

Développement d'un microsystème de micro-extraction liquide-liquide à interfaces stabilisées par patterning hydrophobe/hydrophile résistant pour l'analyse des radionucléides

C. MARIET (CEA) / C. GUYON (Chimie ParisTech)

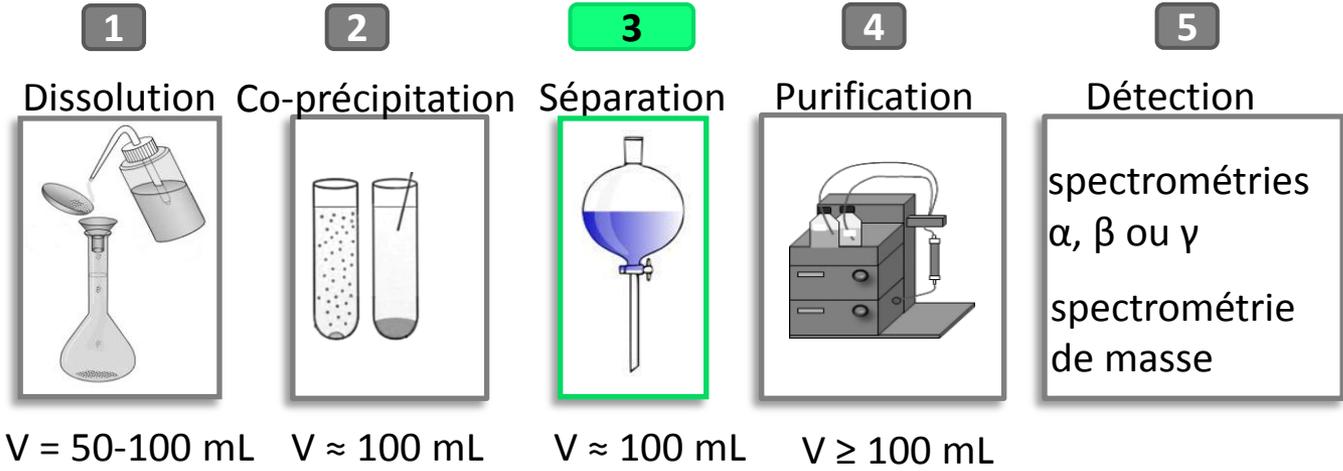


1. Equipe «Procédés, Plasmas, Microsystèmes, PSL*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR 8247 C. GUYON, I. MABILLE, S. CAVADIAS, W. ABOUSSAOUD (ATER), M. TATOULIAN

2. Laboratoire de développement analytique nucléaire isotopique et élémentaire CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS C. MARIET, G. HELLE

3. Equipe Ressources et Matériaux pour un Monde Durable PSL*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR 8247, G. COTE, A. CHAGNES

Contexte : analyses radiochimiques



- génère des déchets (qq 100 mL par analyse),
- temps d'analyse élevés,
- exposition des opérateurs importante,
- difficilement automatisable.



Microfluidique⁽¹⁾: SCIENCE et TECHNOLOGIE des systèmes utilisant de faibles volumes (μL)

(1) Whitesides , Nature ,442, 368 , 2006

Largeur des microcanaux $\approx 100 \mu\text{m}$

- Réduction des volumes (REACH, chimie verte)
- Réduction du temps d'analyse
- Automatisation des analyses, couplages
- Réduction des coûts

BATCH
 $\approx 100 \text{ mL}$
 min ou h

MICROSYSTEME
 $\approx 500 \text{ nL}$
 quelques s ou min

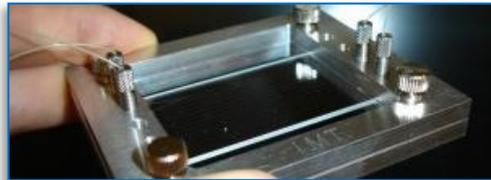
Objectif:

Miniaturiser l'extraction liquide-liquide pour les protocoles d'analyse

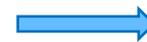
Acides concentrés, solvants agressifs, radionucléides



- Prototypes en copolymère d'oléfine cyclique (COC)
- Microsystèmes finalisés en verre



- Géométrie du microcanal



 Phase organique

 Phase aqueuse

largeur H = 100 μm ; profondeur W = 40 μm
longueurs L = 8 cm ; 12 cm ; 20 cm

Schéma du montage expérimental

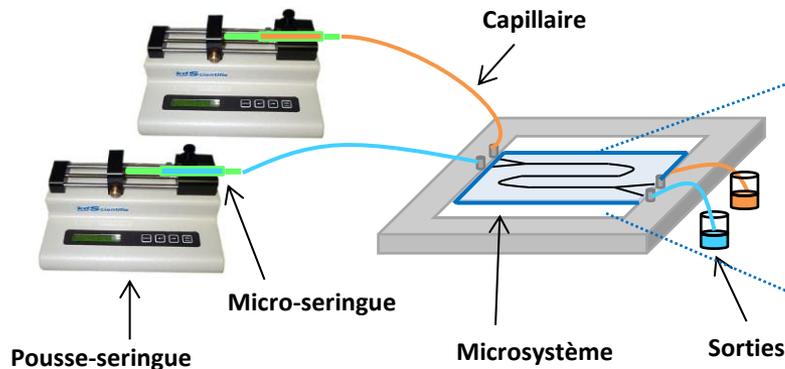
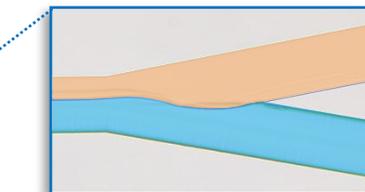
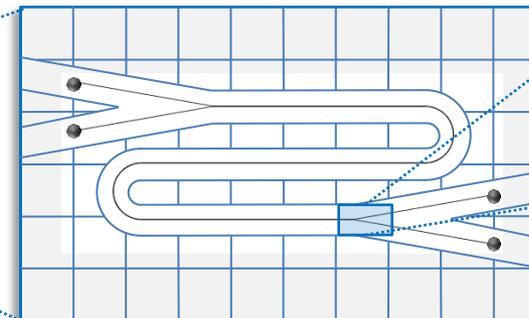


Schéma du microsystème

Écoulements parallèles



Photographie microscope
Phases séparées

Stratégie:

Contrôler l'hydrodynamique: écoulements parallèles et phases séparées

Cas 1 (2): U(VI) / Aliquat® 336

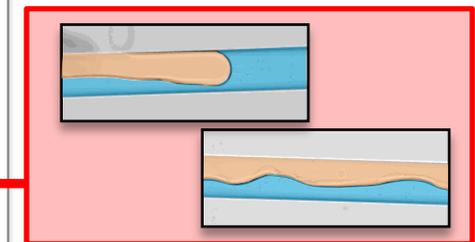
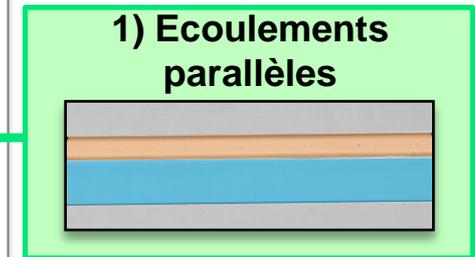
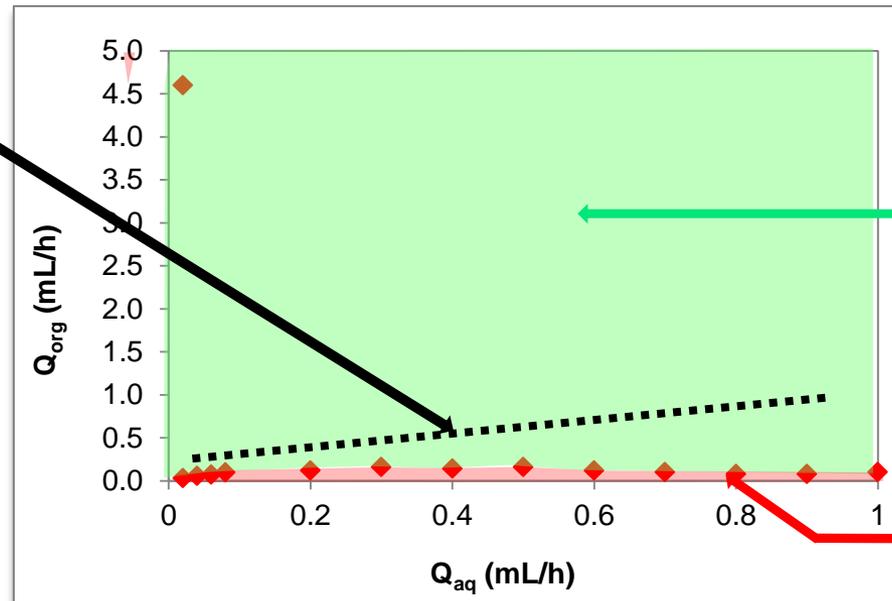
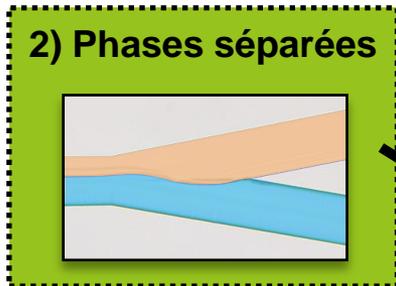
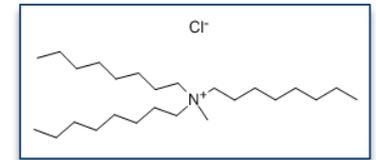
- Echangeur d'anions
- Cinétique rapide

Phase aqueuse :

- analyte : **U(VI) 10^{-5} M**
- milieu aqueux : **HCl 5 M**

Phase organique :

- extractant : **Aliquat® 336 10^{-2} M**
- diluant : ***n*-dodécane**
- modificateur de phase : **1-décanol 1% (v/v)**



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

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

$R_U = (86,8 \pm 0,7) \% \approx R_{U,batch} = (85,2 \pm 1,2) \%$

Equilibre atteint en microsystème en 6 secondes

L = 12 cm

Stratégie:

Contrôler l'hydrodynamique: écoulements parallèles et phases séparées

Cas 2 ⁽²⁾: Eu(III) / malonamide

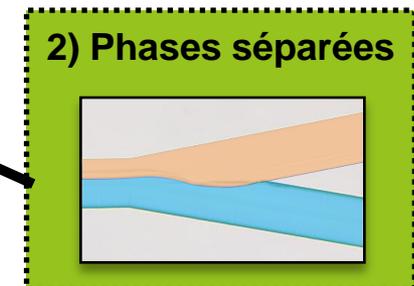
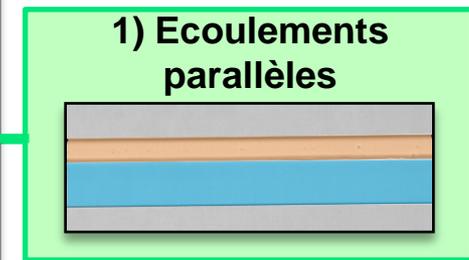
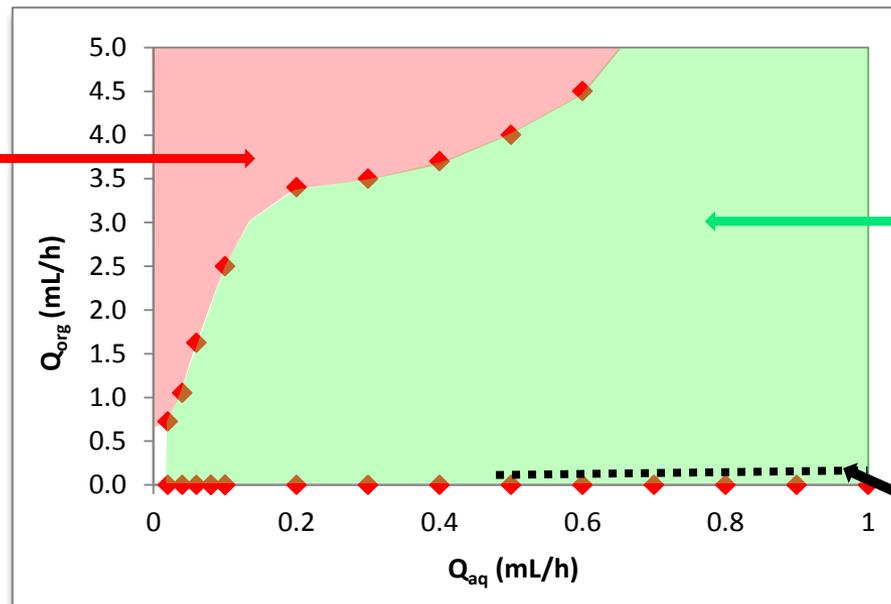
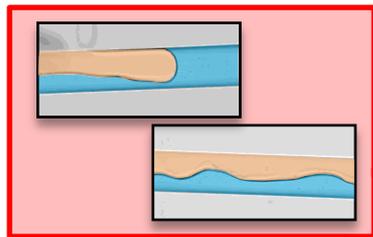
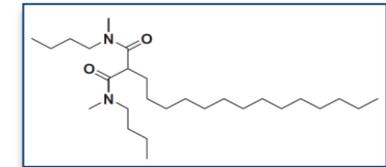
- Extractant neutre
- Cinétique lente

Phase aqueuse :

- analyte : **Eu(III) 10^{-2} M**
- milieu aqueux : **HNO₃ 4 M**

Phase organique :

- extractant : **malonamide 1 M**
- diluant : ***n*-dodécane**



$Q_{aq} \geq 0,5 \text{ mL.h}^{-1}$
 $Q_{aq} / Q_{org} = \mu_{org} / \mu_{aq} \approx 14$



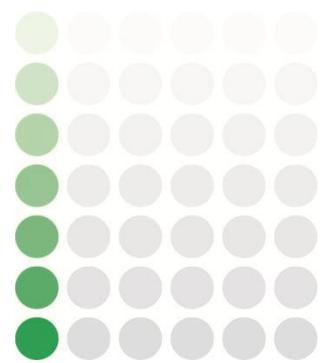
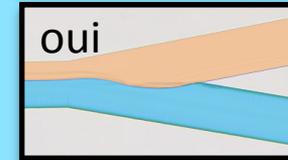
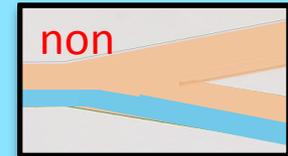
$R_{Eu} = (30,2 \pm 0,9) \% < R_{Eu, batch}$
 $L = 20 \text{ cm}$

Objectif: stabiliser et ralentir les écoulements

→ ralentir la phase aqueuse (à désenrichir): meilleure extraction

→ utiliser des débits plus faibles : économie de solvants

tout en conservant des écoulements parallèles et des phases séparées



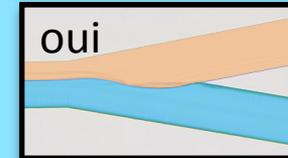
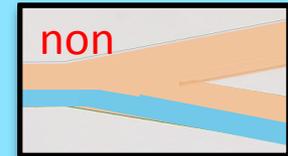
Objectif: stabiliser et ralentir les écoulements

Stratégie: fonctionnaliser les microcanaux

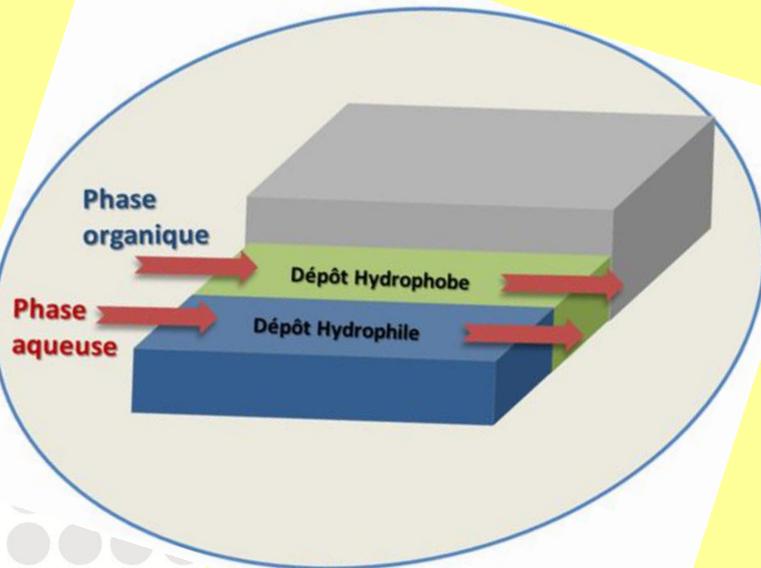
→ ralentir la phase aqueuse (à désenrichir): meilleure extraction

→ utiliser des débits plus faibles : économie de solvants

tout en conservant des écoulements parallèles et des phases séparées



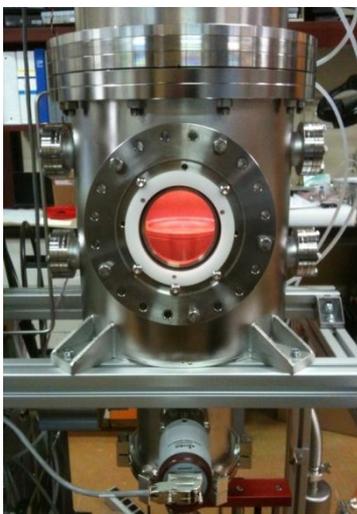
→ Confiner les phases chacune de « leur côté » du microcanal



1- optimisation du procédé de dépôts sur COC et verre

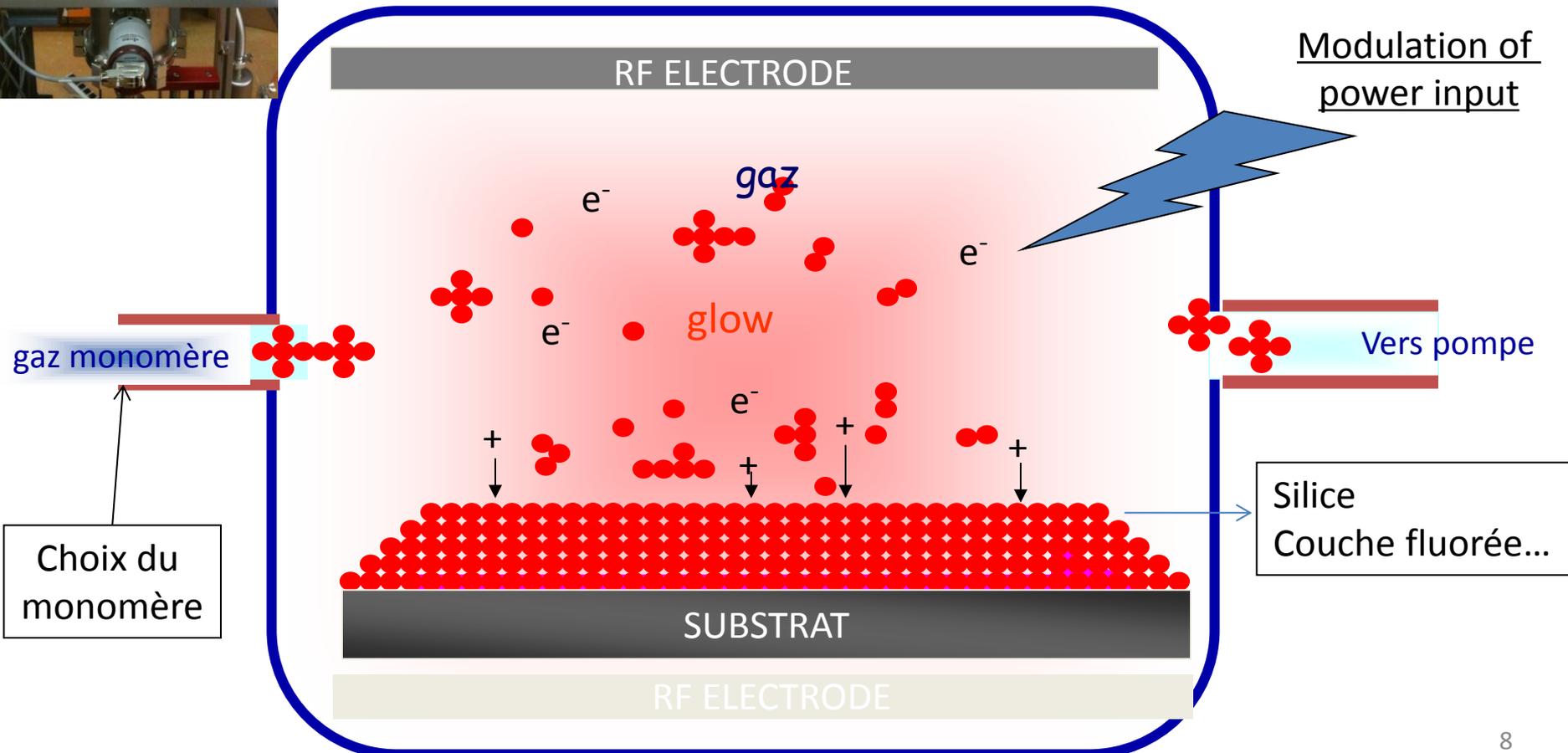
2- tests de résistance aux acides des revêtements hydrophiles (silice) et hydrophobes (Teflon like)

Modifications de surface par procédé plasma



Plasma → gaz partiellement ionisé qui contient espèces réactives:
Ions, électrons, radicaux,
Neutres excités, photons...

Réacteur PECVD (Plasma-enhanced chemical Vapor deposition)
Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma pour élaboration de revêtements organiques/inorganiques

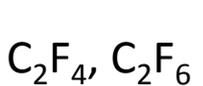


Modifications de surface par procédé plasma

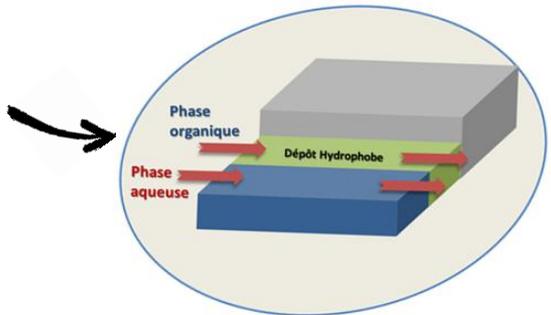
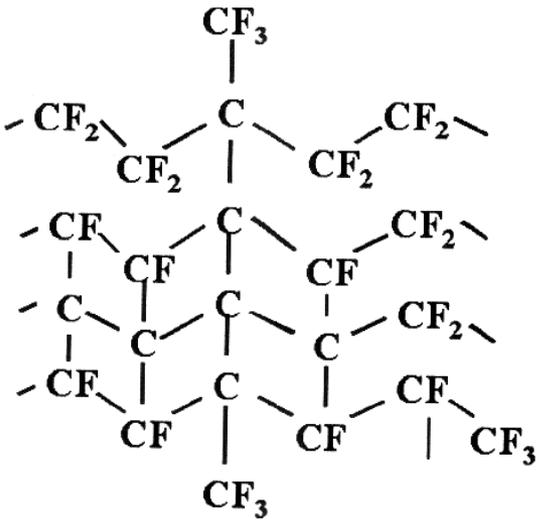
Caractéristiques des films obtenus par polymérisation plasma :

- 1. Contrôle du degré de réticulation des couches déposées (résistance à solubilisation)
- 2. Dépôts fortement adhérent au substrat sous jacent

1. Revêtement hydrophobe → Dépôt couche fluorée



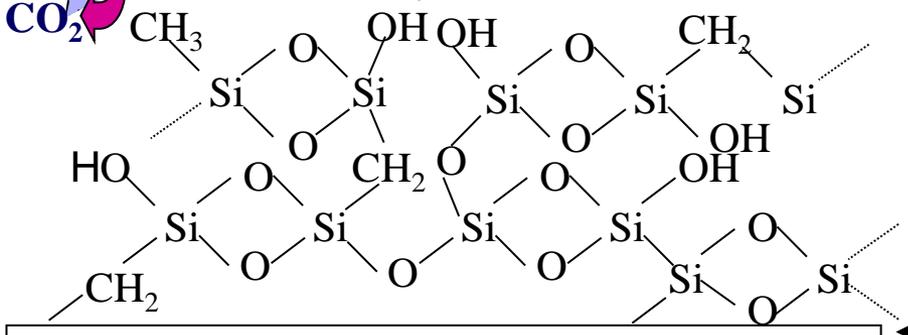
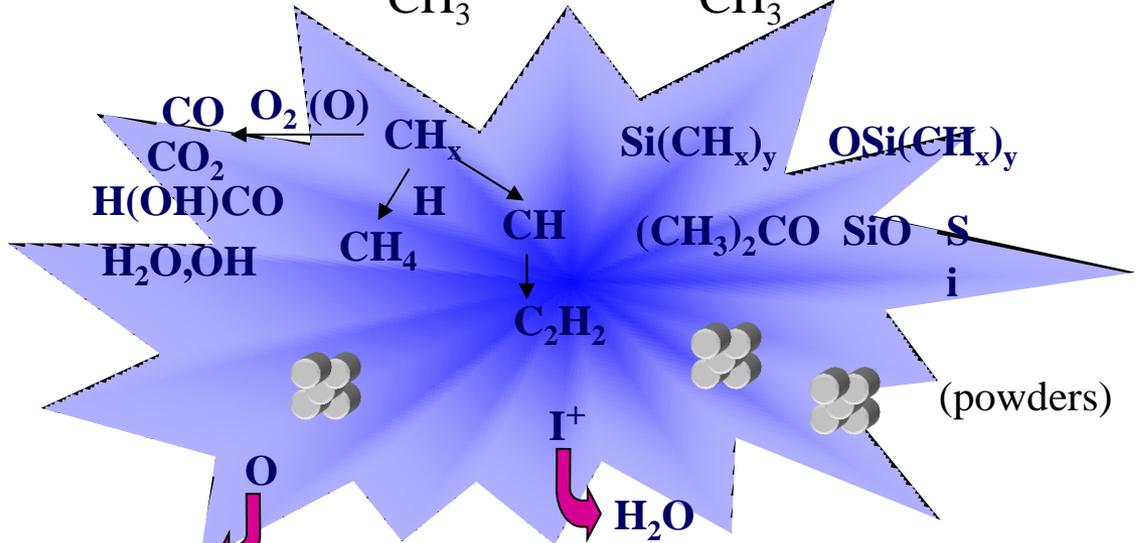
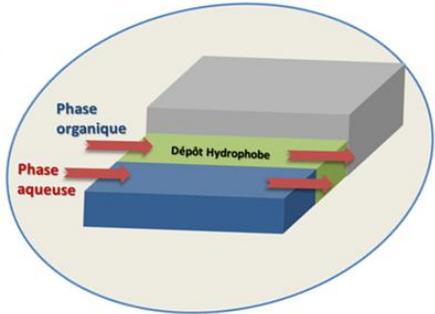
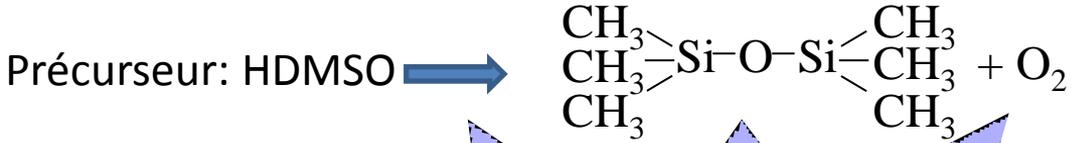
Plasma



Présence de groupements $CF_2, CF_3, CF, C-CF, CHF, CHF_2$

Modifications de surface par procédé plasma

2. Revêtement hydrophile → Dépôt de silice par PECVD



Substrat

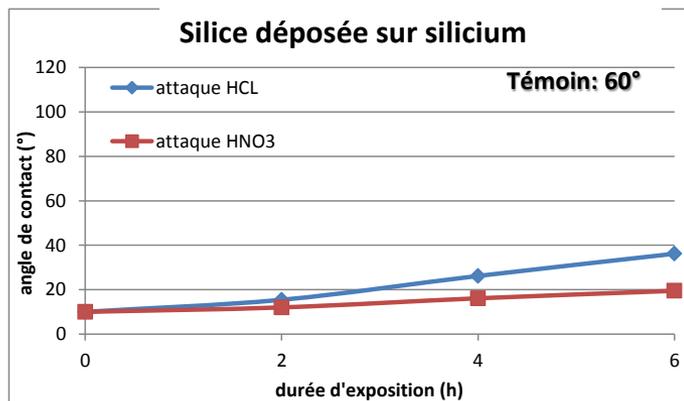
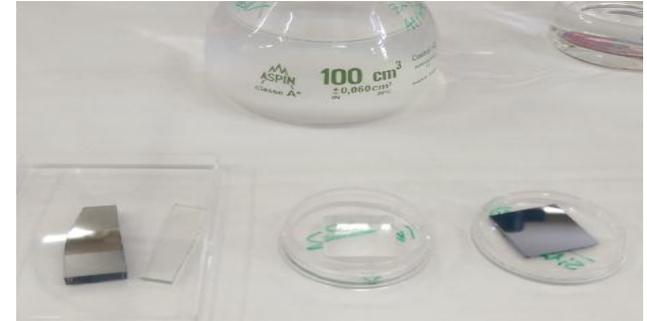
Formation de groupements silanols

Caractérisation des films obtenus par polymérisation plasma

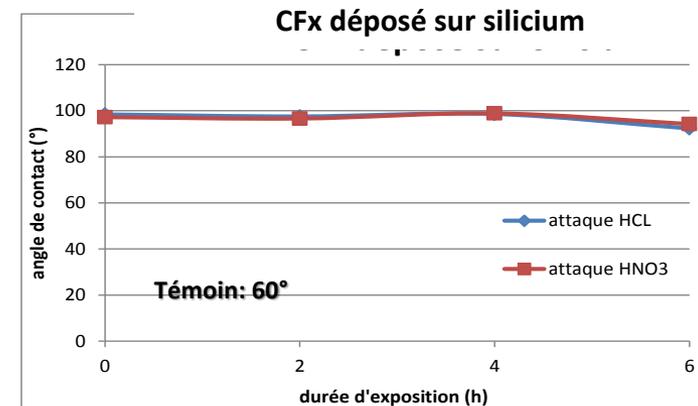
Obtention de couches à propriétés hydrophiles/hydrophobes
résistantes aux attaques acides...

Acides testés : HCl et HNO₃ à 6 mol/L

Durées d'attaque : 2, 4 et 6 heures (en mode statique)

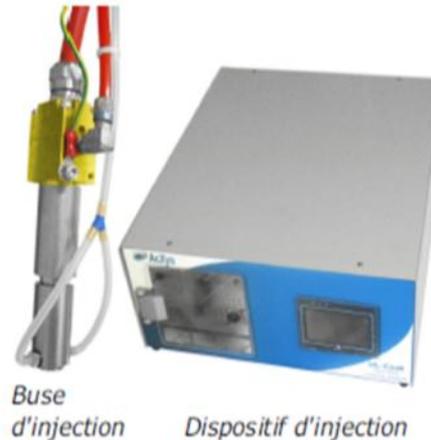
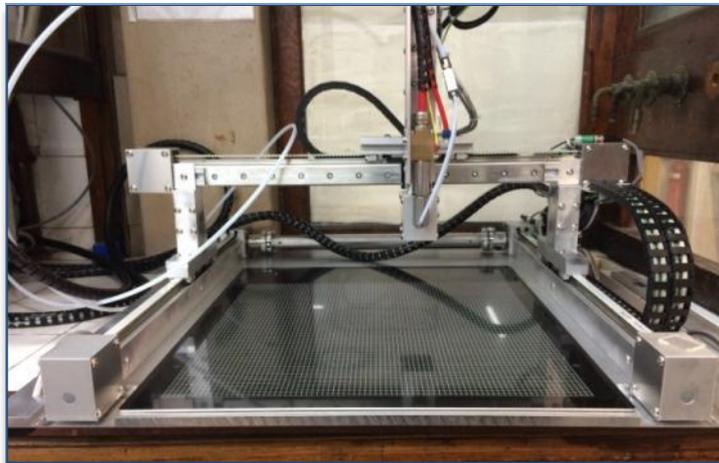
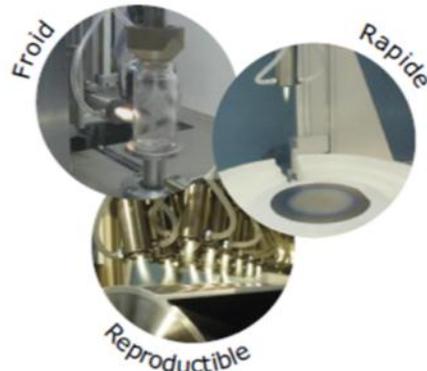


- Caractère hydrophile amélioré
- Reste hydrophile après attaque



- Caractère hydrophobe amélioré
- Reste hydrophobe après attaque

Elaboration de couche de type SiO_2 par dépôt plasma à pression atmosphérique



Dispositif d'injection de précurseur

- Précurseur liquide de type HMDS
- Gestion précise du débit de précurseur et de gaz porteur
- Pilotage par écran tactile
- buse d'injection compatible ULS
- Version autonome ou OEM



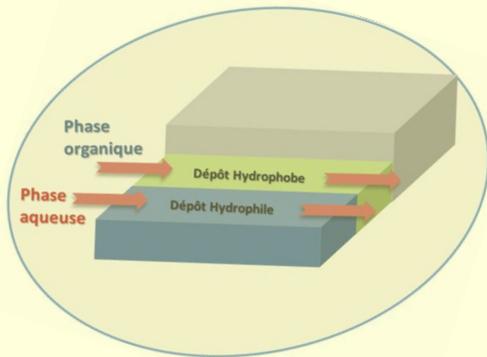
Epaisseur des dépôts (Spectroscopic ellipsometry)

	Avant attaque	Après attaque HCl (2 heures)	Après attaque HNO ₃ (2 heures)
CFx/Silicium	12,7 nm ± 0,4	10,2 nm ± 0,5	10,6 nm ± 0,4
Silice/Silicium	37,9 nm ± 0,4	37,0 nm ± 0,5	36,9 nm ± 0,5



Epaisseur du dépôt quasiment inchangée après 2h d'attaque aux acides

Conclusions et perspectives



✓ Optimisation du procédé sur surfaces planes de dépôts :

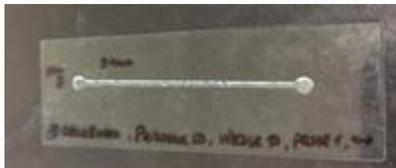
- hydrophiles (Si) et hydrophobes CF_x
- sur matériau de prototypage COC et sur verre

✓ Résistance à HCl et HNO_3 6 M vérifiée (statique): intérêt du dépôt plasma

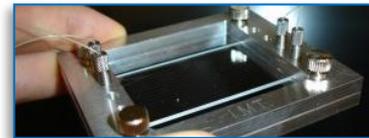
Il faut encore :

➔ Mise en œuvre en microcanal

- vérifier le recouvrement des parois verticales



Déjà commencé sur microcanal en verre
Largeur= 1 mm
profondeur \approx 120 μ m



À faire sur microcanal en verre et COC
Largeur= 100 μ m
profondeur \approx 40 μ m

- vérifier la résistance aux acides en mode dynamique



*Merci pour
votre
attention*



Merci



1. Equipe « Procédés, Plasmas, Microsystèmes, PSL*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR 8247 C. GUYON, I. MABILLE, S. CAVADIAS, W. ABOUSSAOU (ATER), M. TATOULIAN

2. Laboratoire de développement analytique nucléaire isotopique et élémentaire CEA/DEN/DANS/DPC/SEARS C. MARIET, G. HELLE

3. Equipe Ressources et Matériaux pour un Monde Durable PSL*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR 8247, G. COTE, A. CHAGNES



G. HELLE



W. ABOUSSAOU