

L'évaporation microfluidique

Un outil pour sonder les fluides complexes et fabriquer des matériaux

Jean-Baptiste Salmon et Jacques Leng

Résumé Cet article présente le principe du fonctionnement d'un outil microfluidique original, le microévaporateur, permettant de concentrer continûment un fluide complexe au sein d'un canal microfluidique de quelques nanolitres. La lecture du processus de concentration explorant le diagramme des phases du fluide mis en jeu permet de remonter finement à des informations quantitatives comme démontré ici pour le cas d'un système de copolymères auto-associatifs. Ce même outil permet aussi de fabriquer des matériaux (composites, cristaux colloïdaux...) de façon précise et contrôlée à partir de fluides complexes dilués. Ces possibilités sont illustrées par la fabrication de briques denses de nanoparticules à partir de dispersions colloïdales très diluées, qu'il serait difficile d'obtenir par des techniques classiques.

Mots-clés Microfluidique, pervaporation, matière molle, matériaux.

Abstract **Microfluidic evaporation: a tool for probing complex fluids and engineering materials**
This article presents the basic functioning of an original microfluidic tool, referred to as a micro-evaporator, which makes it possible to concentrate continuously complex fluids within microfluidic channels with typical volumes in the nanolitre range. The monitoring of the concentration process exploring continuously the phase diagram of the complex fluids under study allows to estimate quantitative information as demonstrated in the following thanks to the case of a copolymer solution. The same microfluidic tool also makes it possible to fabricate materials (composites, colloidal crystals...) in a controlled and precise way. Such possibilities are illustrated with the fabrication of dense pieces of nanoparticles, starting from very dilute colloidal dispersions, which are difficult to obtain using standard tools.

Keywords Microfluidics, pervaporation, soft matter, materials.

La matière molle fait référence à une variété de fluides que l'on retrouve dans notre environnement quotidien : mousse à raser, pâte dentifrice, mayonnaise... Ces fluides, dits complexes, sont définis par leur réponse mécanique spécifique lorsqu'ils s'écoulent, par opposition à des fluides dits simples tels que l'eau. Cette complexité mécanique provient de la microstructure du fluide, généralement composée d'un solvant et de différents solutés (ou particules) de taille mésoscopique : bulles d'air dans le cas de la mousse à raser, polymères pour le dentifrice, gouttelettes d'huile dans la mayonnaise.

Les fluides complexes, ainsi que les problématiques associées, sont omniprésents dans l'industrie (polymères, peintures, etc.). Une des étapes clés dans de nombreux procédés industriels concerne l'évaporation du solvant de ces fluides complexes. Il peut s'agir notamment de la fabrication d'une poudre sèche à partir d'une dispersion liquide, ou encore de la formation d'un film sec de peinture. Lors de l'évaporation du solvant, les solutés non volatils du fluide complexe se concentrent et forment un matériau sec lorsque tout le solvant s'est évaporé. Le séchage d'un fluide complexe se révèle alors un outil puissant pour (i) explorer continûment les propriétés d'un fluide complexe en fonction de sa composition, et (ii) fabriquer des matériaux à partir de solutions/dispersions diluées.

L'expérience la plus simple pour étudier le séchage d'un fluide complexe consiste à déposer une goutte de ce dernier sur un substrat, puis à l'observer lors de l'évaporation du

solvant. Cette expérience a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux scientifiques, depuis ceux de Deegan *et coll.* portant sur l'évaporation d'une goutte de café [1]. Ces expériences simples mènent au résultat bien connu de l'accumulation des grains de café sur le pourtour de la goutte initiale : on parle de l'effet tache de café. Ces phénomènes largement universels (les mêmes résultats sont obtenus par exemple avec une goutte de vin rouge) sont désormais bien compris : l'évaporation de l'eau induit un écoulement au sein de la goutte qui concentre les solutés au voisinage de la ligne de contact.

Malgré la simplicité de ces expériences, il reste cependant difficile de relier ces observations à des informations fondamentales, ou de fabriquer des matériaux de façon contrôlée par cette technique, même si l'enjeu est majeur avec l'avènement des technologies d'impression par jet d'encre. En effet, les phénomènes entrant en jeu lors de l'évaporation d'une goutte sont complexes (par exemple la présence d'une ligne triple, c'est-à-dire la ligne où se rejoignent le gaz, le solide et la goutte liquide, et d'une surface libre), rendant notamment les modélisations ardues (singularité de la ligne triple, géométrie évoluant dans le temps...). Par ailleurs, la géométrie de la goutte complique les mesures expérimentales, et il est difficile de contrôler finement et surmonter les conditions d'évaporation.

Pour surmonter ces difficultés inhérentes liées au séchage de gouttes, nous avons mis au point une expérience originale, basée sur les outils microfluidiques, pour sonder le

séchage d'un fluide complexe de façon très contrôlée. La microfluidique fait référence à une palette d'outils permettant de manipuler des fluides dans des réseaux de canaux usinés dont les dimensions varient typiquement de 5 à 500 μm [2]. Ces outils récents sont désormais largement utilisés dans de nombreux domaines, allant de la biologie structurale à la physique des arbres [3-4]. La microfluidique permet entre autres de « cribler » divers phénomènes, à l'échelle du nanolitre, et donc avec un contrôle inégalé des conditions expérimentales [5].

L'« évaporateur microfluidique »

Pompage passif

Le dispositif que nous avons réalisé, appelé microévaporateur [6-7], est un canal microfluidique avec une seule entrée, dont les dimensions typiques sont 10 μm x 100 μm x 1 cm (hauteur, largeur, longueur) (voir figure 1). Ce canal est moulé dans une matrice polymère transparente de polydiméthylsiloxane (PDMS) et connecté à un réservoir contenant le fluide complexe étudié.

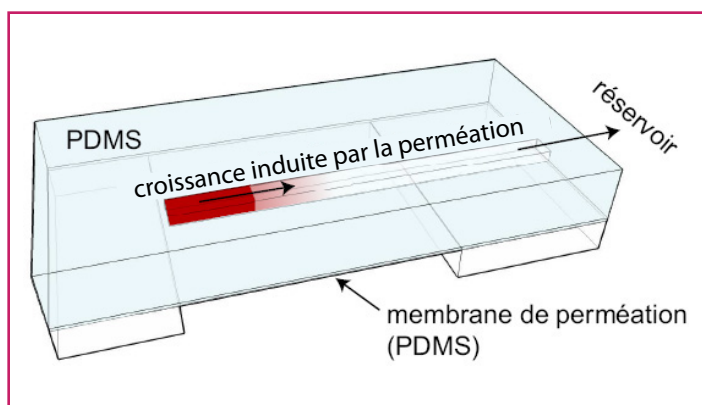


Figure 1 - **Microévaporateur schématique.** Le microcanal (10 μm x 100 μm x 1 cm) est relié à un réservoir de quelques μL . La pervaporation de l'eau à travers la membrane de polydiméthylsiloxane (PDMS) concentre les solutés au bout du canal jusqu'à la croissance d'un état dense (rouge).

Le canal est scellé par une membrane fine (environ 20 μm) de PDMS sur une des faces, et ce sur une longueur L_0 . Le PDMS, malgré son caractère hydrophobe, présente la particularité d'être perméable à l'eau (ainsi qu'à de nombreux autres solvants et à l'air). Ce mécanisme, dit de pervaporation, est largement utilisé pour la séparation liquide/liquide par des membranes de PDMS, mais est cependant très souvent négligé dans de nombreuses applications microfluidiques, car les taux de pervaporation (c'est-à-dire le débit d'eau qui traverse la membrane) sont très faibles – typiquement $v_e \approx 20$ nm/s à travers une membrane d'épaisseur $e \approx 10\text{-}30$ μm . Dans le cas du dispositif de la figure 1, la pervaporation le long du canal de longueur L_0 mène à un débit volumique donné par la relation $(wh)v_0 = (wL_0)v_e$, soit $v_0 = (L_0/h)v_e$. On voit ainsi l'importance du format microfluidique : même si v_e est petit, les débits d'entrée peuvent être non négligeables car le rapport L_0/h atteint aisément 1 000, soit $v_0 \approx 20$ $\mu\text{m}/\text{s}$, c'est-à-dire un débit volumique $(wh)v_0$ de l'ordre de quelques nanolitres par heure. Ce mécanisme de pompage passif est très similaire à celui de la circulation primaire de la sève dans les arbres. Les analogies sont si nombreuses que différents groupes ont

utilisé ces mêmes dispositifs en PDMS pour mimer le fonctionnement des feuilles [3-4].

Concentration passive

Dans le cas où le microévaporateur est relié à un réservoir contenant un fluide complexe donné, ce mécanisme de pompage passif transporte aussi par convection les solutés non volatils jusqu'au bout du canal, où ils se concentrent continuellement. Le microévaporateur présente alors de fortes analogies avec l'évaporation d'une goutte, qui concentre les solutés jusqu'à la ligne triple, menant ainsi à la tache de café. Le dispositif de microévaporation présente en revanche de nombreux atouts majeurs : la géométrie est contrôlée et fixe, le processus de concentration est continu, et il n'y a pas de ligne triple ni de surface libre.

Pour estimer plus quantitativement le taux de concentration dans le microévaporateur, il faut connaître précisément la compétition entre la convection liée à la pervaporation qui convoie les solutés au bout du canal, et la diffusion des solutés qui tend à s'opposer à cette concentration. Le long du canal microfluidique, le profil de vitesse suit simplement la loi $v(x) = v_0x/L_0 = x/t_e$, où t_e correspond au temps de vidange du canal. Cette décroissance du débit le long du canal d'évaporation induit l'existence d'une distance p pour laquelle la convection domine pour $x \gg p$, alors que la diffusion domine pour $x \ll p$. L'analyse simple des flux mis en jeu, flux diffusif $-Dc/p$ vs. flux convectif $c p/t_e$, montre simplement que $p^2 = D t_e$, où D est le coefficient de diffusion du soluté (m^2/s), et c la concentration en soluté.

Le processus de concentration peut ensuite se comprendre de la façon suivante : (i) le débit d'entrée dans le canal d'évaporation est simplement donné par $j_0 = (hw)c_0v_0$; (ii) les solutés sont ensuite transportés par convection au bout du canal, dans une « boîte » de taille p , où la concentration est homogénéisée par la diffusion. La conservation de la masse implique alors que le taux de concentration dans cette boîte suit simplement $(p w h)\Delta c = j_0\Delta t$, soit : $\Delta c/\Delta t = c_0 v_0/p$.

Le taux de concentration en soluté est donc directement contrôlé par des paramètres géométriques (L_0 , h), la pervaporation (via l'épaisseur de la membrane e et l'humidité de l'air) et la nature du soluté (D , c_0). La possibilité de contrôler finement ce taux de concentration, voire même de cribler facilement ce dernier via la microfabrication de canaux de longueurs et hauteurs différentes, fait de cette technique un outil puissant pour explorer le diagramme de phase de fluides complexes à différentes vitesses.

Au bout du canal, la concentration en soluté augmente continuellement, et jusqu'à atteindre éventuellement des états concentrés en solutés. L'analyse présentée ci-dessus peut alors être raffinée en prenant en compte l'évolution du débit d'évaporation du fluide complexe avec la concentration (une solution concentrée de polymère, par exemple, s'évapore moins vite que de l'eau pure), mais aussi en prenant en compte l'évolution des mécanismes de diffusion avec la concentration qui prennent un caractère collectif [8].

Nous illustrons ci-après deux applications de ce dispositif : la première pour sonder le diagramme de phase d'un composé dissous dans l'eau, et ce à l'échelle du nanolitre ; la seconde exploite la même idée mais focalisée sur les zones les plus concentrées du diagramme de phase, dans une « perspective matériaux », lorsque les solutés concentrés forment des phases extrêmement denses, cristallines ou non.

Diagramme de phase à l'échelle du nanolitre

L'un des intérêts les plus évidents de ce dispositif de microévaporation est de pouvoir porter hors d'équilibre un système quelconque de la matière molle. La concentration en bout de capillaire augmente continûment, de façon très simple dans les régimes dilués, puis complexe mais prévisible dans les régimes concentrés (sur la base de données physico-chimiques du système). Nous pouvons également inverser la problématique et tenter d'extraire des données physico-chimiques des profils de concentration « lus » dans les microcanaux. Néanmoins, le caractère hors d'équilibre peut sembler paradoxal pour extraire des informations thermodynamiques (e.g. diagramme de phase) et nous le contourons de deux façons : soit en concentrant extrêmement doucement le soluté, de sorte à être en situation de quasi-équilibre [9], soit de façon plus originale en générant un gradient de concentration stationnaire [10].

Cette dernière idée est très simple à mettre en œuvre : nous remplissons le réservoir et le microsystème avec une solution d'intérêt, diluée, attendons un temps déterminé que le soluté se concentre, puis remplaçons la solution dans le réservoir par de l'eau pure. Comme la pervaporation perdure, l'eau est drainée dans le microcanal et une quantité finie de soluté se retrouve piégée en bout de canal où la compétition convection-diffusion opère et génère un gradient stationnaire de concentration. L'étendue en concentration et spatiale du gradient dépend du système, du temps d'accumulation, de la vitesse d'évaporation, etc., mais reste similaire si les conditions extérieures ne changent pas.

Ainsi, le gradient peut être généré puis étudié par différentes techniques. Sur le cas d'un système modèle, un polymère à blocs commercial (Pluronic P104), nous avons utilisé la microscopie optique pour observer les textures des phases en présence, la microspectroscopie Raman pour mesurer leur concentration, et la diffusion des rayons X aux petits angles pour quantifier la nature des phases [10]. Ces observations sont rassemblées dans la *figure 2*. Le point le plus remarquable est une succession stationnaire de textures observées en microscopie optique (*figure 2A*), depuis la gauche du capillaire microfluidique, la zone la plus concentrée, vers la droite, la zone la plus diluée. Ces textures sont ici clairement visibles, car le microscope est muni de polariseurs et les textures en question correspondent à des phases optiquement anisotropes (biréfringentes). C'est une caractéristique habituelle des phases des systèmes auto-associatifs tels les tensioactifs ou le cas présent de polymères à blocs auto-associatifs. La nature même des textures biréfringentes est une aide précieuse à la détermination de la nature exacte des phases en question, mais reste en pratique un exercice de spécialiste.

De manière tout aussi remarquable, la microspectroscopie Raman nous permet de mesurer en tout point du microcanal la concentration en soluté (*figure 2B*). L'encart montre très clairement que le gradient de concentration s'étend d'environ 100 % en soluté en bout de canal ($x = 0$) à 0 % en

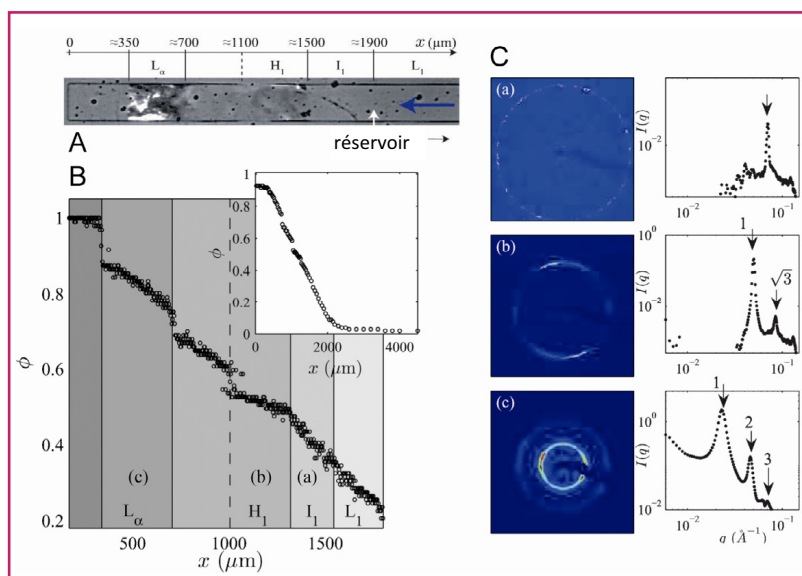


Figure 2 - A : image de microscopie sous polariseurs et analyseurs croisés du diagramme de phase hors équilibre au sein d'un microévaporateur (largeur du canal : 250 µm) ; B : profil de concentration, où ϕ est la fraction volumique en copolymère. Le long du diagramme, les lignes indiquent les transitions de textures observées ; C : clichés de diffraction des rayons X typiques obtenus sur le même gradient stationnaire. Les recouvrements angulaires mettent en évidence les pics caractéristiques des phases en présence.

Reproduit d'après [10] avec la permission de The Royal Society of Chemistry.

soluté après environ 2 mm. Par simple conservation de la masse, la quantité de matière totale contenue dans le microcanal (l'intégrale sur l'espace de ce profil de concentration) correspond exactement à $j_0 S \Delta t$, où j_0 est le flux d'entrée en soluté (c'est-à-dire la quantité de soluté qui entre dans le microévaporateur par unité de temps et de surface), $S = hw$ la section du canal et Δt le temps d'attente correspondant au temps où l'on a laissé la solution dans le réservoir avant de la remplacer par de l'eau pure. Ainsi, les paramètres opérationnels nous permettent de contrôler en partie l'étendue du gradient, mais la physico-chimie opère également par elle-même ! La *figure 2B* met en évidence des sauts de concentration à des positions précises, qui correspondent aux fronts de transition entre des textures successives (la zone de coexistence entre différentes phases).

Enfin, la diffusion des rayons X aux petits angles (réalisée sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL) permet de quantifier la nature exacte des phases. Encore une fois, en sondant point par point le canal et en collectant des clichés de diffraction sur ces clichés (*figure 2C*) offrent une signature dans L'ensemble de ces informations permet donc de reconstituer avec précision et continûment le diagramme de phase de ce polymère à blocs, sur un volume de l'ordre de la dizaine de nL, et la démonstration est faite ici sur un système connu pour valider la méthodologie. Dans des études actuelles, nous utilisons cette technique pour étudier le diagramme de phase de tensioactifs synthétisés à façon et dont les faibles quantités disponibles justifient le recours à une technique microfluidique. Enfin, gardons à l'esprit que le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique mais réellement hors d'équilibre, traversé par un écoulement d'eau induit par l'évaporation, et que certains effets cinétiques peuvent également rendre l'analyse moins directe.

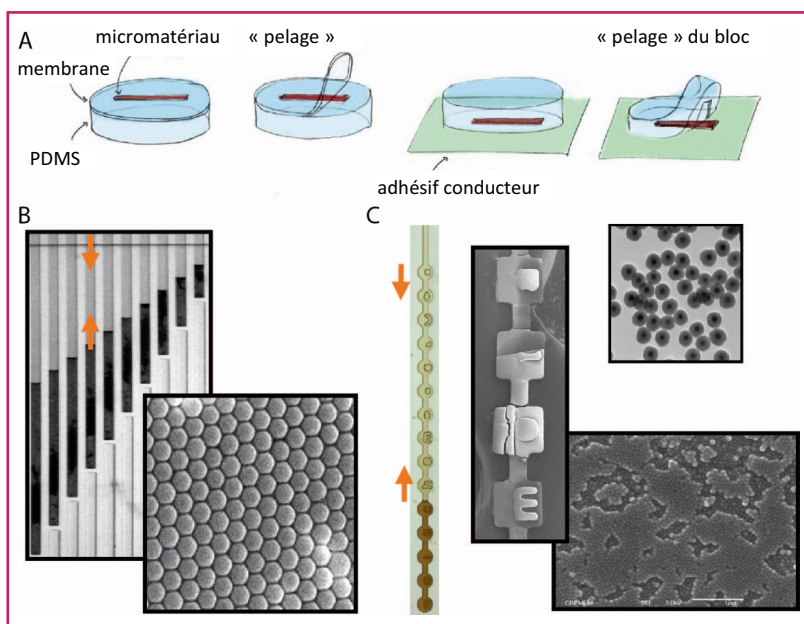


Figure 3 - A : procédure pour extraire le micromatériau d'un microévaporateur afin de l'observer sous un microscope électronique à balayage (MEB). B : mise en forme de cristaux colloïdaux. La largeur des canaux est de 50 μm, le diamètre des colloïdes 500 nm (voir l'image MEB de la surface d'un cristal). C : mise en forme de briques denses à partir de nanoparticules cœur-écorce (Ag@SiO₂, diamètre 100 nm, voir image en microscopie électronique à transmission). Les autres clichés MEB illustrent la mise en forme originale du micromatériau au sein d'un évaporateur tridimensionnel (largeur minimale 40 μm), ainsi que la compacité des briques réalisées.

Genèse de micromatériaux

L'exemple précédent montre que la technique de microévaporation permet de concentrer des solutés jusqu'à 100 % (selon le soluté et les conditions extérieures). Nous exploitons maintenant cette capacité pour mettre en forme des matériaux au format microfluidique. On peut légitimement se poser la question de la pertinence de fabriquer des matériaux à l'échelle du μm³ ; loin d'être un moyen de production, nous voyons l'outil microfluidique comme un moyen atypique pour générer des matériaux dans des conditions difficiles à obtenir autrement. À petite échelle, la turbulence et la gravité peuvent souvent être négligées et en évaporation microfluidique, le soluté se concentre de manière très « douce », où seule la diffusion vient contrecarrer le transport induit par l'évaporation. Ainsi, l'assemblage progressif des composants d'un matériau peut être mis en œuvre et observé *in situ*.

Nous avons initialement utilisé la microévaporation pour faire croître des opales synthétiques (cristaux colloïdaux) où la brique de base est une particule sphérique de taille de l'ordre du micromètre ; la microévaporation induit le transport des particules qui s'auto-assemblent sous forme cristalline à haute concentration [11]. La structure résultante est un cristal avec une modulation de densité à l'échelle du micromètre qui produit des iridescences spectaculaires (figure 3B). Cependant, la croissance d'opales n'est pas un réel défi technologique ou scientifique car de nombreuses techniques ont démontré leur potentiel en la matière.

De manière plus originale, nous avons reproduit la même expérience avec des nanoparticules métalliques de petit diamètre (~ 15-100 nm, figure 3C) [12-13]. Cette fois-ci, nous exploitons pleinement l'évaporation microfluidique

pour l'équivalence temps-concentration : plus nous attendons, plus le système se concentre, et pour des systèmes très dilués, il suffit d'attendre plus longtemps pour obtenir les mêmes effets que pour des systèmes concentrés. Or, les dispersions de nanoparticules métalliques sont souvent extrêmement diluées, ce qui rend inadéquates les méthodes utilisées pour générer des opales. Faire croître des solides de grandes dimensions formés de nanoparticules est donc un enjeu réel ; la microévaporation permet de relever ce défi.

Références

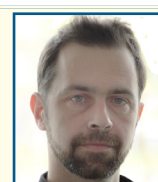
- [1] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., Contact line deposits in an evaporating drop, *Phys. Rev. E*, **2000**, 62, p. 756.
- [2] Whitesides G.M., The origins and the future of microfluidics, *Nature*, **2006**, 442, p. 368.
- [3] Noblin X., Mahadevan L., Coomaraswamy I.A., Weitz D.A., Holbrook N.M., Zwieniecki M.A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2008**, 105, p. 9140.
- [4] Wheeler T.D., Stroock A.D., The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree, *Nature*, **2009**, 445, p. 208.
- [5] Squires T.M., Quake S.R., Microfluidics: fluid physics at the nanoliter scale, *Rev. Mod. Phys.*, **2005**, 77, p. 977.
- [6] Leng J., Lonetti B., Tabeling P., Joanicot M., Ajdari A., Microevaporators for kinetic exploration of phase diagram, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 96, p. 08450.
- [7] Salmon J.B., Leng J., Application of microevaporators to dynamic exploration of the phase diagram, *J. Appl. Phys.*, **2010**, 107, p. 084905.
- [8] Schindler M., Ajdari A., Modeling phase behavior for quantifying micro-pervaporation experiments, *Eur. Phys. J. E*, **2009**, 28, p. 27.
- [9] Moreau P., Dehmoune J., Salmon J.B., Leng J., Microevaporators with accumulators for the screening of phase diagrams of aqueous solutions, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 95, p. 033108.
- [10] Daubersies J., Leng J., Salmon J.B., Steady and out-of-equilibrium phase diagram of a complex fluid at the nanoliter scale: combining microevaporation, confocal Raman imaging and small angle X-ray scattering, *Lab Chip*, **2013**, 13, p. 910.
- [11] Merlin A., Salmon J.B., Leng J., Microfluidic-assisted growth of colloidal crystals, *Soft Matter*, **2012**, 8, p. 3526.
- [12] Massé P., Momet S., Duguet E., Tréguer-Delapierre M., Ravaine S., Iazzolino A., Salmon J.B., Leng J., Synthesis of size-monodisperse spherical Ag@SiO₂ nanoparticles and 3-D assembly assisted by microfluidics, *Langmuir*, **2013**, 29, p. 1790.
- [13] Angly J., Iazzolino A., Salmon J.B., Leng J., Chandran S.P., Ponsinet V., Desert A., Le Beulze A., Mornet S., Tréguer-Delapierre M., Correa-Duarte M.A., Microfluidic-induced growth and shape-up of three-dimensional extended arrays of densely packed nanoparticles, *ACS Nano*, **2013**, 7, p. 6465.



J.-B. Salmon

Jean-Baptiste Salmon et Jacques Leng sont chargés de recherche, Laboratoire du Futur (LOF), UMR 5258, Unité mixte de recherche Solvay/Universités de Bordeaux/CNRS*.

Jean-Baptiste Salmon a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2013.



J. Leng

* LOF, UMR 5258, Unité mixte de recherche Solvay/Universités de Bordeaux/CNRS, 178 avenue Schweitzer, F-33608 Pessac. Courriels : jean-baptiste.salmon-exterieur@solvay.com ; jacques.leng-exterieur@solvay.com