

## Transport et colmatage dans des pores modèles

Suite à ma première expérience dans le domaine du **transport** microfluidique en stage de M2, j'ai souhaité mettre à profit dans ce domaine les différentes compétences et méthodes d'analyse développées au cours de ma thèse et de mon séjour en Espagne. C'est pourquoi j'ai effectué un deuxième stage **post-doctoral** au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS à Toulouse. Celui-ci porte à la fois sur le transport de particules dans des **pores modèles** et sur le colmatage induit par ces mêmes particules. Ce travail s'inscrit d'une part dans le cadre de la chaire d'attractivité *NEMESIS*, portée par le professeur américain Jeffrey Morris, qui s'attache à étudier les écoulements de suspensions concentrées à différentes échelles. D'autre part, ces recherches s'effectuent dans la continuité du projet ANR *PolyTransFlow* qui est une **collaboration multi-disciplinaire** (chimistes, biologistes, physiciens) qui vise à caractériser le transport de médicaments depuis le sang vers les tissus. L'étude du comportement des fluides aux échelles micrométriques et nanométriques est un domaine en plein essor depuis une vingtaine d'année [1]. L'apparition des laboratoires sur puce nécessite en effet une compréhension fine des problématiques de transport et des phénomènes physiques induits à ces échelles où les phénomènes de surface sont prépondérants. Par ailleurs le transport microfluidique est un élément clef dans nombre de processus biologiques (circulation sanguine, transport de nanovecteurs) ou industriels (filtration, génie de procédés). Or l'évolution des techniques de micro-fabrication permet un contrôle accru de la géométrie des micro et nanosystèmes permettant l'étude de "systèmes modèles" aux paramètres bien contrôlés. Le **transport de particules dans des environnements confinés** fait en effet appel à des phénomènes complexes liant matière molle, physico-chimie des surfaces et mécanique des fluides.

Des canaux de différentes dimensions ont été gravés par photo-lithographie dans un *wafers* en silicium. Pour cela le silicium est enduit d'une résine photo-sensible qui est illuminée par un rayonnement UV à travers un masque représentant les canaux que l'on souhaite graver. Un développement permet d'ôter la résine des zones non illuminées. Finalement une gravure plasma vient attaquer le silicium sur les zones sans résine. Le *wafers* est ensuite fermé avec du verre pour la visualisation. Une puce est schématisée sur la figure 1. Un microcanal d'approvisionnement est connecté à un microcanal de sortie (en bleu) par dix nanocanaux de profondeur  $h$  constante comprise entre 330 et 3390 nm, de largeur  $w = 5$  ou  $10 \mu\text{m}$  et de longueur  $L = 50 \mu\text{m}$ . La figure 2 montre une micrographie des nanocanaux. Un système commercial permet de contrôler la pression aux quatre points d'entrée de la puce. L'intérêt réside ici dans la dimension sub-micrométrique des canaux qui permet l'étude de suspensions potentiellement fortement browniennes à des échelles comparables aux échelles d'interactions physico-chimiques.

## Transport de particules déformables dans des pores modèles

Le transport de particules dures et sphériques dans des microcanaux semble désormais assez bien compris, hormis peut-être pour des taux de confinement  $r = d/h$  proches de 1 (où  $d$  représente le diamètre de la bille) [2] ou en présence de rugosités importantes [?]. En revanche le comportement de particules **déformables** dans de tels canaux est encore peu étudié malgré les applications possibles et le **pont possible entre matière molle et microfluidique**. Des capsules polymères pourraient par exemple être utilisées en tant que nanovecteurs de médicaments anti-cancéreux vers les cellules tumorales.

Il s'agit ici de comparer le transport de particules dures et d'**auto-assemblages polymères déformables**, appelés polymersomes, dans des nanocanaux pouvant mimer l'espace entre cellules endothéliales dans un capillaire sanguin irrigant une tumeur ou bien des pores dans une membrane ou une roche. Les particules dures utilisées sont en latex, monodisperses et sont traitées de manière à les rendre fluorescentes. Les polymersomes sont des auto-assemblages de PEO-PMMA. Le procédé de fabrication permet la création d'une coque sphérique déformable [3] constituée d'une bi-couche de polymères. Ils sont polydisperses et également fluorescents. La

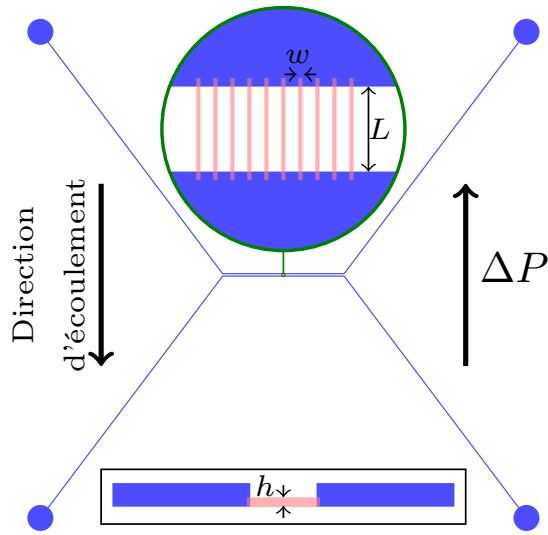


FIGURE 1 – Schéma des puces utilisées. Le zoom représente les nanocanaux, l’insert une vue de côté. Pour les dimensions, se référer au texte.

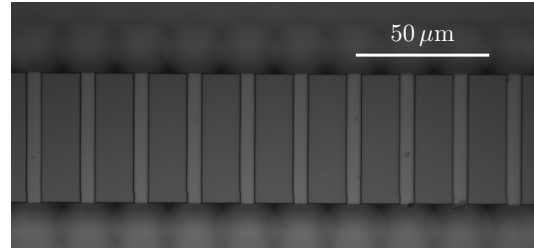


FIGURE 2 – Image en lumière blanche des nanocanaux, visibles en clair, reliant les microcanaux.

dimension moyenne des différents types d’objets utilisés est comprise entre 100 nm et 1100 nm. Ce sont les dimensions envisagées dans le cadre de la vectorisation de médicaments. Certains de ces objets sont donc fortement browniens dans les conditions de température ambiante ajoutant une complexité au problème observé. Une chute de pression  $\Delta P$  est imposée entre les deux microcanaux. Cela permet le passage d’une suspension constituée d’un tampon phosphate salin dilué et d’objets (billes ou polymersomes) pour une fraction volumique de l’ordre de  $\times 10^{-6}$ . Les objets sont suivis par microscopie de fluorescence et les trajectoires reconstruites à l’aide d’algorithmes dédiés que j’ai développés lors mon séjour au LAAS.

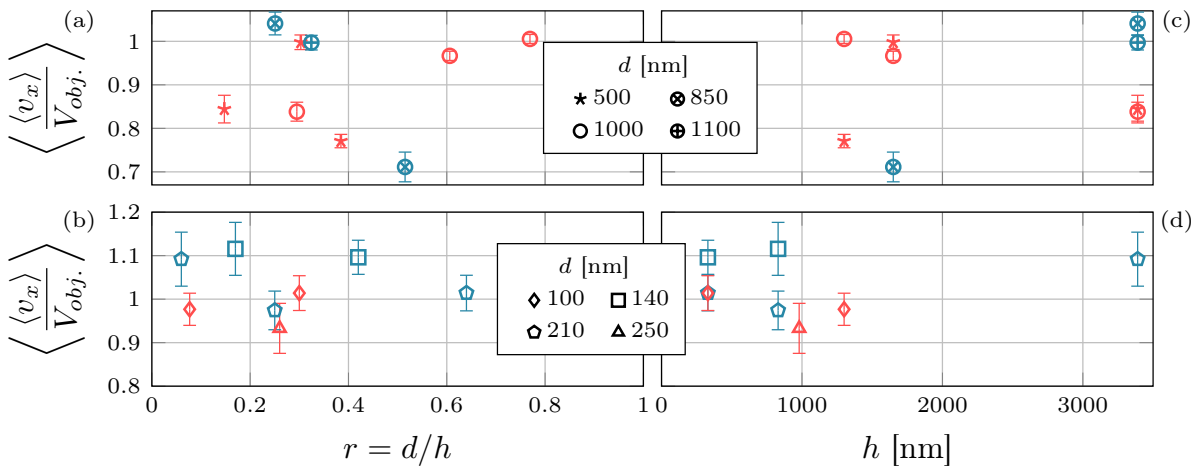


FIGURE 3 – Moyenne sur différentes chutes de pression de la vitesse longitudinale moyenne des objets normalisée par leur vitesse moyenne théorique en fonction du confinement  $r$  et de la profondeur  $h$  du nanocanal : (a,c) particules peu browniennes, (b,d) particules fortement browniennes. Les points bleus représentent des polymersomes, les rouges des billes.

Afin d’être aussi précis que possible, la forme rectangulaire des nanocanaux est prise en compte pour évaluer la vitesse du fluide. La vitesse moyenne  $V_{Obj.}$  d’un ensemble d’objets sphériques répartis de manière homogène dans les nanocanaux peut alors être calculée en prenant en compte la loi de Faxén et les interactions hydrodynamiques entre les particules et les parois [4]. Deux cas sont séparés : les particules peu browniennes ( $d \geq 500$  nm) et les particules fortement

browniennes ( $d \leq 250$  nm). Pour ces deux cas respectifs, les figures 3 (b) et (d) montrent la moyenne sur plusieurs chutes de pression du rapport entre vitesse longitudinale moyenne mesurée des objets  $\langle v_x \rangle$  et leur vitesse théorique  $V_{obj}$  en fonction du confinement. Les figures 3 (a) et (c) tracent ces mêmes données en fonction de la profondeur du nanocanal. Malgré la statistique importante (de l'ordre de 10000 trajectoires), on observe une certaine complexité dans le comportement des objets. Si les objets sont répartis uniformément dans les canaux, le rapport évoqué plus haut devrait être proche de l'unité. Or dans le cas de particules browniennes, on constate que dans certaines configuration les polymersomes tendent à aller un peu plus vite (jusqu'à 10% supplémentaires) tandis que les billes sont au voisinage de 1. Il est toutefois délicat d'extraire un comportement général.

Lorsque l'on observe les particules peu browniennes (figures 3 (a) et (c)), des comportements plus surprenants apparaissent. On constate que dans le cas de billes rigides, certaines configurations mènent à des vitesses sensiblement inférieures à la vitesse attendue (jusqu'à 22%). Dans les canaux les plus profonds ( $h = 3390$  nm), les billes de diamètre  $d = 500$  et  $1000$  nm ont des vitesses moyennes similaires et inférieures d'environ 15% à la vitesse attendue. Nous attribuons cela à une **répartition non homogène** des particules dans le canal. Dans une géométrie similaire, il a en effet déjà été observé que la distribution était alors bimodale dans la profondeur du canal [5]. Une telle inhomogénéité pourrait trouver son origine dans des écoulements tri-dimensionnels induits par la marche entre le microcanal et les nanocanaux comme cela a pu être formalisé auparavant [6]. Le caractère peu brownien des particules ne permet pas une ré-homogénéisation des particules dans le canal. Pour des confinements et des profondeurs intermédiaires ( $d = 500$  nm dans des canaux de  $h = 1300$  et  $1650$  nm), des comportements opposés sont observés et pourraient être dus à une distribution de particules différente selon la profondeur du canal donnant accès à une bande de vitesse différente. Dans les cas très confinés en revanche ( $r > 0.6$ ), la vitesse moyenne mesurée est très proche de celle attendue. Cela est dû au fait qu'un tel confinement rend caduque la notion de répartition inhomogène et bien que les particules soient peu browniennes, elles peuvent parcourir toute la bande de vitesse accessible. Enfin, concernant les polymersomes peu Browniens, on constate une **différence radicale** dans les canaux les plus profonds puisque la vitesse moyenne est proche de celle attendue. Ils sont donc plus rapides que des billes rigides dans ce cas. En découpant le canal en plusieurs sections le long de l'écoulement nous n'avons pas observé d'évolution de la vitesse des objets, rejetant l'hypothèse d'une migration des particules lors de leur parcours dans le canal. Par ailleurs des simulations numériques ont montré que la polydispersité des objets n'influe pas la distribution de vitesse. Nous faisons donc l'hypothèse que la flexibilité des polymersomes provoque une migration au moment du resserrement des lignes de courant lors de la transition entre micro et nanocanal et donc une répartition différente de ceux-ci à l'entrée des nanocanaux. Ces travaux font l'objet d'un **article** en préparation [A<sub>p</sub>1].

## Colmatage de pores modèles

La problématique du **colmatage de pores** par des particules en suspension présente de nombreux intérêts par exemple dans le domaine de la filtration de l'eau à travers des membranes poreuses ou bien dans celui des **milieux fracturés** tels les bétons ou les roches [7]. Alors que le colmatage de milieux poreux tels que les membranes a été largement étudié à l'échelle macroscopique, ce n'est que récemment que des études ont débuté pour la compréhension du colmatage à l'échelle d'un pore [8]. Des études récentes ont mis en évidence les différents paramètres intervenant sur le colmatage et la forme du bouchon tels que la force ionique, la compétition entre diffusion et advection (caractérisée par le nombre de Péclet) ou le débit [9–11]. D'autres études ont proposé des mécanismes expliquant l'amorçage du colmatage [12, 13]. Nous nous intéressons dans le cadre de ce travail au colmatage de pores par adhésion et accumulation de particules **browniennes**, phénomène encore non étudié et pourtant central dans nombre de processus industriels. Les techniques de micro-fabrication actuelles nous permettent désormais d'explorer de telles échelles. La croissance du bouchon de colmatage et sa structure sont au

centre de nos investigations. Nous utilisons pour cela le même dispositif microfluidique que celui évoqué plus haut. Une suspension de billes de latex fluorescentes de 250 nm de diamètre est injectée dans le microcanal d’approvisionnement. Les billes sont dispersées soit dans de l’eau ultrapure (force ionique  $I \approx 2 \times 10^{-4}$  mM) soit dans une solution de tampon phosphate salin ( $I = 3$  mM). La concentration en particules est dix fois supérieure au cas précédent (fraction volumique  $\Phi = 4 \times 10^{-5}$ ). Une différence de pression est imposée à travers les nanocanaux (de profondeur 830 nm) permettant le passage de la suspension. Nous observons sur les temps longs l’accumulation des particules à l’entrée de ces derniers. La figure 4 montre quelques images mettant en évidence le développement de trois bouchons à l’entrée des pores.

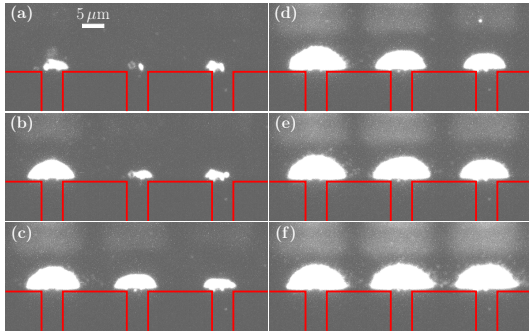


FIGURE 4 – Image en fluorescence du développement des bouchons lors du colmatage de trois pores modèles (délimités par les traits rouges). Les temps de prise de vue sont  $t = 1333, 1999, 2666, 2999, 3333, 3999$  s.

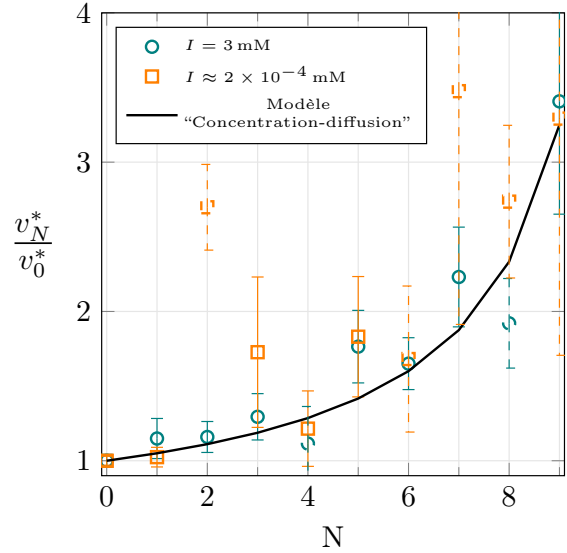


FIGURE 5 – Évolution du taux de croissance des bouchons lorsque  $N$  pores sont saturés (normalisé par le taux lorsqu’aucun ne l’est) en fonction de  $N$ . Le modèle décrit dans le texte est également représenté. Les pointillés représentent des configurations avec de faibles statistiques.

Cette thématique a fait l’objet de différentes études et analyses. Je me suis notamment intéressé à l’influence d’un écoulement transverse dans le microcanal afin de caractériser la compétition entre agrégation des colloïdes et érosion due à cet écoulement. Une forte dépendance avec la force ionique a été mise en avant. La structure des bouchons a également été étudiée, particulièrement en observant la manière dont ils se désagrègent une fois la pression relâchée. Nous avons vu qu’une majorité des bouchons est en fait constituée d’un verre répulsif tandis que seule une petite partie des particules sont effectivement collées aux surfaces ou entre elles. En l’absence de sel, nous avons également pu observer l’apparition d’une **“couche de polarisation”**, c’est à dire d’une sur-concentration de particules au voisinage immédiat des bouchons. Cela permet de mettre en évidence la compétition entre les forces hydrodynamiques imposées aux particules, et la diffusion brownienne. Ces observations font l’objet d’un **article** en préparation [A<sub>p</sub>3].

L’observation la plus forte est celle d’une **interaction entre les pores** au cours du processus de filtration. Cette interaction est visible lorsque l’on mesure le taux de croissance des bouchons en fonction du nombre  $N$  de pores dont le bouchon ne croît plus (saturé) :  $v_N^*$ . En normalisant ce taux de croissance par celui mesuré en l’absence de pore saturé, on peut le tracer en fonction de  $N$ . Cela nous amène au graphique présenté figure 5. Une telle observation est à ma connaissance inédite. L’origine physique d’un tel comportement se trouve dans le caractère Brownien de la suspension. Lorsqu’un pore est saturé il est encore largement perméable au fluide [14]. Des particules sont donc encore advectées au voisinage du bouchon sans pouvoir ni passer au travers ni s’accumuler amenant une augmentation locale de concentration. Sous l’effet du **transport diffusif**, ces particules sur-numéraires se déplacent vers les pores voisins,

augmentant la concentration à leur entrée et donc le taux de croissance des bouchons [9]. J'ai formalisé ceci sous la forme d'un **modèle** nommé "concentration-diffusion" qui prend également en compte l'aspect stochastique du processus : les combinaisons de pores libres et saturés à un  $N$  donné sont multiples. La loi qui en résulte épouse très bien les données (voir courbe figure 5). Ces résultats font l'objet d'une **lettre** soumise à *Physical Review Letters* [15].

## Références

- [1] G. M. Whitesides, *Nature* **442**, 368 (2006).
- [2] H. Ranchon, V. Picot, and A. Bancaud, *Scientific Reports* **5** (2015), 10.1038/srep10128.
- [3] K. Jaskiewicz, M. Makowski, M. Kappl, K. Landfester, and A. Kroeger, *Langmuir* **28**, 12629 (2012).
- [4] L. Pasol, M. Martin, M. Ekiel-Jezewska, E. Wajnryb, J. Blawdziewicz, and F. Feuillebois, *Chemical Engineering Science* **66**, 4078 (2011).
- [5] B. Dersoir, *La physique du colmatage : de la particule colloïdale au bouchon*, Ph.D. thesis, Université de Rennes, Rennes (2015).
- [6] L. Guglielmini, R. Rusconi, S. Lecuyer, and H. A. Stone, *Journal of Fluid Mechanics* **668**, 33 (2011).
- [7] W. Zhang, X. Tang, N. Weisbrod, and Z. Guan, *Journal of Mountain Science* **9**, 770 (2012).
- [8] E. Dressaire and A. Sauret, *Soft Matter* **13**, 37 (2017).
- [9] H. M. Wyss, D. L. Blair, J. F. Morris, H. A. Stone, and D. A. Weitz, *Physical Review E* **74** (2006), 10.1103/PhysRevE.74.061402.
- [10] B. Dersoir, M. R. de Saint Vincent, M. Abkarian, and H. Tabuteau, *Microfluidics and Nanofluidics* **19**, 953 (2015).
- [11] M. Robert de Saint Vincent, M. Abkarian, and H. Tabuteau, *Soft Matter* **12**, 1041 (2016).
- [12] P. Bacchin, A. Marty, P. Duru, M. Meireles, and P. Aimar, *Advances in Colloid and Interface Science* **164**, 2 (2011).
- [13] P. Duru and Y. Hallez, *Langmuir* **31**, 8310 (2015).
- [14] M. Hieke, J. Ruland, H. Anlauf, and H. Nirschl, *Chemical Engineering & Technology* **32**, 1095 (2009).
- [15] O. Liot, A. Singh, P. Bacchin, P. Duru, J. F. Morris, and P. Joseph, *arXiv:1711.10881 [cond-mat, physics:physics]* (2017), arXiv : 1711.10881.