



**HAL**  
open science

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

C. Mariet, C. Guyon

► **To cite this version:**

C. Mariet, C. Guyon. Développement d'un microsysteme de micro-extraction liquide-liquide à interfaces stabilisées par patterning hydrophobe/hydrophile résistant pour l'analyse des radionucléides. Journée chaire Areva - La Chaire PARISTECH "Ingénierie nucléaire" 201533, Feb 2015, Paris, France. cea-02506796

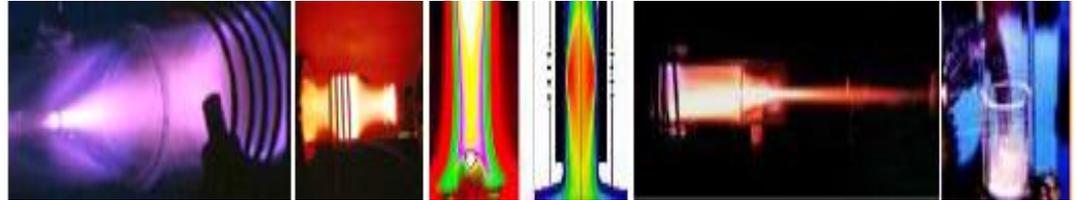
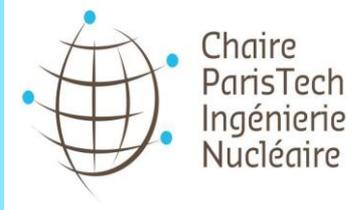
**HAL Id: cea-02506796**

**<https://cea.hal.science/cea-02506796>**

Submitted on 12 Mar 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.



**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)**

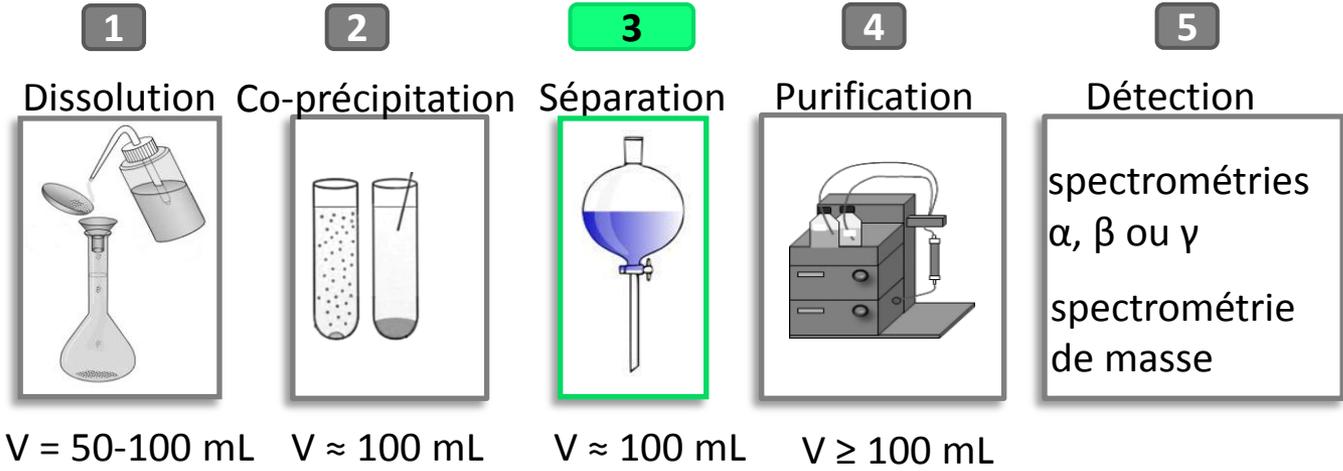


**1. Equipe «Procédés, Plasmas, Microsystèmes, PSL\*, Chimie ParisTech, IRCP, CNRS UMR 8247 C. GUYON, I. MABILLE, S. CAVADIAS, W. ABOUSSAOUD (ATER), M. TATOULIAN**

**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<sup>(1)</sup>: SCIENCE et TECHNOLOGIE des systèmes utilisant de faibles volumes (μL)

<sup>(1)</sup> Whitesides , Nature ,442, 368 , 2006

Largeur des microcanaux ≈ 100 μm

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

<p><u>BATCH</u></p> <p>≈ 100 mL</p> <p>min ou h</p>	<p><u>MICROSYSTEME</u></p> <p>≈ 500 nL</p> <p>quelques s ou min</p>
---	---

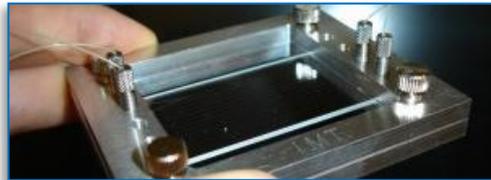
# Objectif:

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

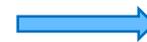
Acides concentrés, solvants agressifs, radionucléides



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



- Géométrie du microcanal



 Phase organique

 Phase aqueuse

largeur H = 100  $\mu\text{m}$  ; profondeur W = 40  $\mu\text{m}$   
longueurs L = 8 cm ; 12 cm ; 20 cm

Schéma du montage expérimental

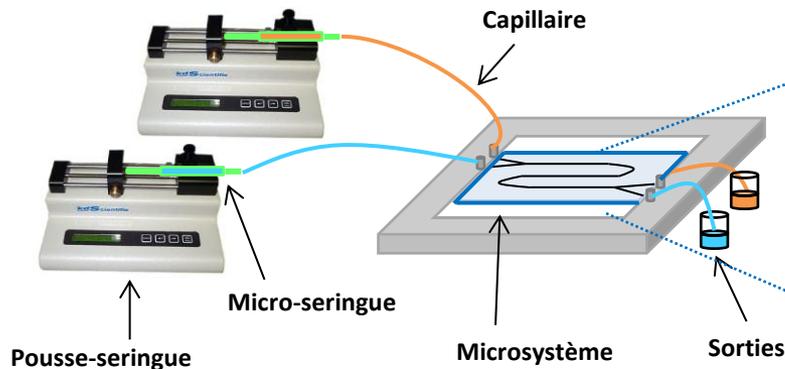
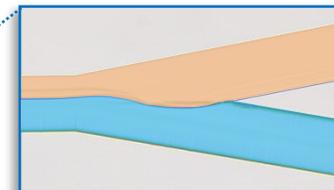
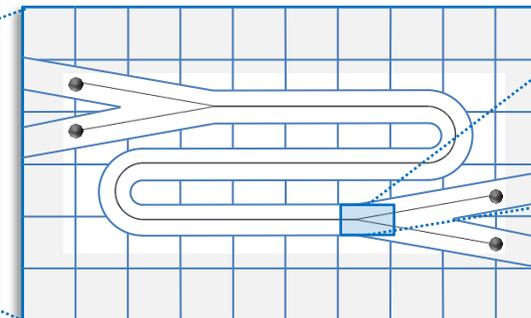


Schéma du microsystème

Écoulements parallèles



Photographie microscope  
Phases séparées

# Stratégie:

## Contrôler l'hydrodynamique: écoulements parallèles et phases séparées

### Cas 1 (2): U(VI) / Aliquat® 336

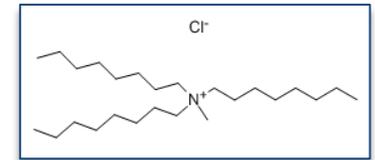
- Echangeur d'anions
- Cinétique rapide

#### Phase aqueuse :

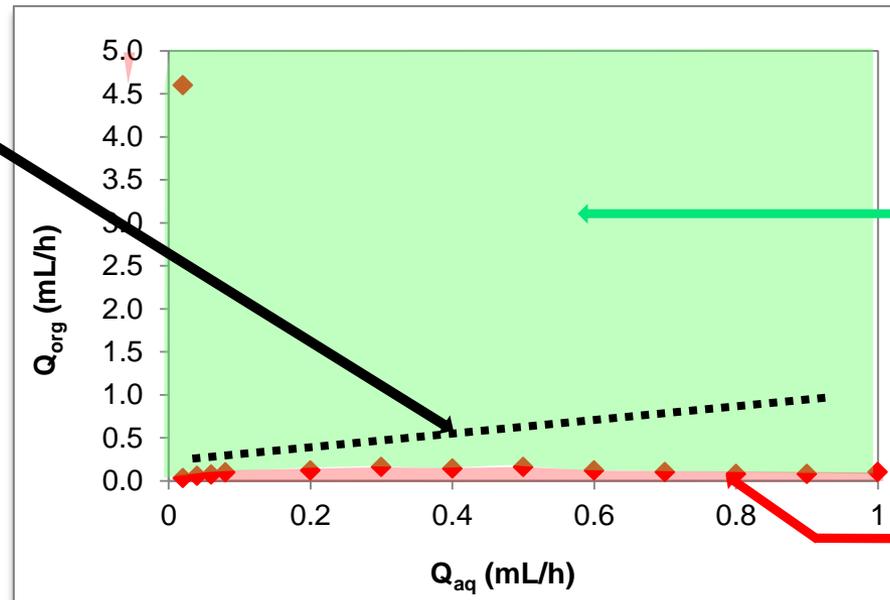
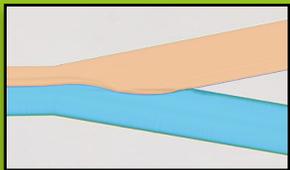
- analyte : **U(VI)  $10^{-5}$  M**
- milieu aqueux : **HCl 5 M**

#### Phase organique :

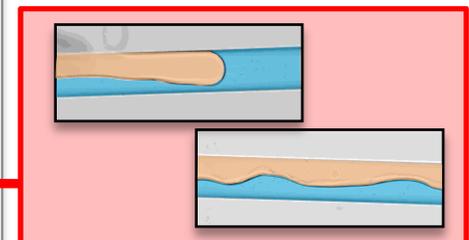
- extractant : **Aliquat® 336  $10^{-2}$  M**
- diluant : ***n*-dodécane**
- modificateur de phase : **1-décanol 1% (v/v)**



### 2) Phases séparées



### 1) Ecoulements parallèles



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

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

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

Equilibre atteint en microsystème en 6 secondes

L = 12 cm

# Stratégie:

## Contrôler l'hydrodynamique: écoulements parallèles et phases séparées

### Cas 2 <sup>(2)</sup>: Eu(III) / malonamide

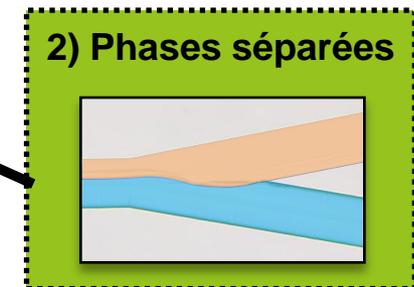
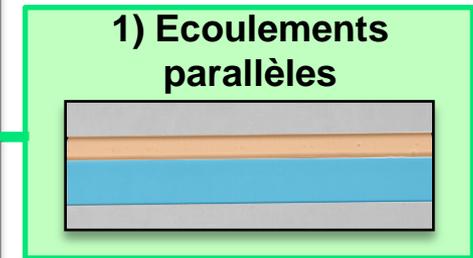
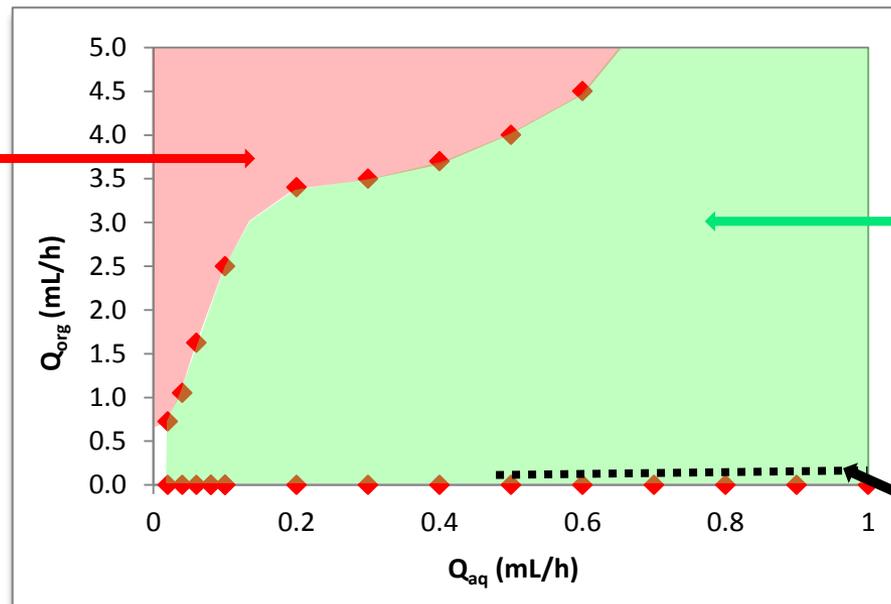
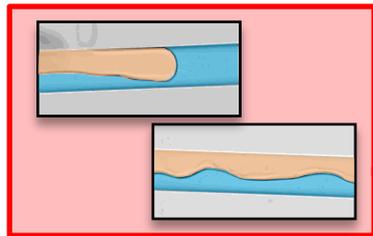
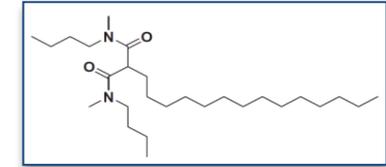
- Extractant neutre
- Cinétique lente

#### Phase aqueuse :

- analyte : **Eu(III)  $10^{-2}$  M**
- milieu aqueux : **HNO<sub>3</sub> 4 M**

#### Phase organique :

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



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

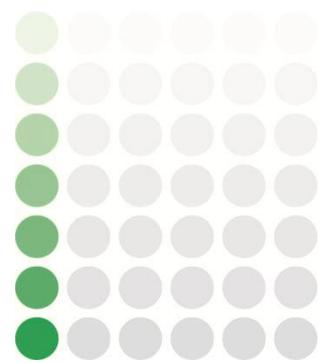
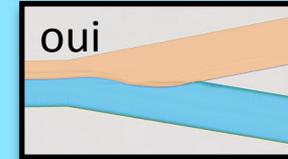
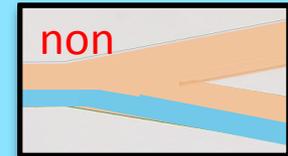
$R_{Eu} = (30,2 \pm 0,9) \% < R_{Eu, batch}$   
 $L = 20 \text{ cm}$

# 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



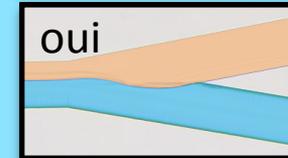
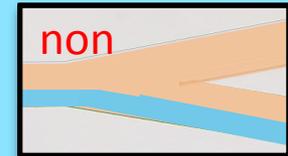
# Objectif: stabiliser et ralentir les écoulements

## Stratégie: fonctionnaliser les microcanaux

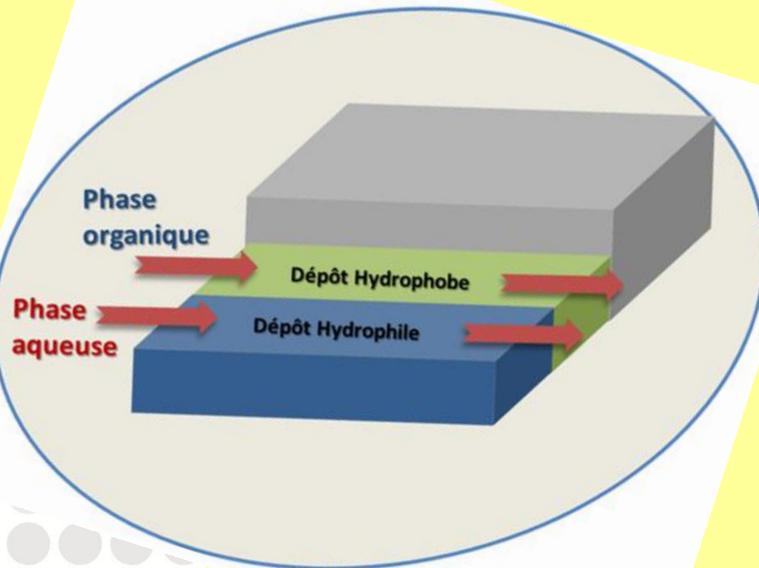
→ ralentir la phase aqueuse (à désenrichir): meilleure extraction

→ utiliser des débits plus faibles : économie de solvants

tout en conservant des écoulements parallèles et des phases séparées



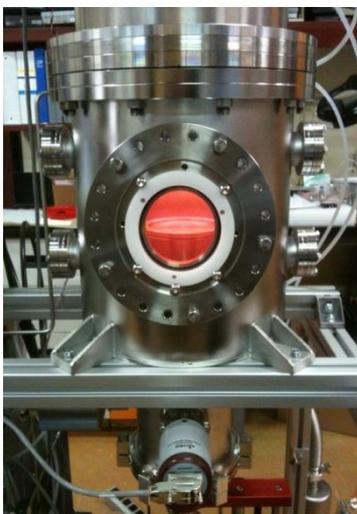
→ Confiner les phases chacune de « leur côté » du microcanal



1- optimisation du procédé de dépôts sur COC et verre

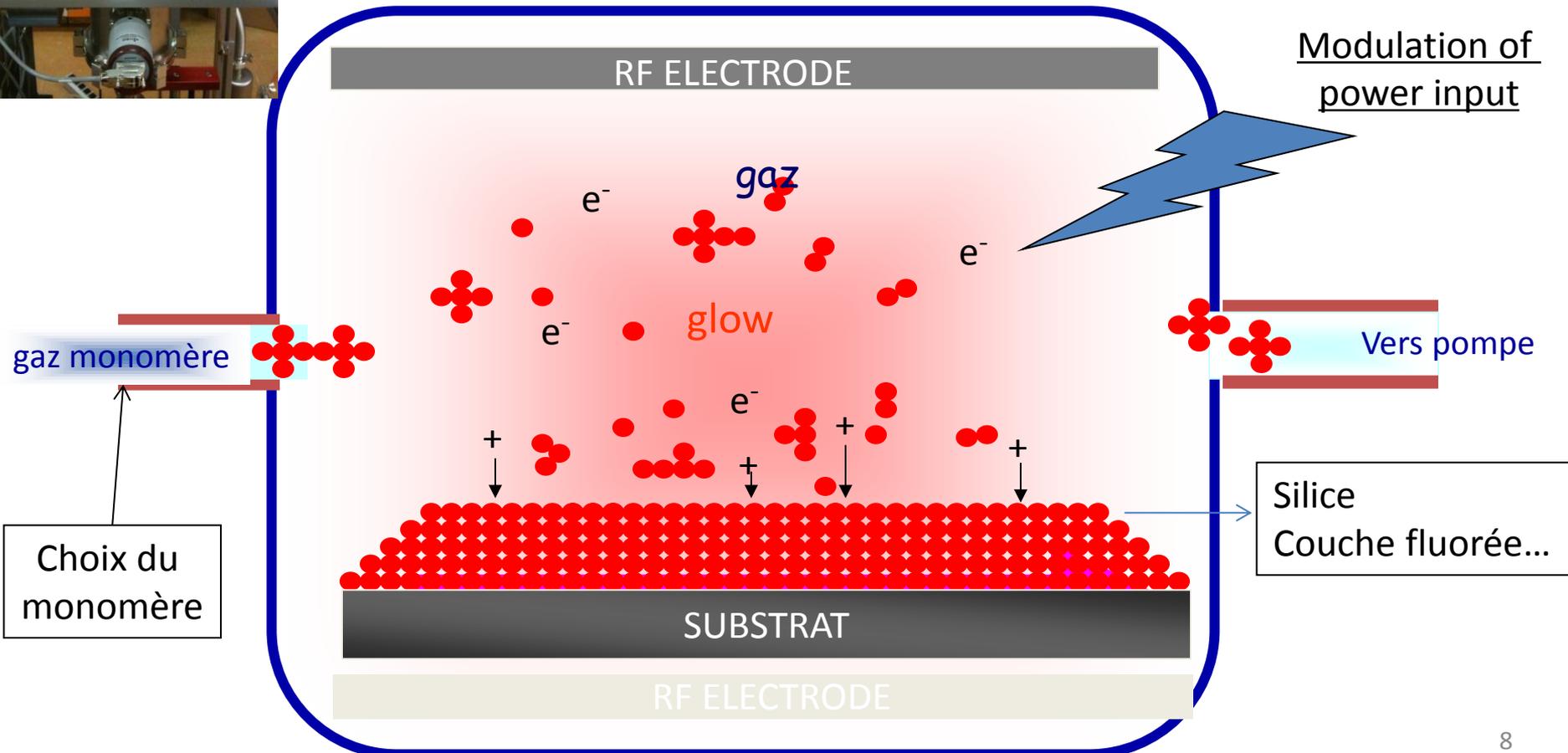
2- tests de résistance aux acides des revêtements hydrophiles (silice) et hydrophobes (Teflon like)

# 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

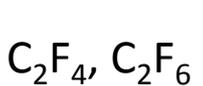


# Modifications de surface par procédé plasma

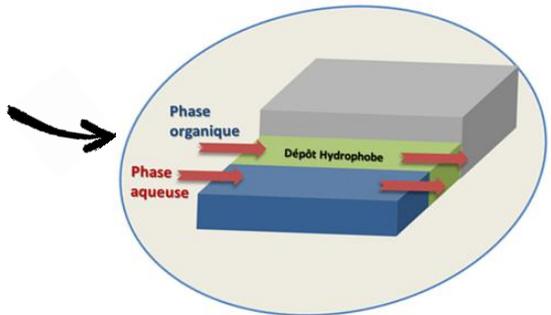
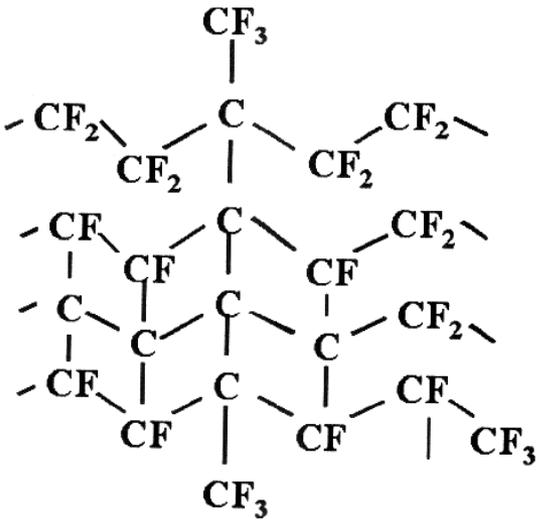
## Caractéristiques des films obtenus par polymérisation plasma :

- 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



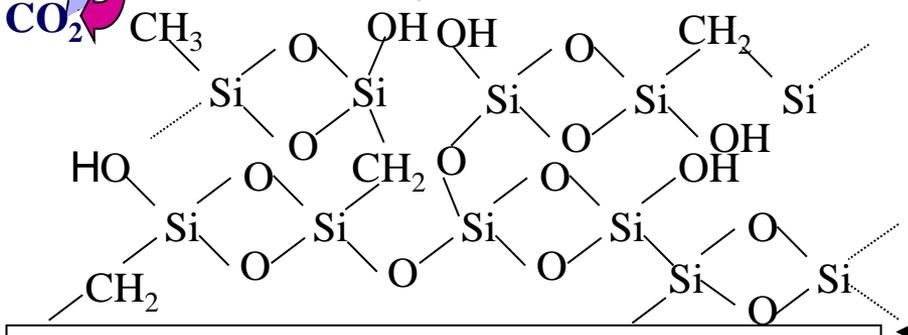
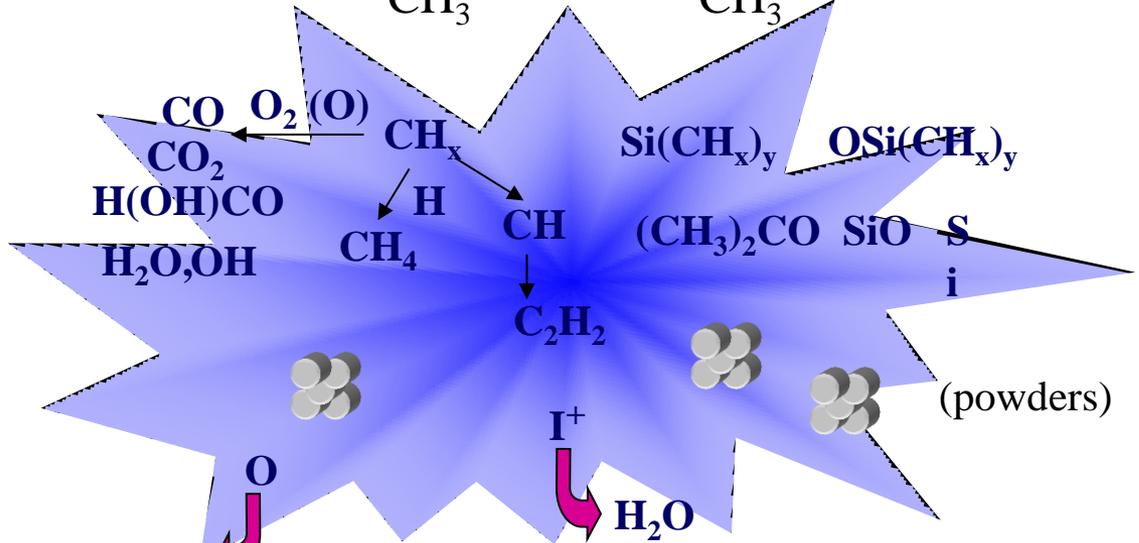
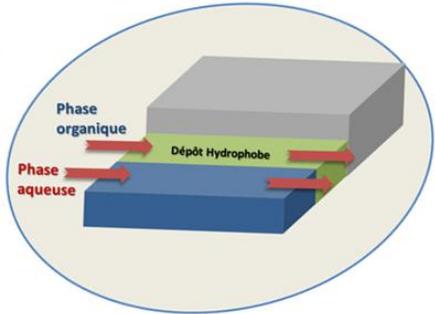
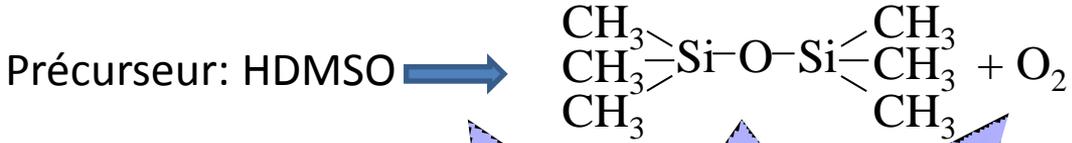
Plasma



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

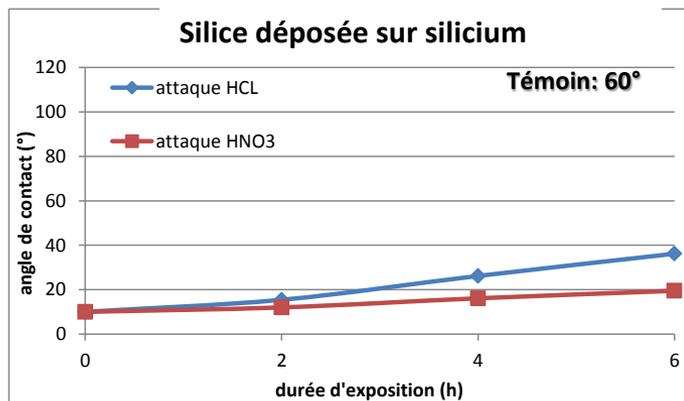
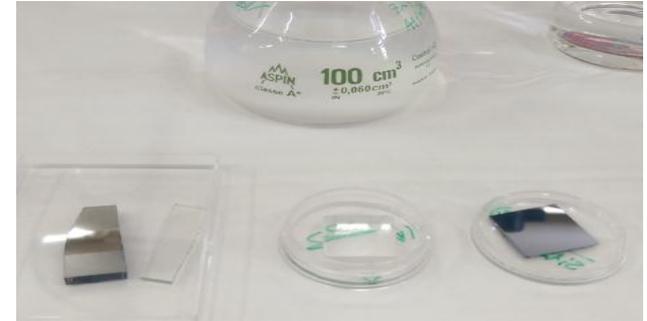
## Formation de groupements silanols

# Caractérisation des films obtenus par polymérisation plasma

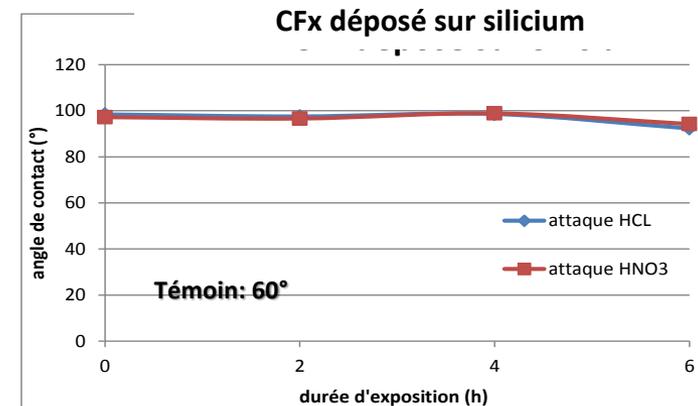
Obtention de couches à propriétés hydrophiles/hydrophobes  
résistantes aux attaques acides...

Acides testés : HCl et HNO<sub>3</sub> à 6 mol/L

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

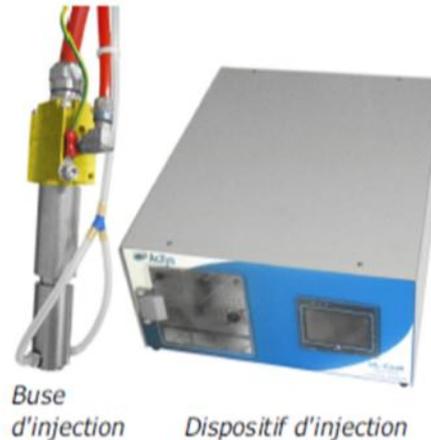
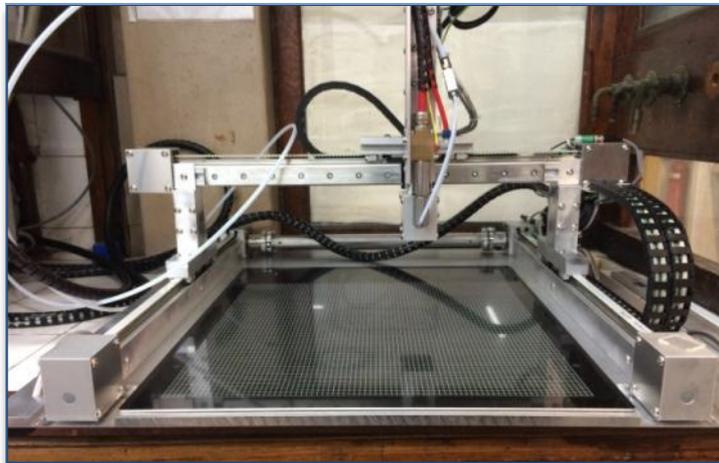
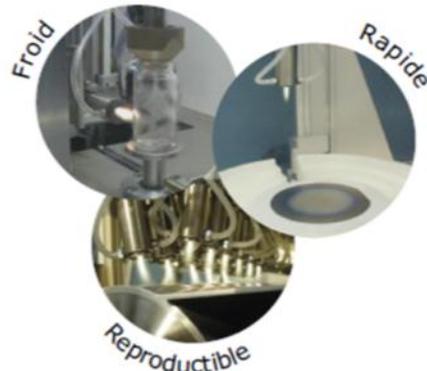


- Caractère hydrophile amélioré
- Reste hydrophile après attaque



- Caractère hydrophobe amélioré
- Reste hydrophobe après attaque

# Elaboration de couche de type $\text{SiO}_2$ 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



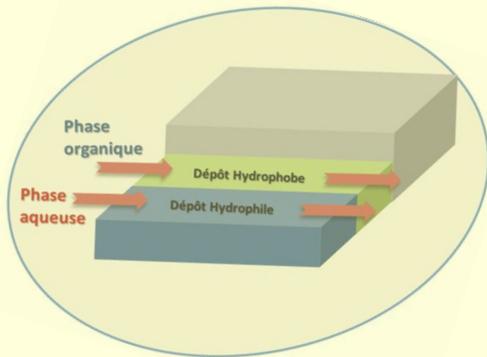
## Epaisseur des dépôts (Spectroscopic ellipsometry)

	Avant attaque	Après attaque HCl (2 heures)	Après attaque HNO <sub>3</sub> (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 :

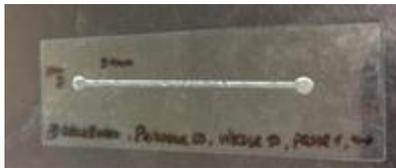
- hydrophiles (Si) et hydrophobes  $CF_x$
- sur matériau de prototypage COC et sur verre

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

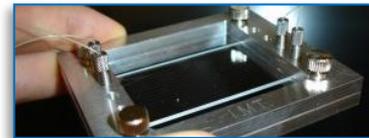
Il faut encore :

➔ Mise en œuvre en microcanal

- vérifier le recouvrement des parois verticales



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



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

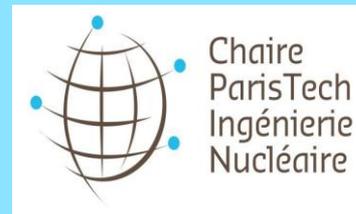
- vérifier la résistance aux acides en mode dynamique



*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**