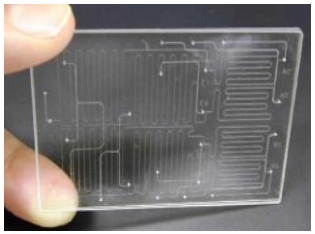
- Extraction / désextraction simultanées sur une même puce [1,2]



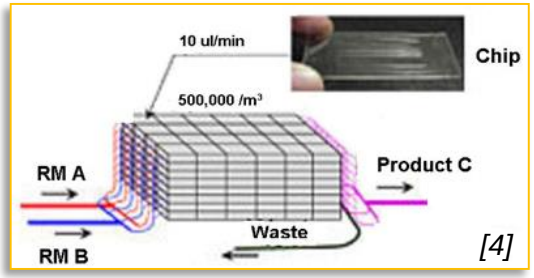
[1] Tokeshi, Kitamori, *Progress in Nuclear Energy*, 2005, 47,434-438
[2] Hellé, Mariet, Cote, *Talanta*, 2015, 139, 123–131

- Automatisation et parallélisation

structuration 3D



[3]



[3] Tokeshi, Kitamori, Tokyo COE-INES International Symposium, 2005
[4] Ralston, ISEC Conference, 2011

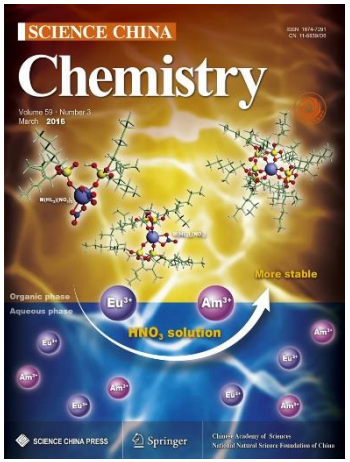
Manipuler des fluides à une échelle micrométrique

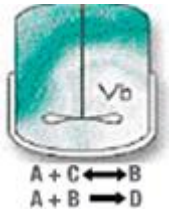
→ dimension caractéristique de l'ordre de **100 µm** [5]

Hydrodynamique classique

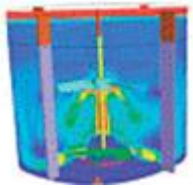
VALIDE

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

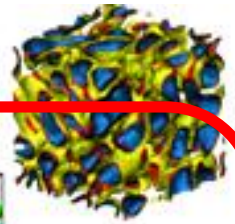




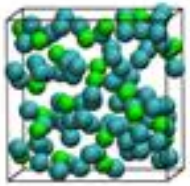
Cinétique
Design du réacteur



Mélange
Hydrodynamique
Transfert de masse



Modèle
continu



Méthodes à
« Gros-Grains »



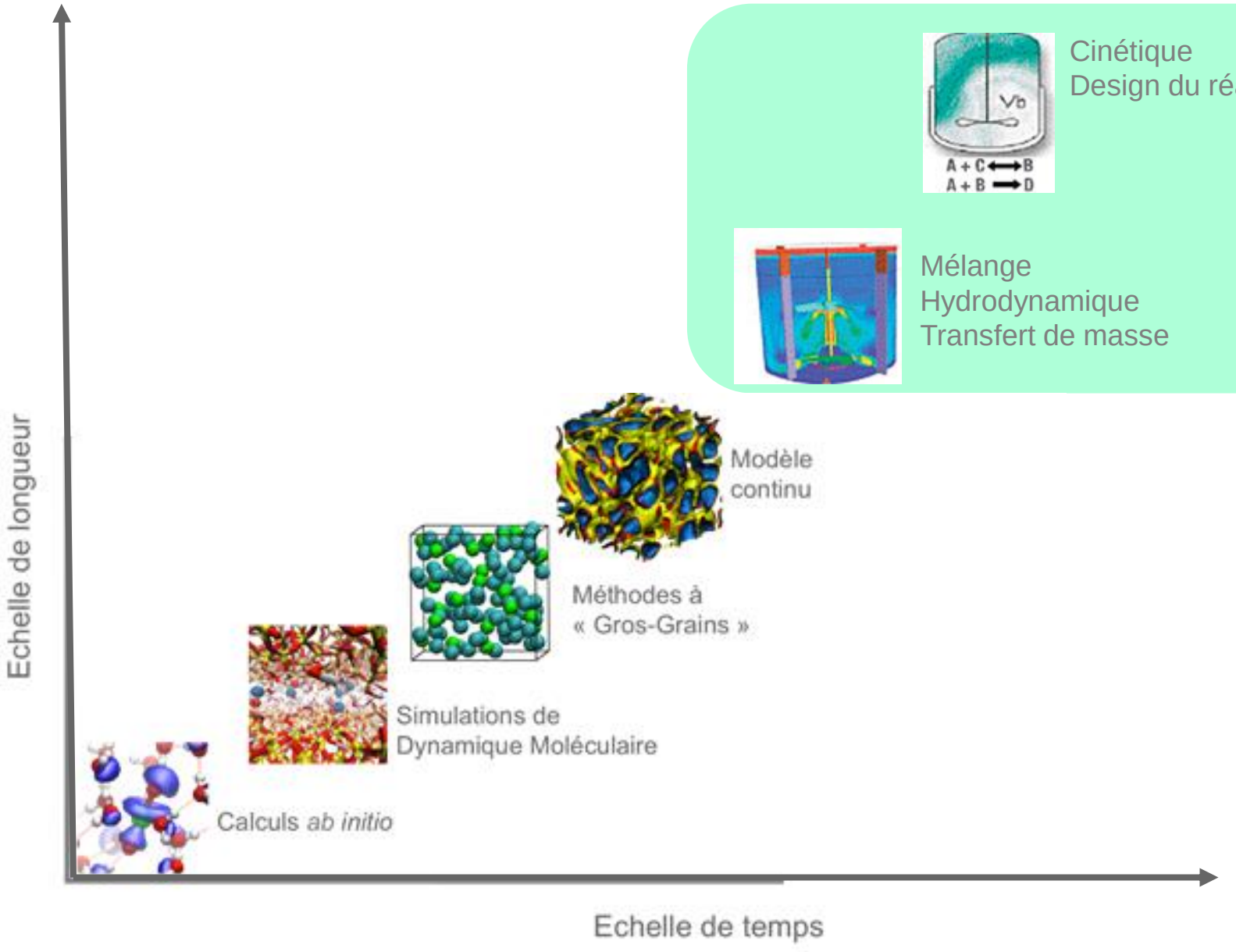
Simulations de
Dynamique Moléculaire

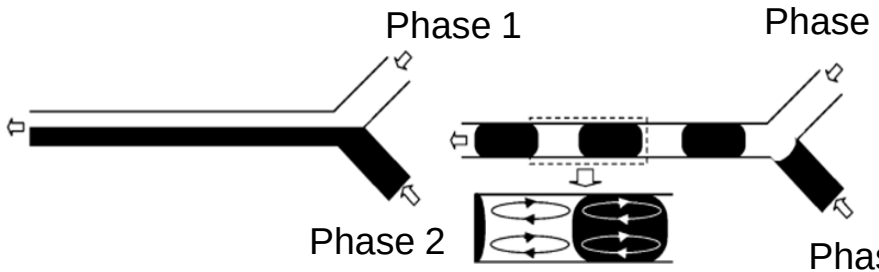


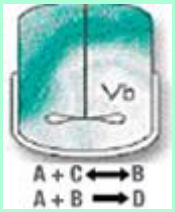
Calculs *ab initio*

Echelle de longueur

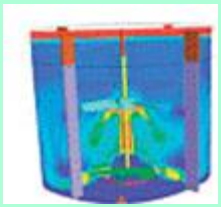
Echelle de temps


Cinétique
Design du réacteur
A + C ⟷ B
A + B ⟶ D
Mélange
Hydrodynamique
Transfert de masse
Modèle continu
Méthodes à « Gros-Grains »
Simulations de Dynamique Moléculaire
Calculs ab initio
Echelle de longueur
Echelle de temps

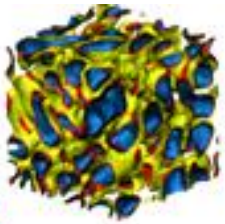




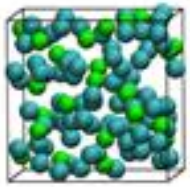
Cinétique
Design du réacteur



Mélange
Hydrodynamique
Transfert de masse



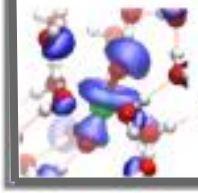
Modèle continu



Méthodes à « Gros-Grains »



Simulations de Dynamique Moléculaire



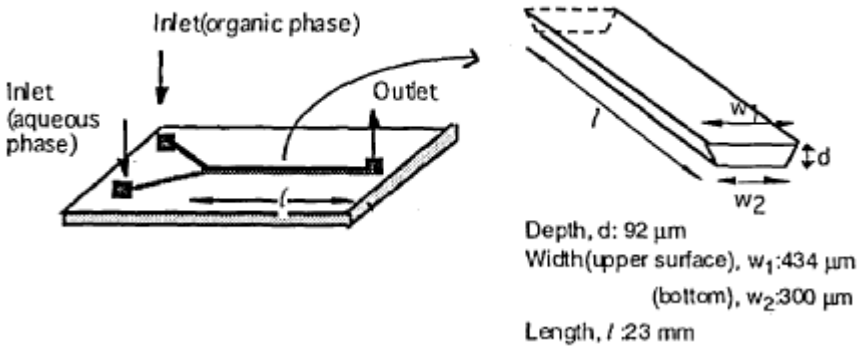
Calculs *ab initio*

Echelle de longueur

Echelle de temps

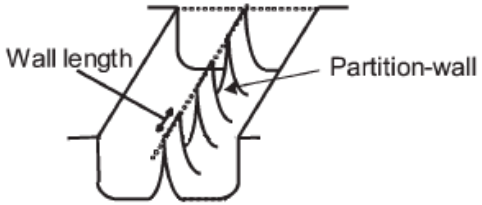
Microsystèmes d'extraction par solvant de la littérature

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



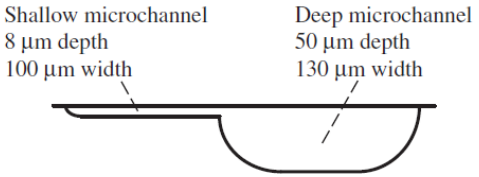
[6] Kubota et al., *Solv Ext Res Dev*, 2003, 10, 93-102

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



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

Am / CMPO dans le dodécane [6]



[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[7] = Prévoir le design**

- Comparaison de 2 systèmes chimiques dans 1 même microsystème

U(VI) / Aliquat® 336

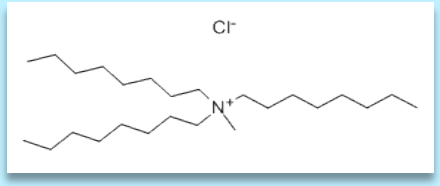
Formation de paires d'ions
Cinétique rapide [8]

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)



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

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

Eu(III) / DMDBTDMA

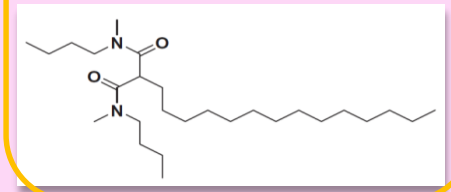
Extraction neutre
Cinétique lente [9]

Phase aqueuse :

[Eu(III)]= 10^{-2} M
[HNO_3]= 4 M

Phase organique :

[DMDBTDMA]= 1 M *n*-dodécane



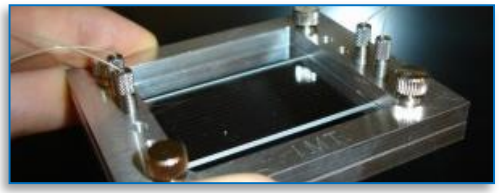
$R_{Eu,batch,optimal}$ = (90,1 ± 0,3) % pour $V_{aq} = V_{org}$

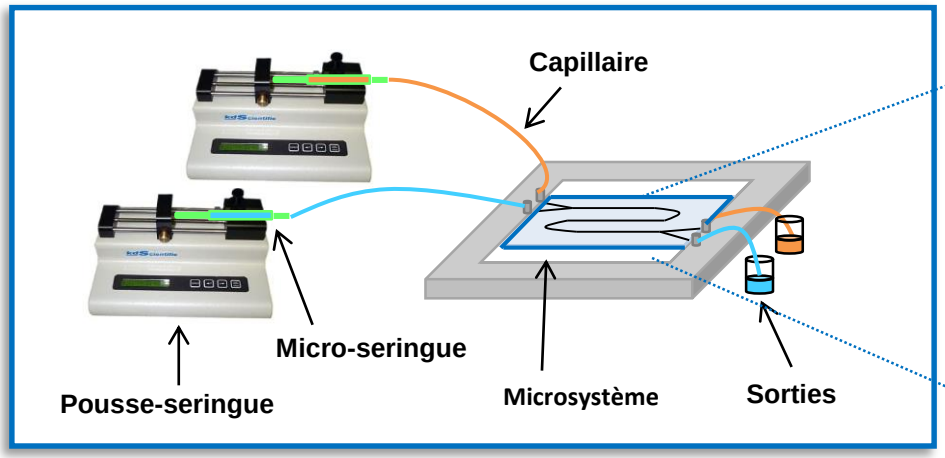
Rapport des viscosités
$\mu_{org} / \mu_{aq} \approx 14$

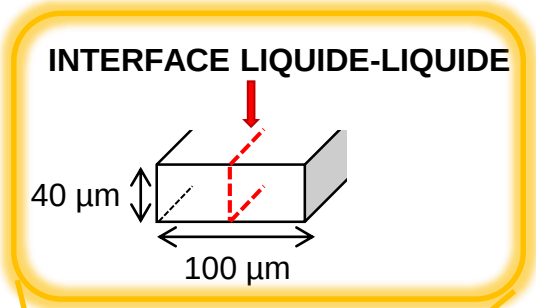
[7] Hellé, Mariet, Cote, Proc. Chem., 2012, 7, 679-684
[8] Coleman et al., AIME Annual Meeting, 1979, New Orleans, LA, USA
[9] Weigl et al., Solv. Ext. Ion Exch., 2001, 19, 215-229

Microsystèmes IMT en verre

longueurs L = 8 cm ; 12 cm ; 20 cm







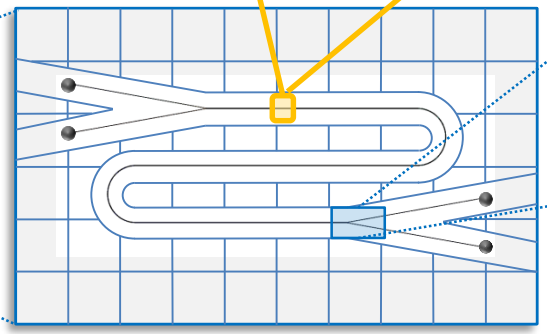
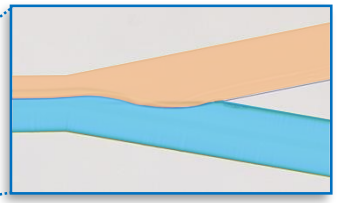


Schéma du microsystème



Photographie microscope

Phase organique

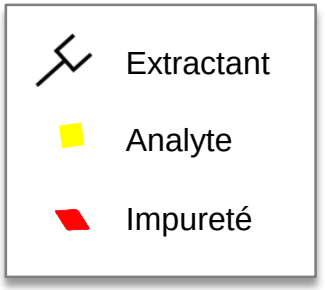
Phase aqueuse

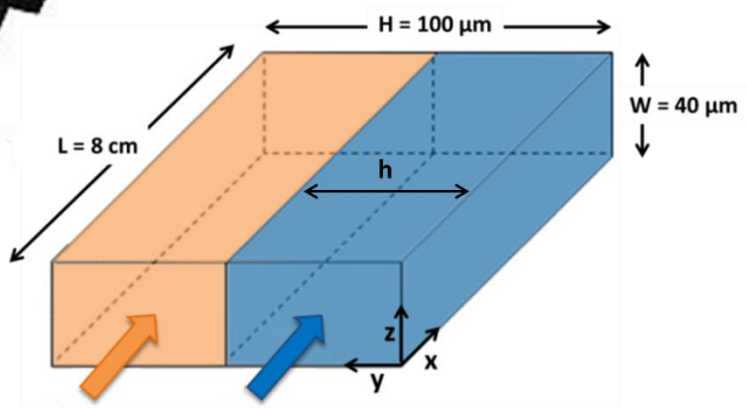
1) ***Ecoulements parallèles***
2) ***Interface centrée***

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

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







Expression du temps de contact

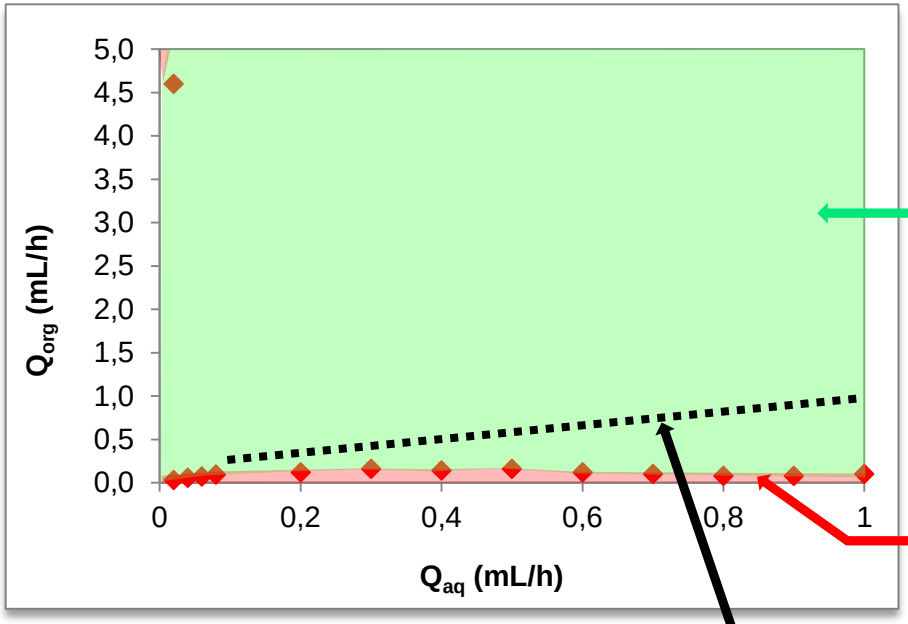
$$t_{aq} = \frac{h\,W\,L}{Q_{aq}}$$

Expression du rendement d'extraction

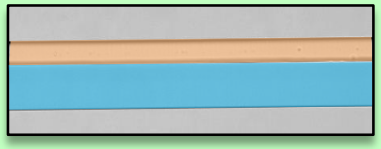
$$R_M = \frac{Q_{org}\,[M]_o}{Q_{org}\,[M]_{org} + Q_{aq}\,[M]_{aq}} * 100$$

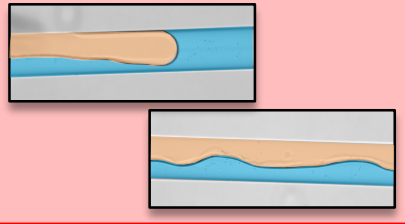
Objectif 1: déterminer les conditions de débits pour obtenir des **écoulements laminaires parallèles** et des **phases séparées** en sortie du microsystème

Système U(VI) / Aliquat® 336

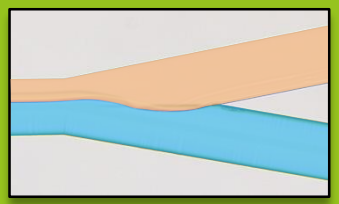


1) Ecoulements parallèles





2) Phases séparées



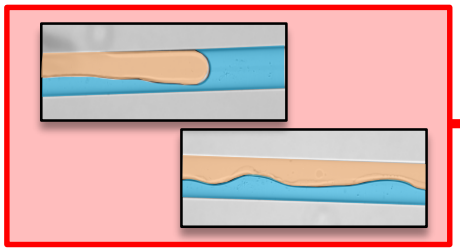
Domaine d'utilisation:

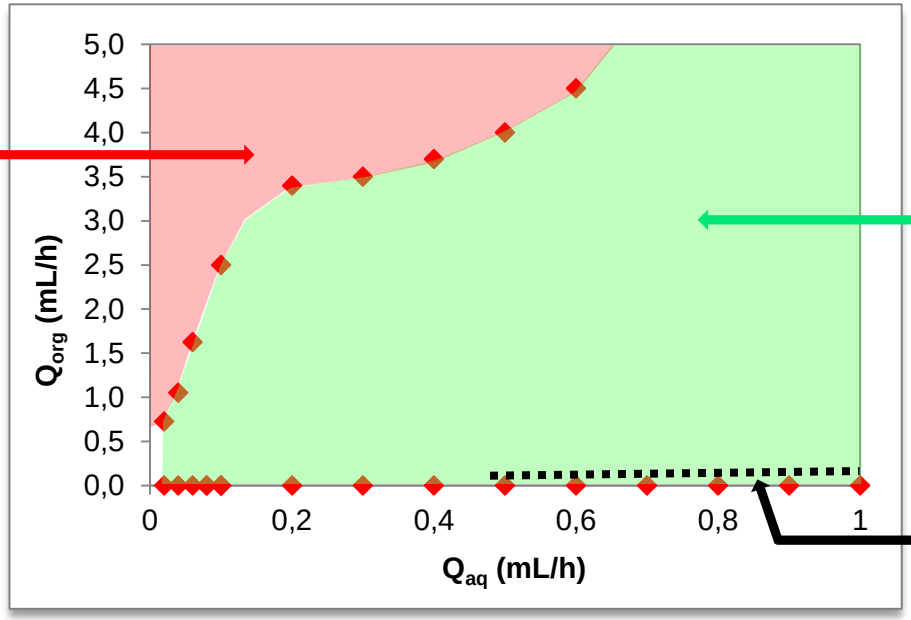
$$0{,}1\ \text{mL.h}^{-1} \leq Q_{aq} \leq 1\ \text{mL.h}^{-1}$$

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

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

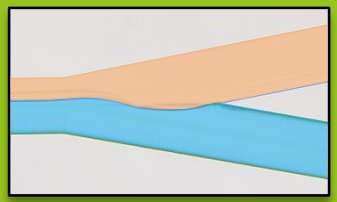




1) Ecoulements parallèles



2) Phases séparées



Domaine d'utilisation:

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

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

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

Système U(VI) / Aliquat® 336

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

Système Eu(III) / DMDBTDMA

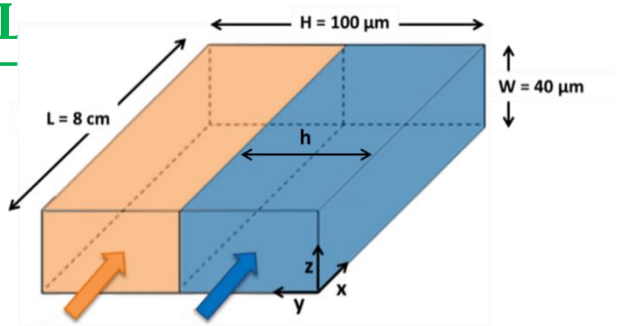
$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} = 14$$

[10]

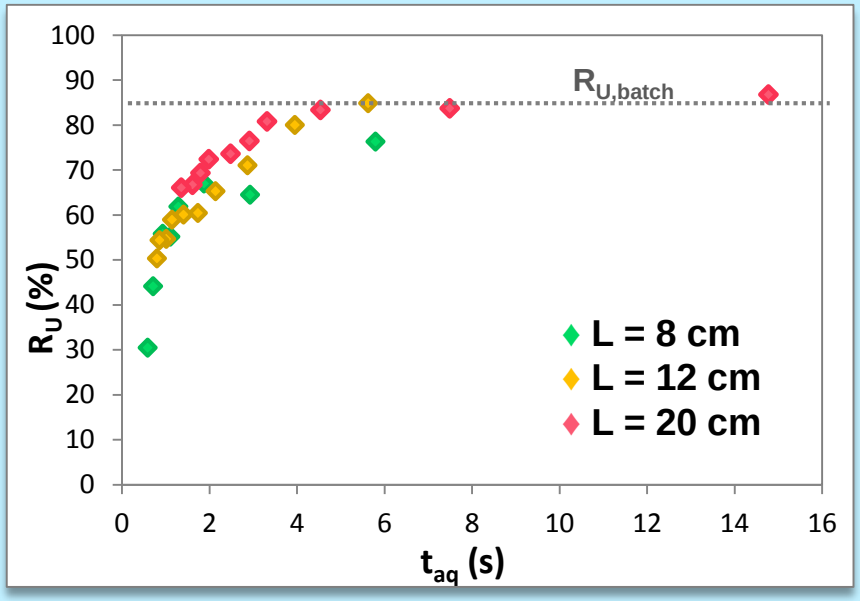
$$\Rightarrow \frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}}$$

[10] Helton, *Lab Chip*, 2007, 7, 1581-1588

Objectif 2: Obtenir le meilleur rendement d'extraction $t_{aq} = \frac{h\,W\,l}{Q_{aq}}$



Système U(VI) / Aliquat® 336



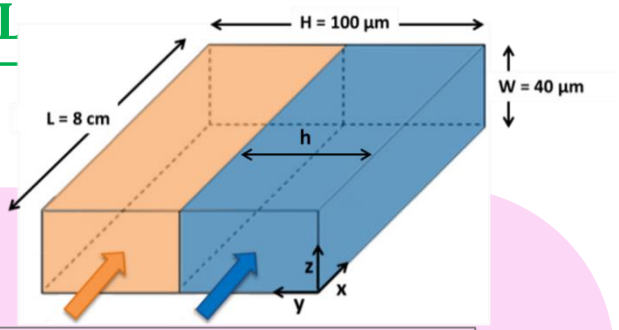
0,1 mL.h^{-1} ≤ Q_{aq} ≤ 1,0 mL.h^{-1} avec Q_{aq} / Q_{org} ≈ 1,2

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

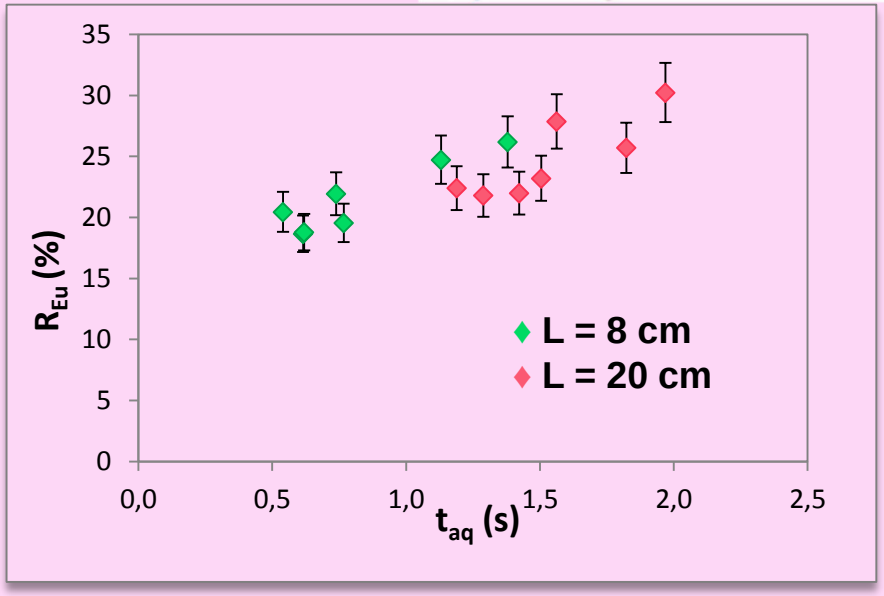
= (86,8 ± 0,7) % en 6 s

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

Objectif 2: Obtenir le meilleur rendement d'extraction $t_{aq} = \frac{h\,W\,l}{Q_{aq}}$



Système Eu(III) / DMDBTDMA



0,5 mL.h^{-1} ≤ Q_{aq} ≤ 1,4 mL.h^{-1} avec Q_{aq} / Q_{org} ≈ 14

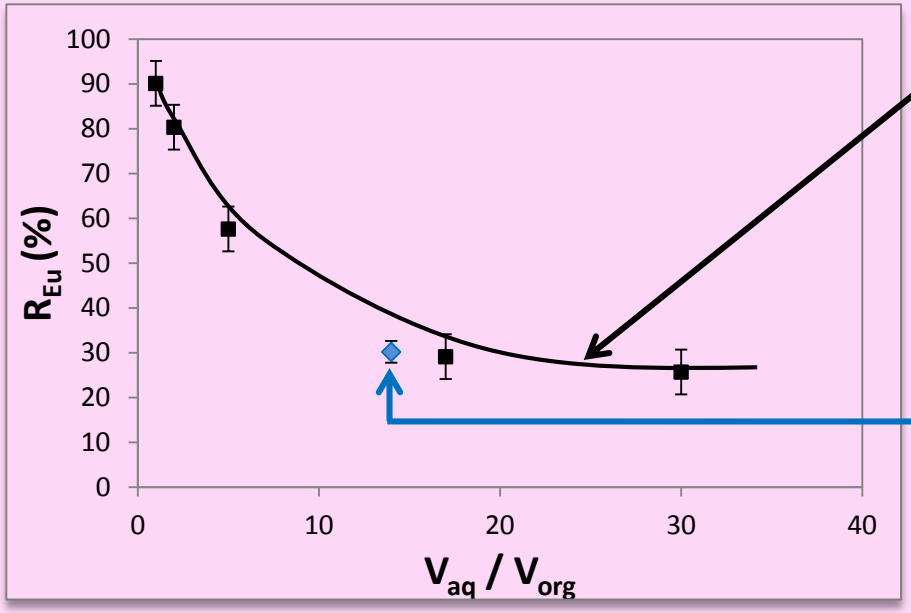
R_{Eu} = (30,2 ± 0,9) % en 2 s < $R_{Eu,batch}$ ≈ 90 %

V_{aq} / V_{org} ≈ 14 ≠ V_{aq} / V_{org} (batch)≈ 1

Objectif 2: Obtenir le meilleur rendement d'extraction

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

Système Eu(III) / DMDBTDMA



résultats en batch

pour le même V_{aq} / V_{org} = 14

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

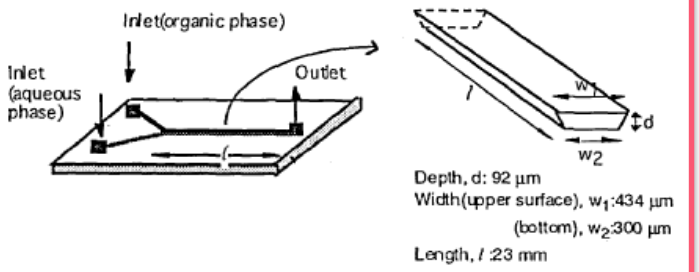
résultat en microsystème

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

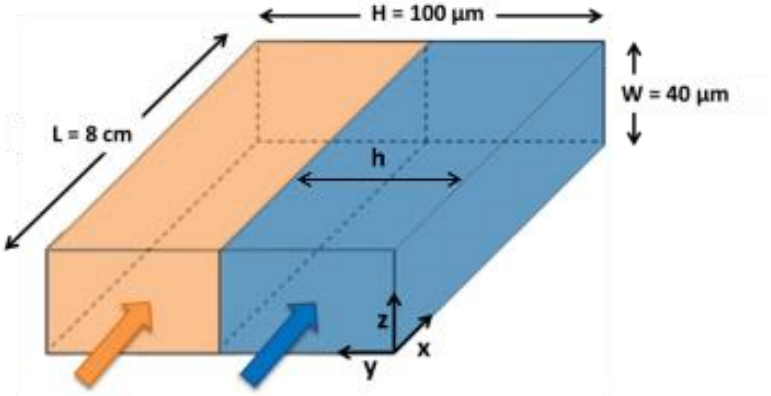
➡ Les rendements en microsystème sont équivalents aux rendements en batch à l'équilibre

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

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

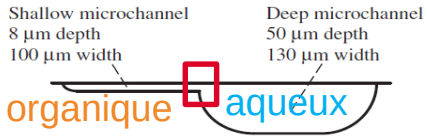


[4] Kubota et al., *Solv Ext Res Dev*, 2003, 10, 93-102



- si μ_{org} / μ_{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)

Am / CMPO dans le dodécane [6]



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

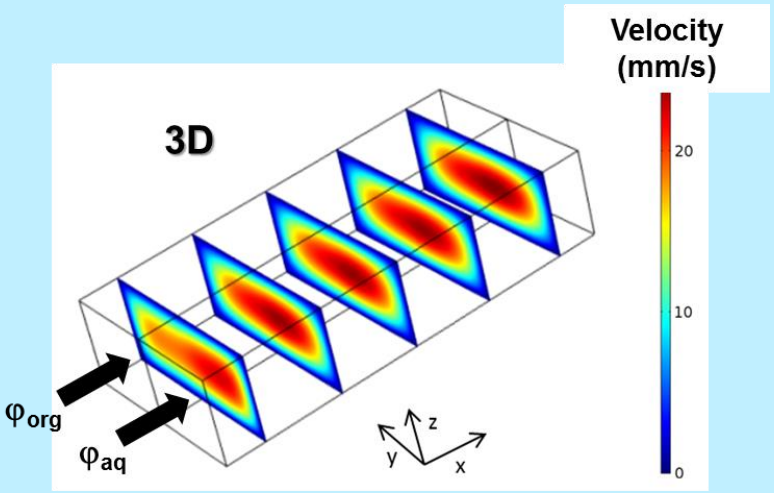
➡ Adapter le design du microcanal [11]

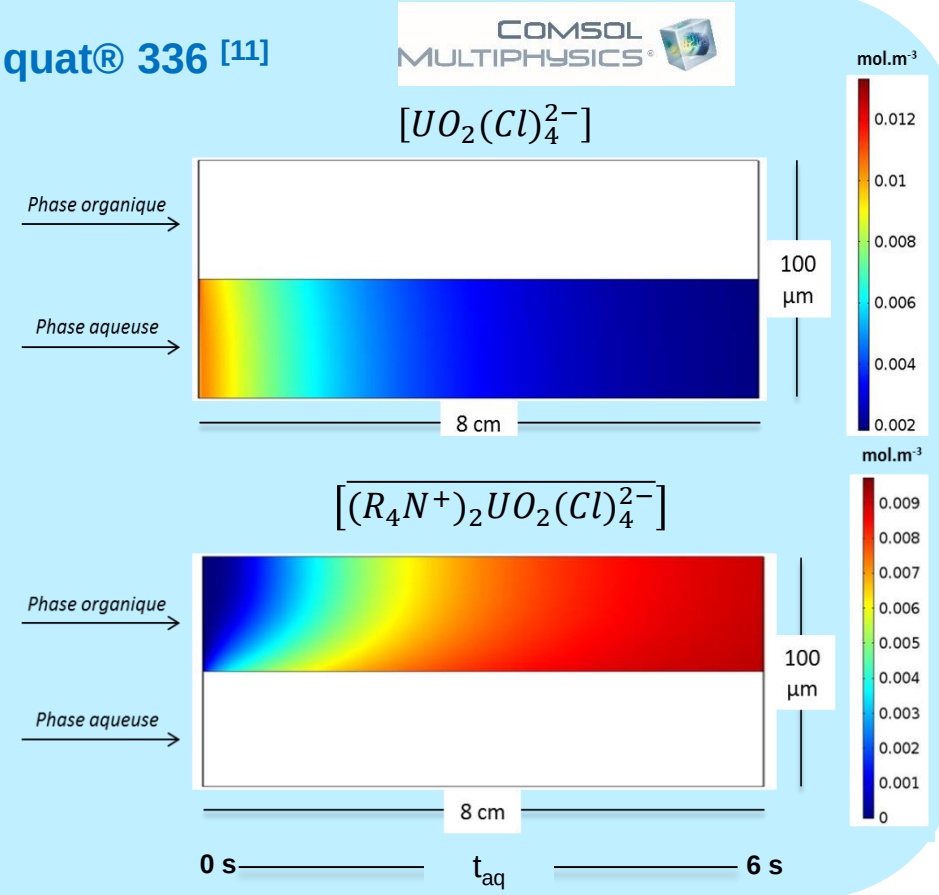
[11] Hellé, Mariet, Cote, *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014, 17(6), 1113-1128

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

Système U(VI) / Aliquat® 336 [11]



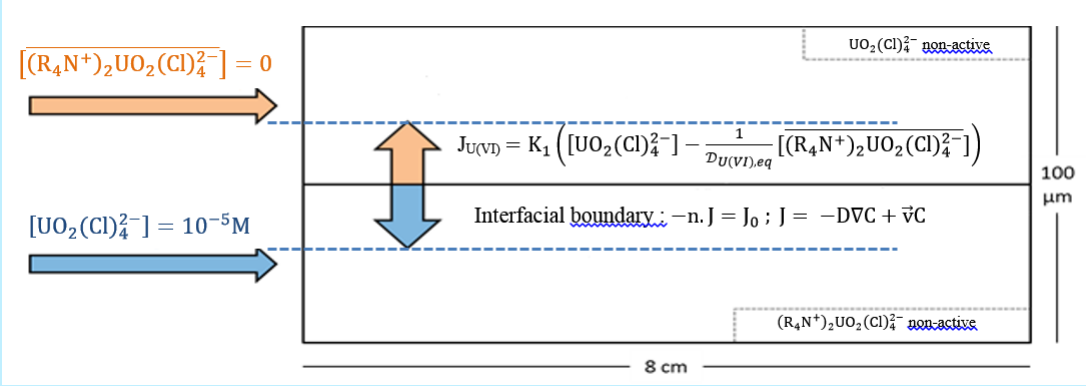


[11] Hellé G., Roberston S., Cavadias S., Mariet C., Cote G, *Microfluidics and nanofluidics* 19(5) 1245-1257, 2015

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

Système U(VI) / Aliquat® 336 [11]

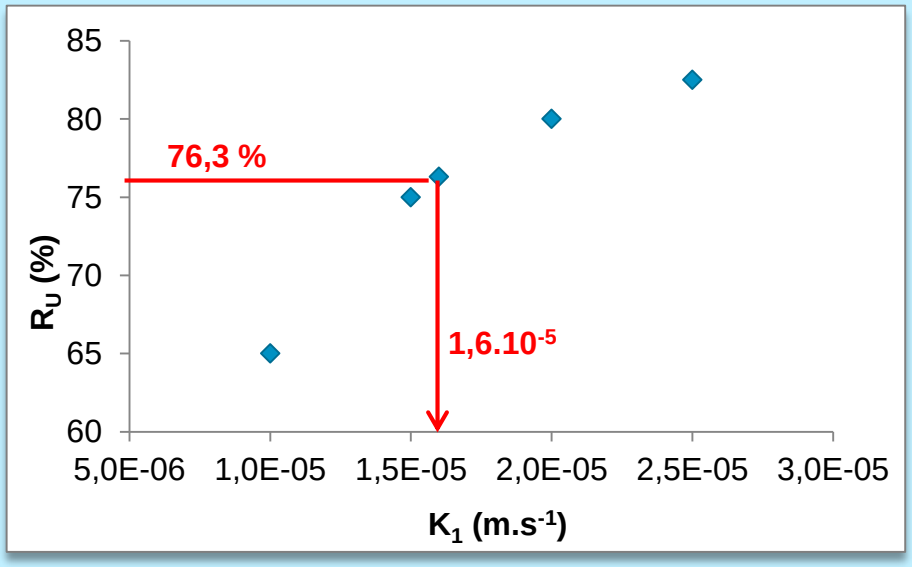
Estimation d'un coefficient de transfert global K_1



pour L = 8 cm

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

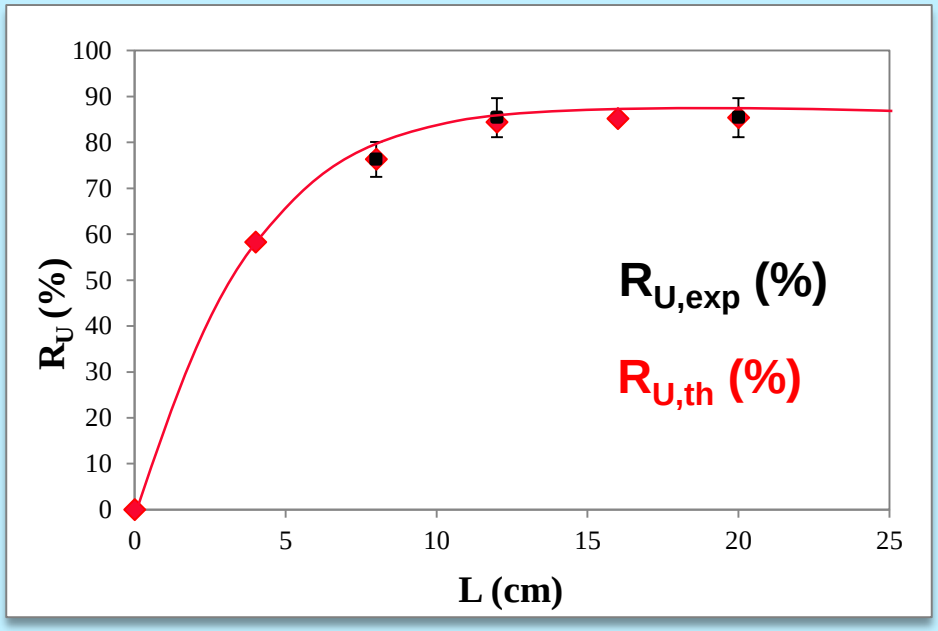
$K_1 = (1,6 \pm 0,2).10^{-5}\ m.s^{-1}$



[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]

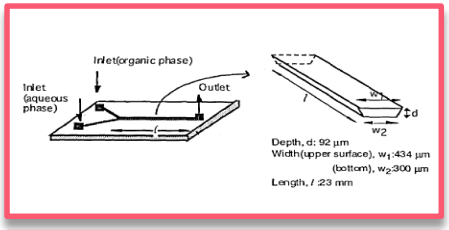


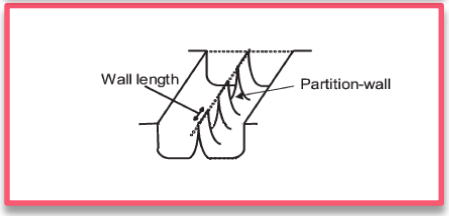
- **Modèle validé**
- **$L_{optimale}$ = 12 cm**

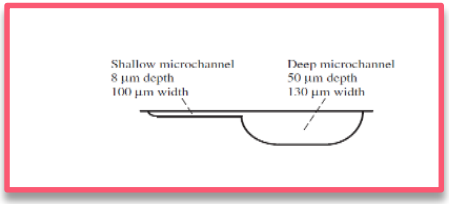
Données d'entrée: viscosités, concentrations, coefficient de distribution, coefficients de diffusion, données cinétiques (coefficient de transfert global)

[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 connaitre:

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

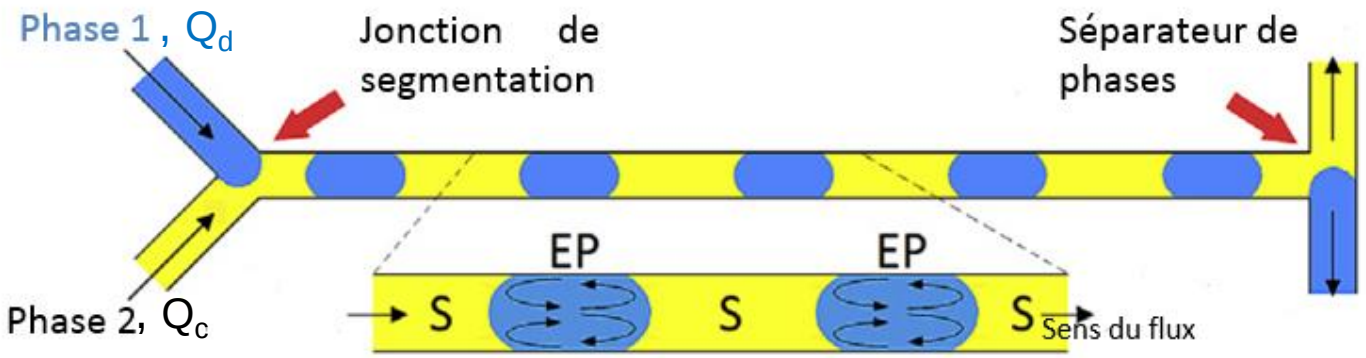
Pour réaliser le criblage d'une famille d'extractants, avec un microsystème adapté, on peut déterminer des:

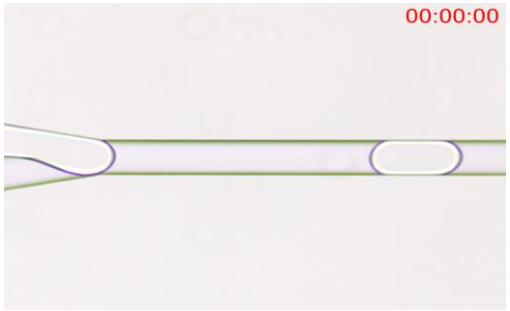
- constantes thermodynamiques
- constantes cinétiques

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 µm)

Et la microfluidique de gouttes ?





d: Phase dispersée ■

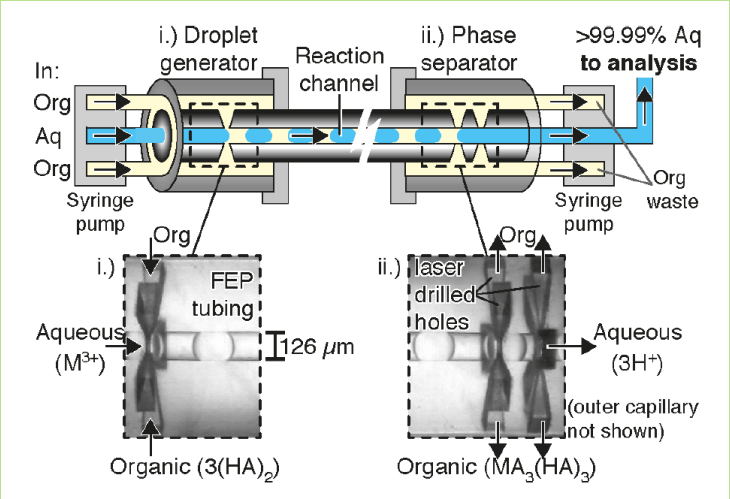
c: Phase continue ■

Intérêt:

-augmentation de l'aire interfaciale spécifique

-taille des gouttes calibrées (volumes discrets nano à femto litres)

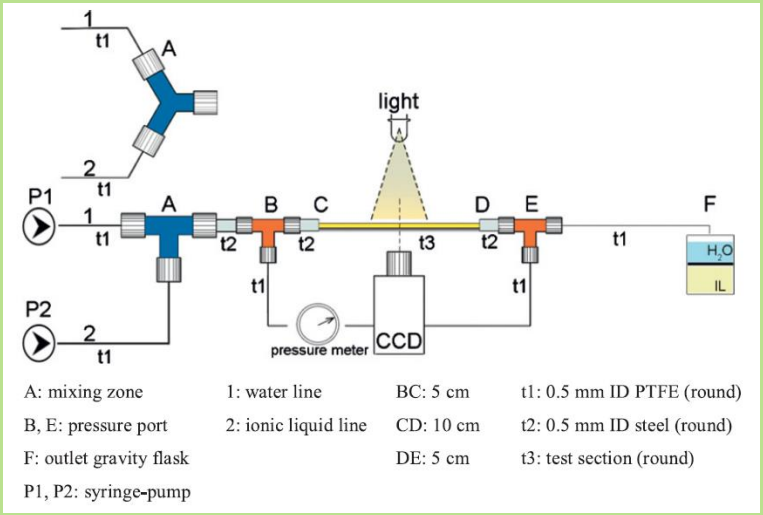
-mélange au sein de la goutte



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.

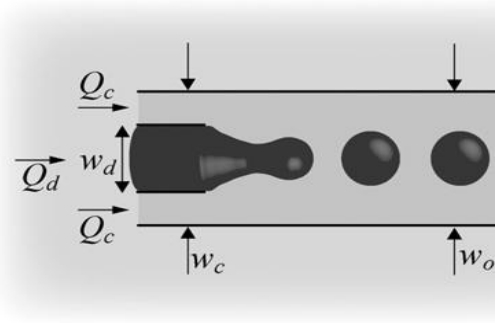


Extraction de U(VI) en milieu $[HNO_3]$=3M par TBP dans un liquide ionique

Jonction en T

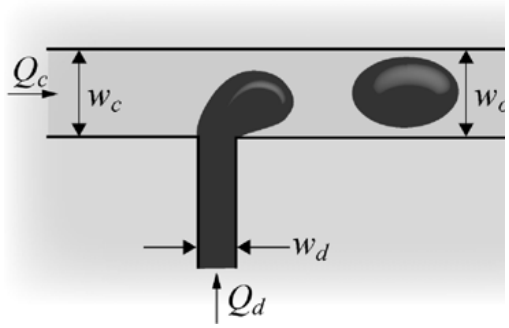
[13] Tsaoulidis et al. *Inter J Multiphase Flow*, 2013, 54, 1–10.

Jonction co-flow



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

Jonction en T

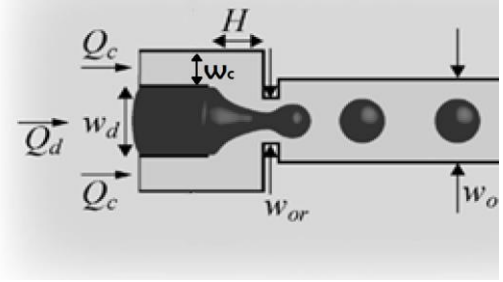


<u>Méthode:</u> déterminer comment varient la taille de goutte et la fréquence de formation des gouttes ?

en fonction :

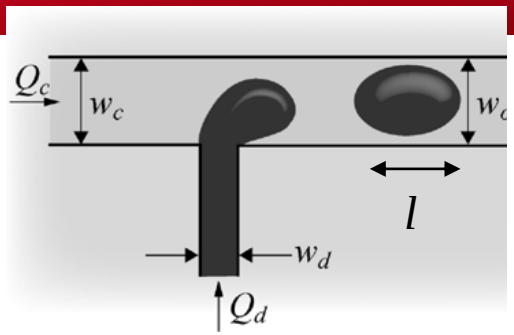
-des débits des phases (Q_c,Q_d)
-des propriétés physico-chimiques,
-des dimensions et de la géométrie du microcanal.

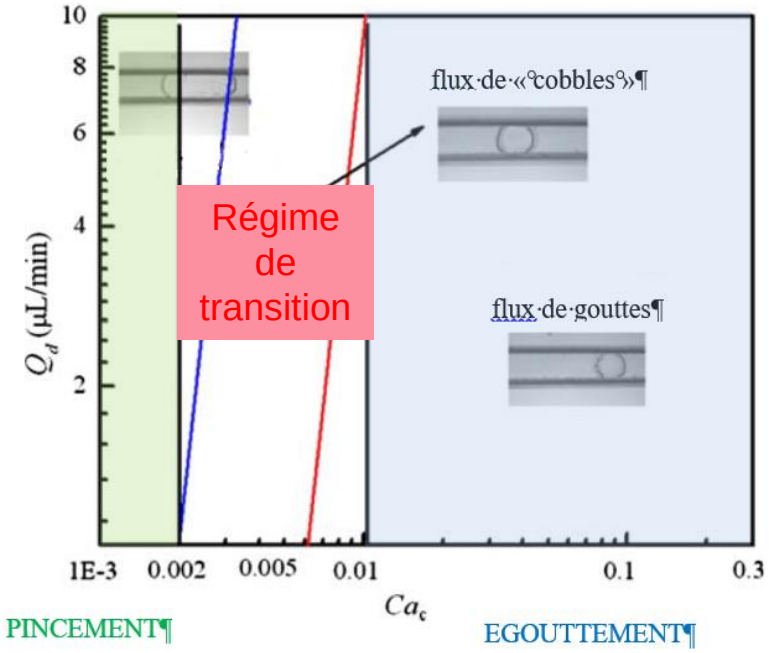
Jonction flux focalisé

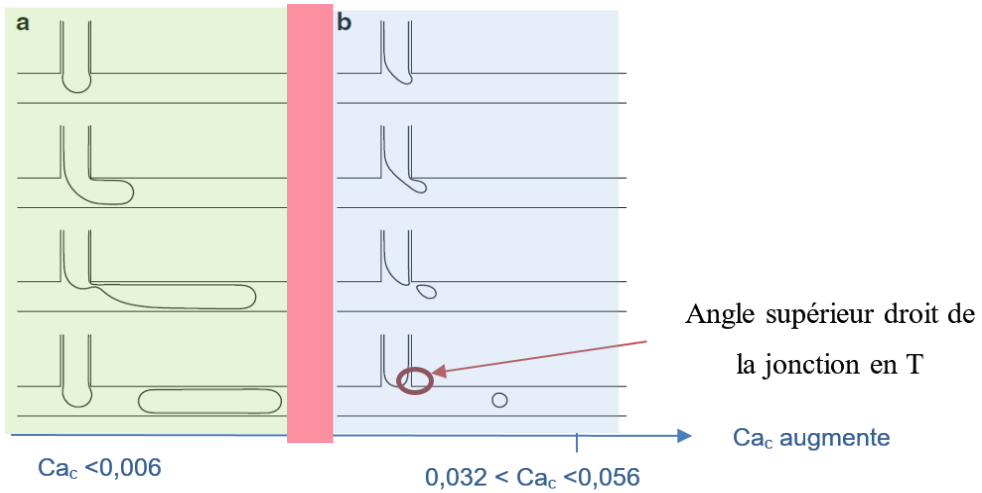


- Comparaison de <u>2 systèmes chimiques dans 1 même microsystème</u>

Exemple de la jonction en T:
1) Étude des écoulements







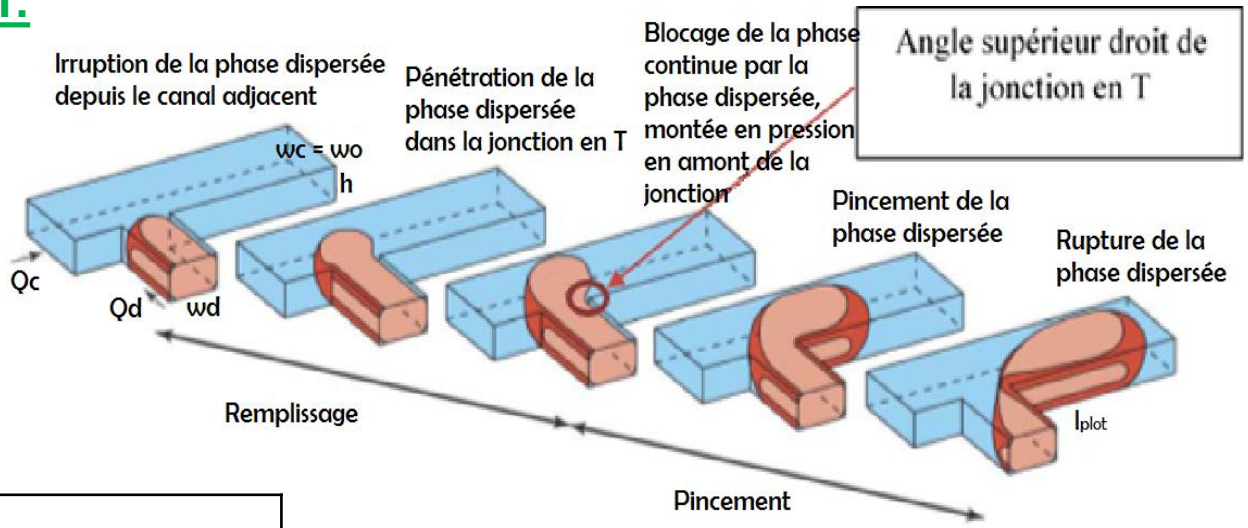
Régime de transition

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

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

Exemple de la jonction en T:

1) Étude des écoulements

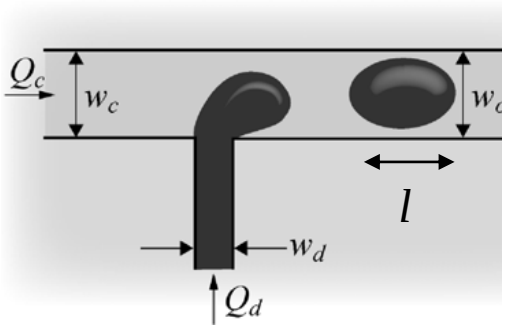


Pincement

$Ca_c < 0,002$

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	$V = V_{remplissage} + \alpha\frac{Q_d}{Q_c}hw_c^2$ [15] 10^{-12} à 2,5 10^{-12} m^3
Fréquence de plots	$f = \frac{1}{\frac{V_{remplissage}}{Q_d} + \frac{\alpha}{Q_c}hw_c^2}$ [15] 37 à 365 Hz

Ordres de grandeur calculés avec $w_c = w_o$ = 100 µm, w_d =50 µm, h = 50 µm, et x =0



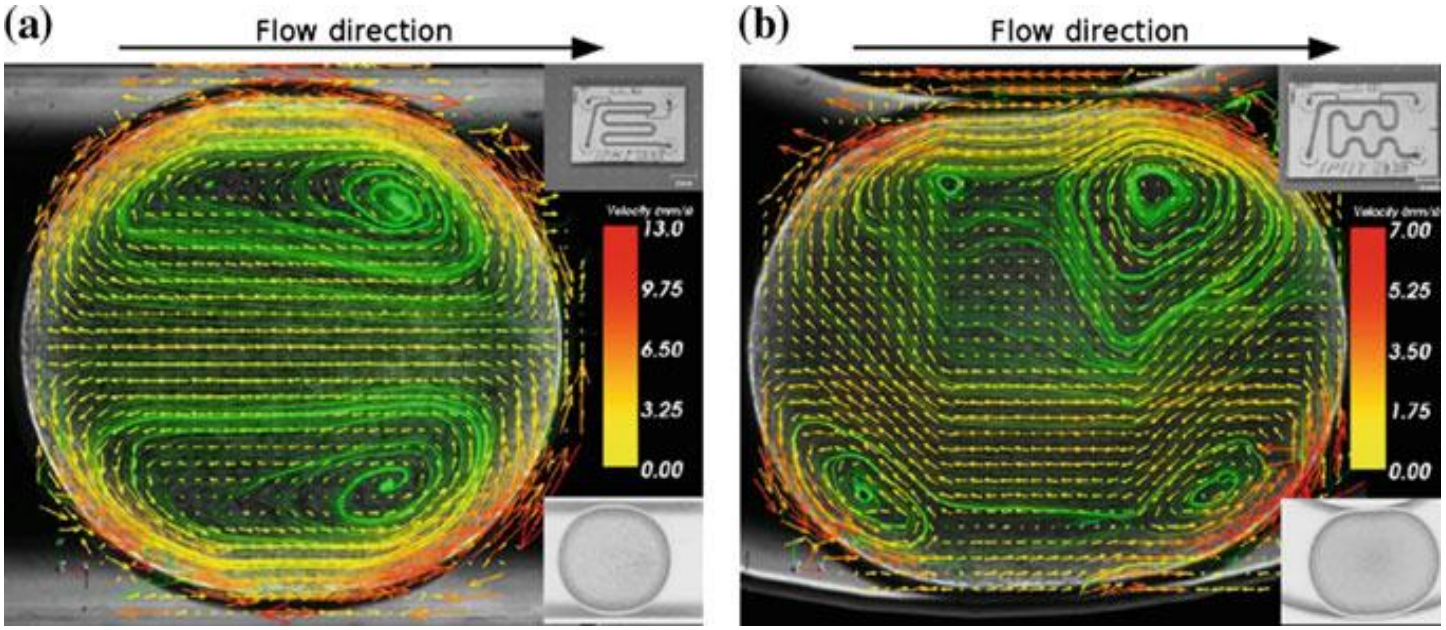
[14] Garstecki, Fuerstman, Stone, Whitesides, *Lab Chip*, 2006, 3, 437-446.
[15] Van Steijn, Kleijna, Kreutzer, *Lab Chip*, 2010, 10, 2513–2518.

Exemple de la jonction en T: 1) Étude des écoulements

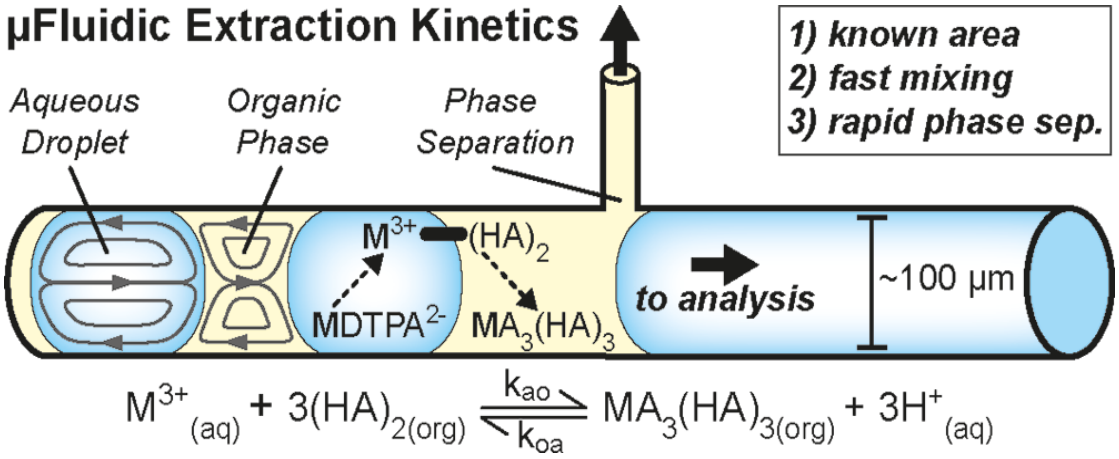
	Pincement $Ca_c < 0,002$	**Transitoire** $0,002 < Ca_c < 0,01$	**Egouttement** $(0,01<Ca_c<0,1)$
Longueur de plot	pour $w_d \geq \frac{w_c}{2}$ {Garstecki, 2006 #101}: $\frac{l_{plot}}{w_c} = 1 + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$ {Xu, 2008 #83} $\frac{l_{plot}}{w_c} = \varepsilon + \alpha \frac{Q_d}{Q_c}$ Liu et Zhang {Liu, 2011 #125} $\frac{l_{plot}}{w_c} = (\tilde{\varepsilon} + \tilde{\alpha} \frac{Q_d}{Q_c}) Ca_c^{\tilde{m}}$	Tan et al {Tan, 2008 #102} et Xu et al.[11] $\frac{l_{plot}}{w_c} = \tilde{\alpha} \left(\frac{Q_d}{Q_c}\right)^i Ca_c^{\tilde{m}}$ 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} $\frac{d}{d_i} \approx \frac{1}{Ca_c'} = \frac{1}{Ca_c} * \frac{hw_c - 0,785d^2}{hw_c}$
Volume du plot	{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 $V = \frac{0,75\pi}{4} h^{6/5} {w_c}^{6/5} w_d (\frac{\eta_c}{\sigma})^{-1/5} Q_d^{1/3} Q_c^{-8/15}$	{Xu, 2008 #83} $V = \frac{4}{3}\pi(\frac{d}{2})^3$ $= \frac{4}{3}\pi(hw_c Ca_c \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\frac{0,785{d_i}^2}{hw_c {Ca_c}^2}}}{4 * 0,785d_i})^3$ {Liu, 2011 #125} $V = V_{crit,ref} Ca_c^m + t_{pincement,ref} Ca_c^n Q_d$
Fréquence de plots	{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} $f = \frac{4(\frac{\eta_c}{\sigma})^{1/5} Q_d^{2/3} Q_c^{8/15}}{0,75\pi h^{6/5} {w_c}^{6/5} w_d}$	{Xu, 2008 #83} $f = Q_d * \frac{3}{4\pi} * (\frac{4 * 0,785d_i}{hw_o Ca_c(-1 + \sqrt{1 + 4\frac{0,785{d_i}^2}{hw_c {Ca_c}^2}})})^3$ {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]

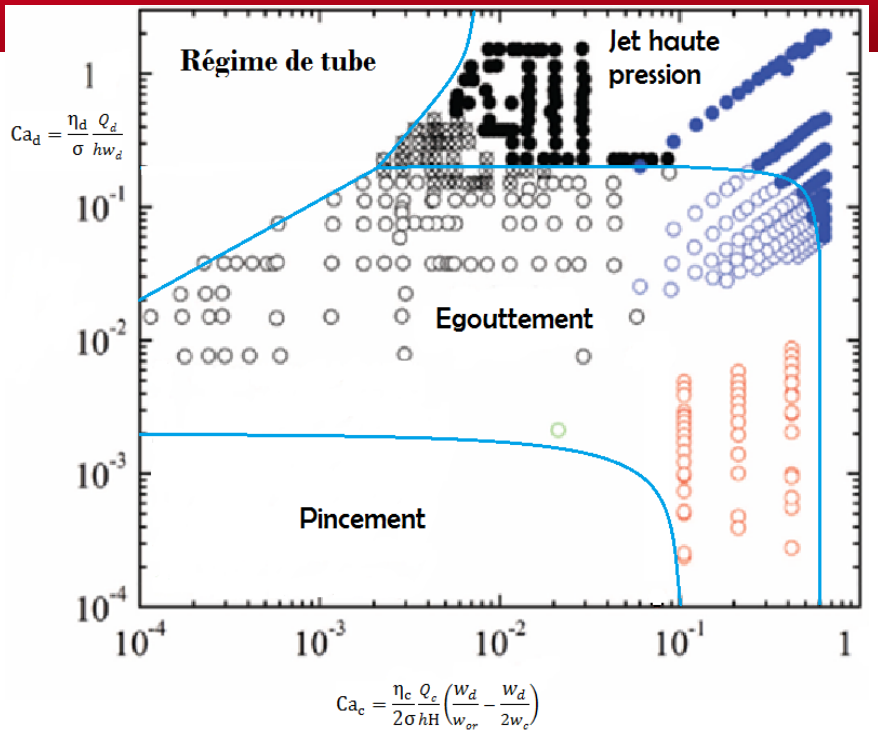


[12]

[12] Nichols et al. *J Am Chem Soc*., 2011, 133(39):15721-15729.
[16] Tsaoulidis, Doctoral Thesis accepted by University College London, UK, 2015

Ecoulements en gouttes

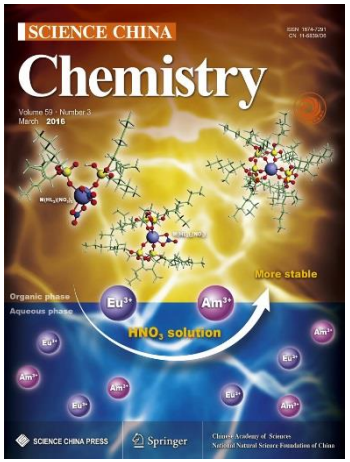
Schéma de distribution des régimes de fonctionnement dans une jonction à flux focalisé en fonction des nombres capillaires de phase continue et dispersée.

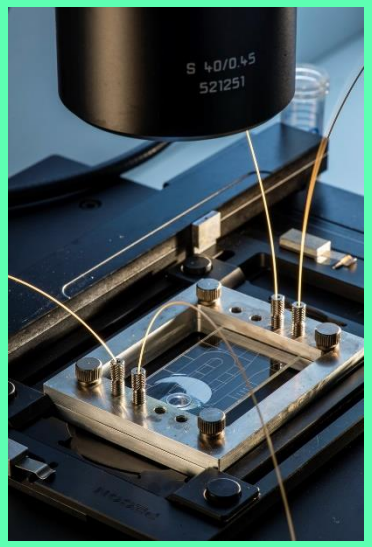


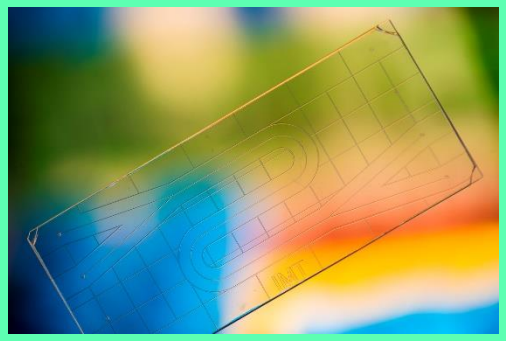
[17] Nunes et al., *J Phys D Appl Phys*., 2013, 20; 46(11): doi:10.1088/0022-3727/46/11/114002
[18] Cubaud, Mason, *Phys. Fluids*, 2008, 20, 053302
[19] Anna , *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2016

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 µm)**~~







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)***

Chimie Paris

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