



HAL
open science

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

C. Mariet, G. Cote, A. Chagnes, C. Guyon, S. Cavadias, M. Tatoulian, W. Aboussaoud

► **To cite this version:**

C. Mariet, G. Cote, A. Chagnes, C. Guyon, S. Cavadias, et al.. Développement d'un microsysteme de micro liquide à interfaces stabilisées par patterning hydrophobe/hydrophile résistant pour l'analyse des radionucléides. Journées scientifiques Chimie Paristech, Jan 2015, Paris, France. cea-02506802

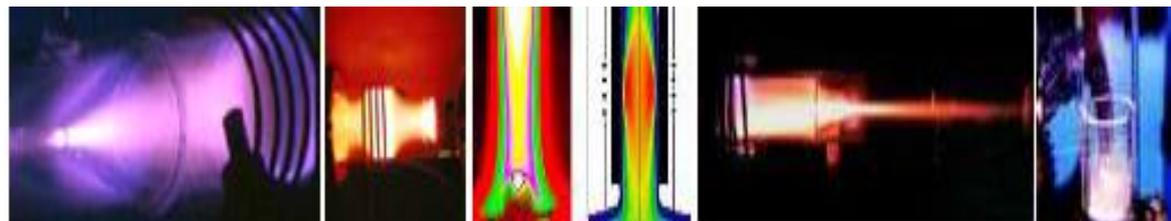
HAL Id: cea-02506802

<https://cea.hal.science/cea-02506802>

Submitted on 12 Mar 2020

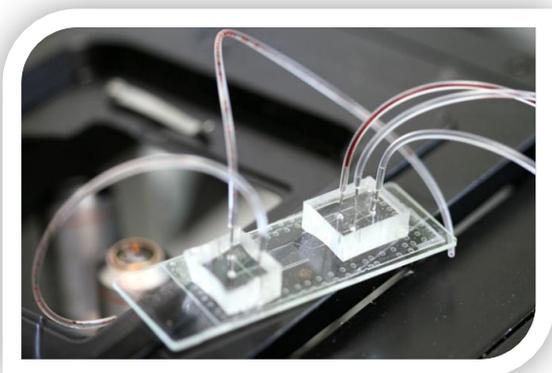
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.



Plasmas, Processes, Microsystems
(Dir. Prof. Michael TATOULIAN)

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



**Soutien
Chaire Areva
2014-2015**



A
AREVA

1. CEA – C. MARIET - SAC/DEN/DPC/SEARS/LANIE

**2. Equipe Ressources et Matériaux pour un Monde Durable/ IRCP
(ENSCP, CNRS UMR 8247)
G. COTE, A. CHAGNES**

**3. Equipe Procédés, Plasmas, Microsystèmes
/IRCP (ENSCP, CNRS UMR 8247)
C. GUYON, S. CAVADIAS, M. TATOULIAN
W. ABOUSSAOUD (ATER)**

Contexte : analyses radiochimiques

Analyses nucléaires au laboratoire

1

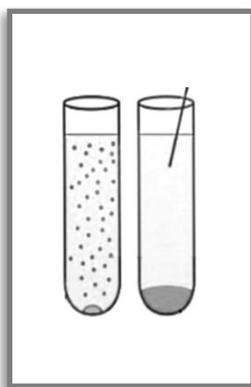
Dissolution



V = 50-100 mL

2

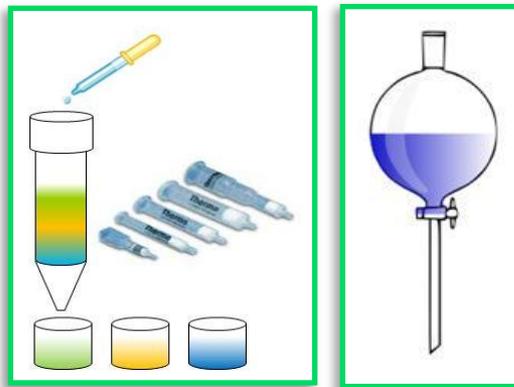
Co-précipitation



V = 80-100 mL

3

Séparation



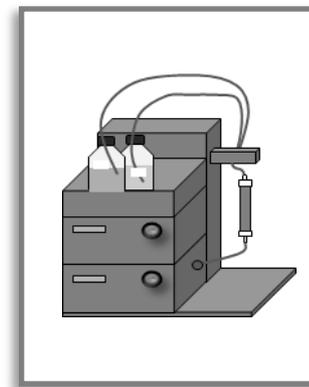
V ≤ 50 mL



V ≈ 100 mL

4

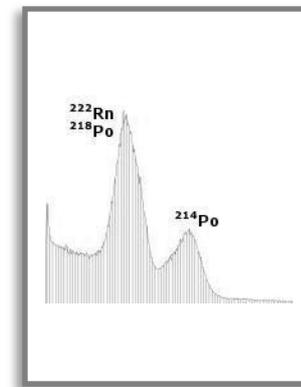
Purification par HPLC



V ≥ 100 mL

5

Détection



Inconvénients

- procédure longue et complexe
- difficile à mettre en oeuvre en BAG
- volumes importants



Risques chimiques et radiologiques

Déchets



Une voie d'amélioration : la miniaturisation

Concept de la microfluidique

Manipuler des fluides à une échelle micrométrique

↘ une des dimensions est **inférieure à 100 μm**

Apports de la microfluidique

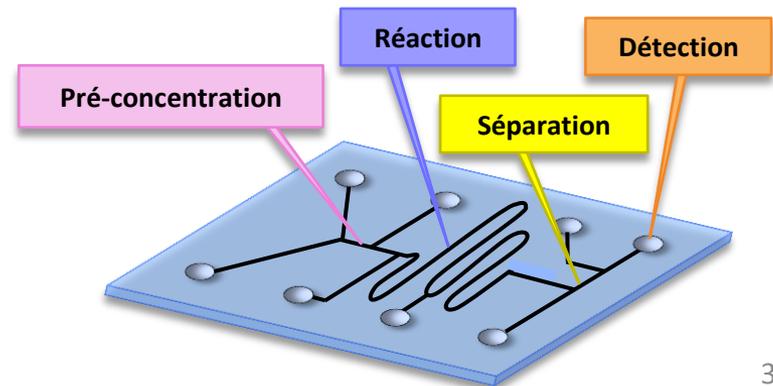
	BATCH	MICROSYSTEME	GAIN
• Réduction des volumes (REACH, chimie verte)	≈ 100 mL	≈ 500 nL	1/10³ à 1/10⁶
• Réduction du temps d'analyse	min ou h	quelques s ou min	1/10 à 1/10³

➔ Réduction de l'exposition des opérateurs

➔ Réduction des coûts

• Automatisation des analyses, couplages

• Décentralisation des analyses (portabilité)

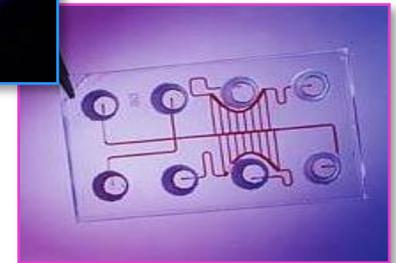
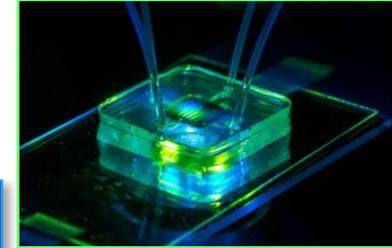
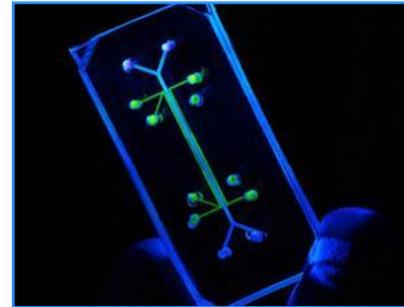


Une voie d'amélioration : la miniaturisation

La microfluidique dans le domaine du nucléaire

- Peu d'études dans le nucléaire et en milieu acide ⁽¹⁻³⁾
- Largement étudiée en biologie

 retour d'expérience des biologistes



MAIS

en biologie : PDMS

dans le nucléaire : COC pour les prototypes et verre pour les microsystèmes au design finalisé

1. Janssens-Maenhout, Nuclear Engineering and Design, 2007, 237, 1209-1219
 2. Nichols, Journal of the American Chemical Society, 2011, 133, 15721-15729
 3. Bruchet, Talanta, 2013, 116, 488-494

3- objectif: miniaturiser l'extraction liquide-liquide en microsystème

U(VI) / Aliquat® 336

- Echangeur d'anions
- Cinétique rapide [5]

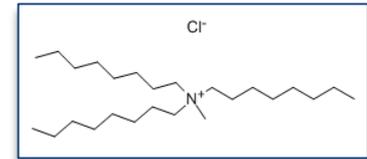
Phase aqueuse :

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

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

Phase organique :

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



Eu(III) / DMBTDMMA

- Extractant neutre
- Cinétique lente [6]

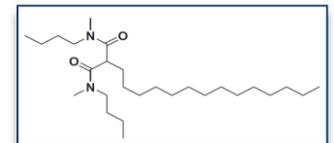
Phase aqueuse :

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

$$\mu_{\text{org}} / \mu_{\text{aq}} \approx 15$$

Phase organique :

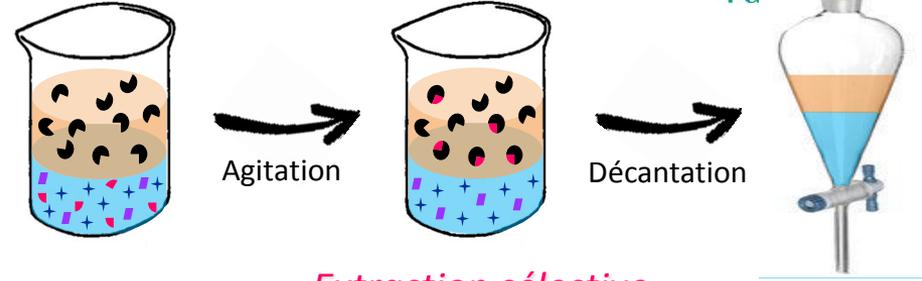
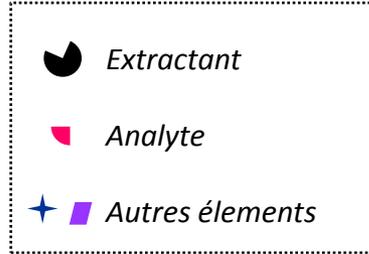
- extractant : **DMBTDMMA 1 M**
- diluant : ***n*-dodécane**



Principe et montage expérimental

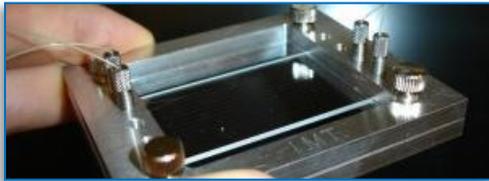
Principe

-  Phase organique
-  Phase aqueuse



Extraction sélective

Montage expérimental



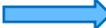
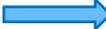
- Microsystèmes en verre (IMT, Japon)
 -  Acides concentrés, solvants agressifs, radionucléides
- Géométrie
 -  largeur H = 100 μm ; profondeur W = 40 μm
 - longueur L = 8 cm ; 12 cm ; 20 cm

Schéma du montage expérimental

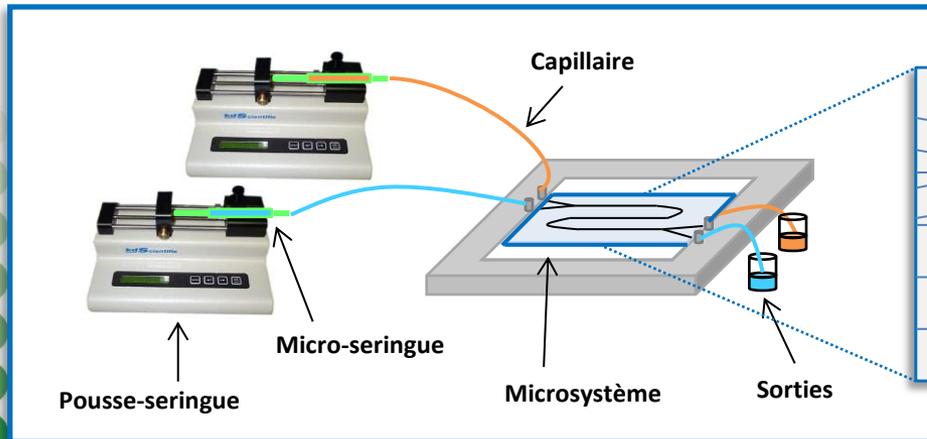
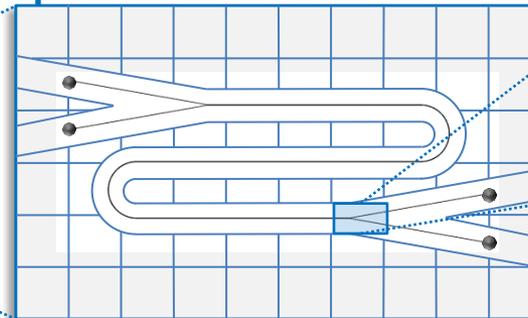
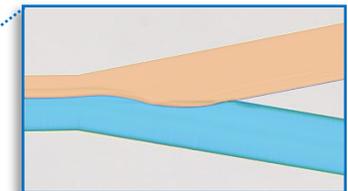


Schéma du microsystème



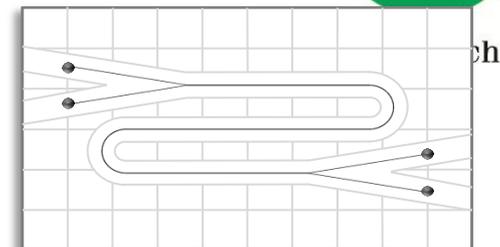
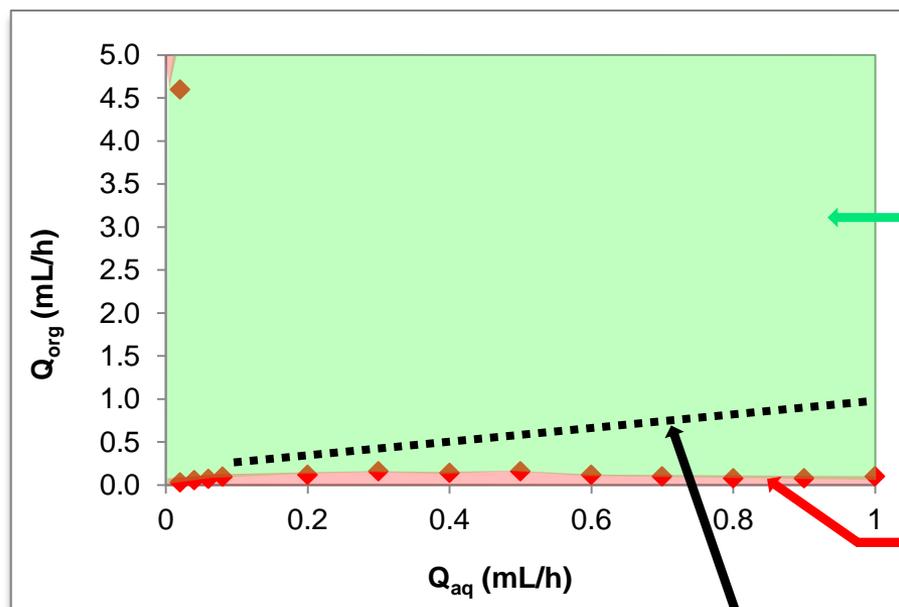
Ecoulements parallèles



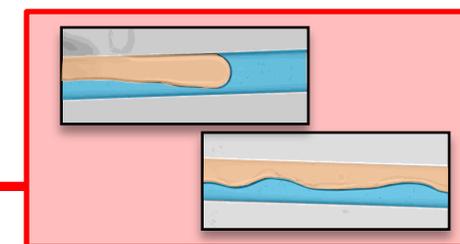
Phases séparées

Stabiliser les écoulements: en jouant sur les débits

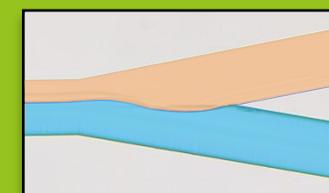
Systeme U(VI) / Aliquat[®] 336



1) Ecoulements parallèles



2) Phases séparées



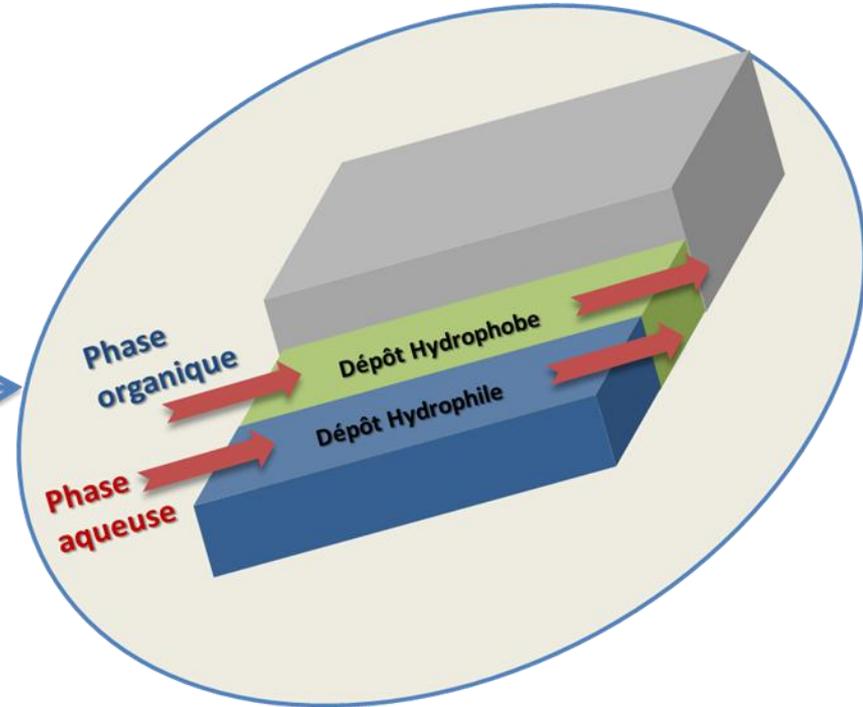
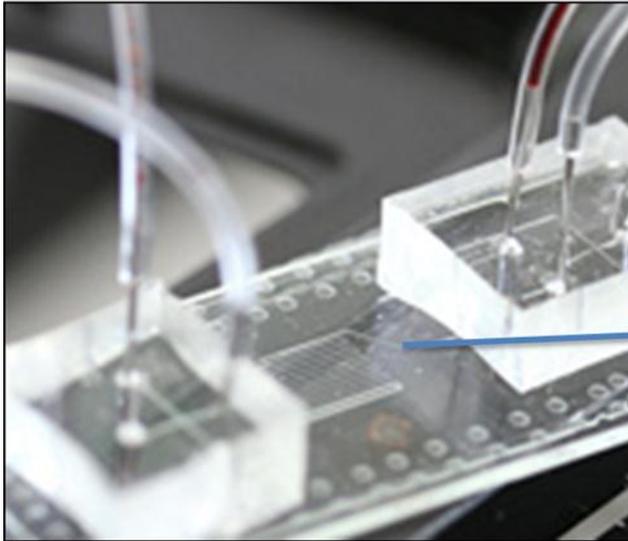
Domaine d'utilisation restreint

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

$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} = 1,2 \quad (\text{interface centrée})$$

Stabiliser les écoulements: en fonctionnalisant les microcanaux

Microcanaux fonctionnalisés par procédés plasmas



Augmentation du nombre de couples de débits utilisables
 → surtout vers des débits plus faibles
 → économie de solvants

Objectifs du projet et stratégie suivie



ParisTech

Objectifs à court terme :

Développer un microsystème en COC permettant de définir la géométrie optimisée du microsystème final et de faire un screening des conditions opératoires

Objectifs à long terme :

Développer un microsystème en verre, permettant une élimination aisée après utilisation

Stratégie :

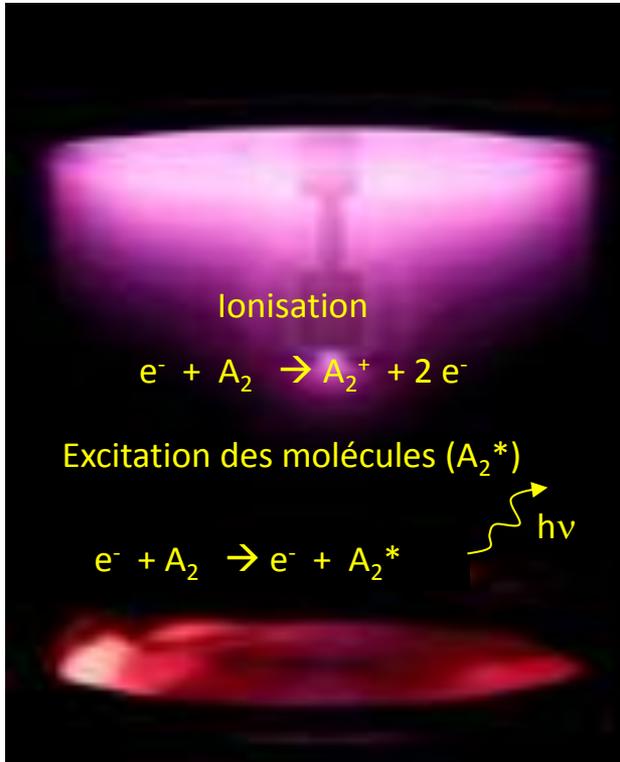
1- Tests de résistance aux acides des revêtements hydrophiles (silice) et hydrophobes (Teflon like) et optimisation du procédé de dépôt

2- Développement d'un microdispositif en COC (définition de la géométrie et réalisation du patterning hydrophile/hydrophobe selon les conditions optimisées

3- Etude de la microextraction liquide-liquide

(Détermination du domaine d'utilisation (Concentrations, T° , pH,...), recherche et criblage de nouveaux extractants, études cinétiques...)

Définition d'un plasma et modifications de surfaces induites par plasma



Plasma → Espèces réactives:
Ions, électrons, radicaux,
Neutres excités, photons...

Modifications
de
Surfaces



1. Gravure/Ablation

Gas: Ar, O₂...

Application: nettoyage de surfaces

2. Fonctionnalisation

Gas: N₂, NH₃, O₂...

Application: Adhésion, Mouillabilité

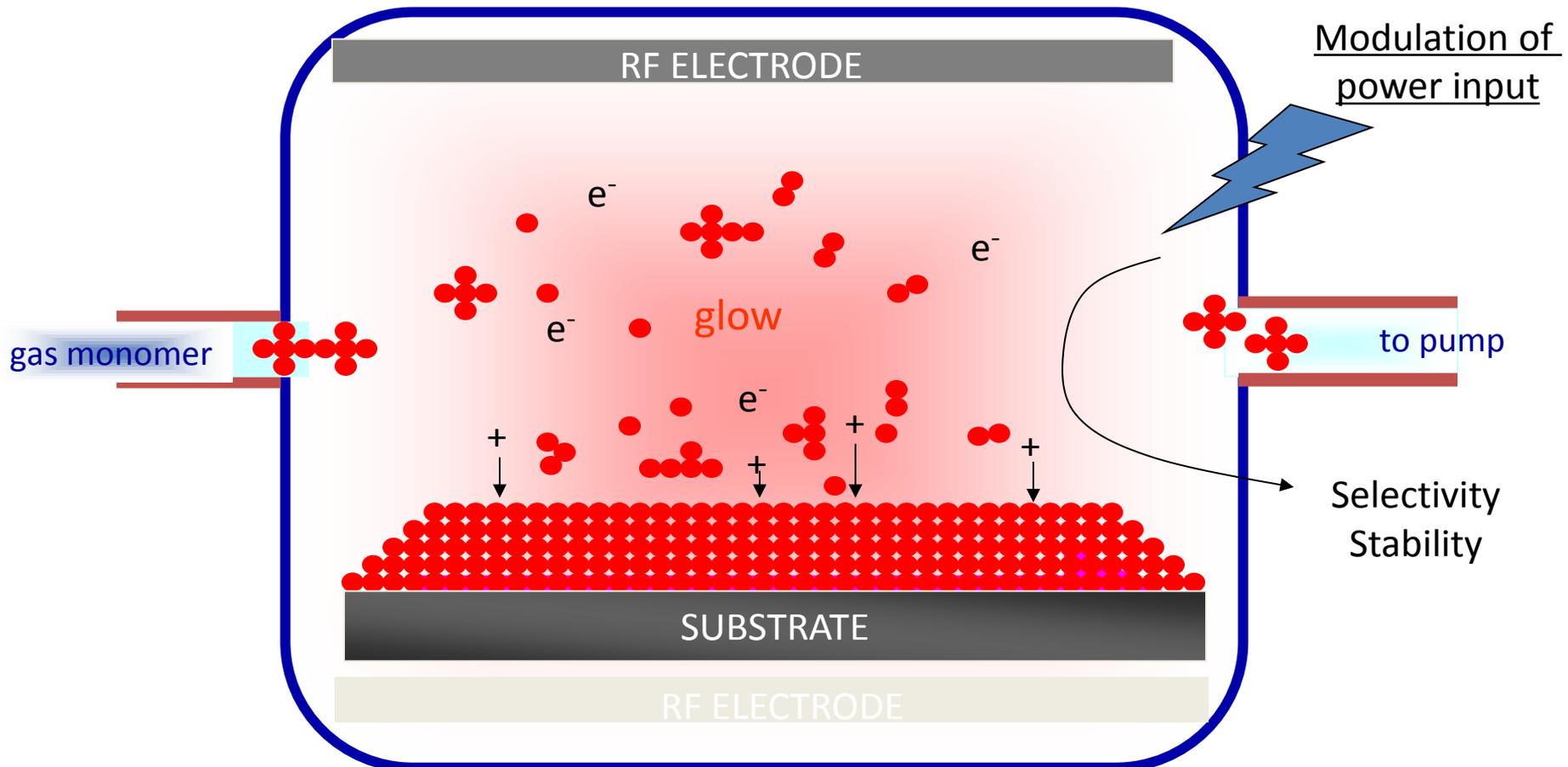
3. Dépôt de couches minces (PECVD: Plasma enhanced CVD)

Inorganique (SiO₂, DLCs, diamond, a-Si:H, etc.) et organique (silicone-, PEO- teflon-like, etc.)

2. Gaz Polymerisable → PECVD

PE-CVD PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Inorganic (SiO_2 , DLCs...) and organic (silicone-, PEO- teflon-like...) coatings can be deposited. PLASMA POLYMERIZATION is jargon name for PE-CVD of organic coatings;



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

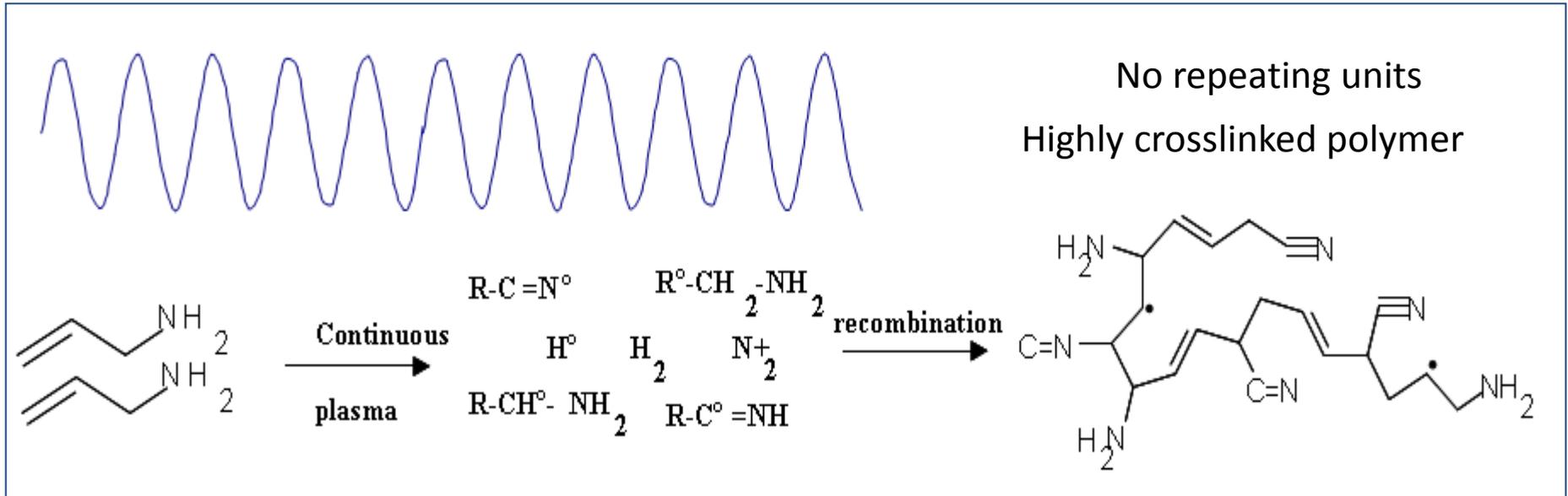


Plasmionique

VIDEO ICI

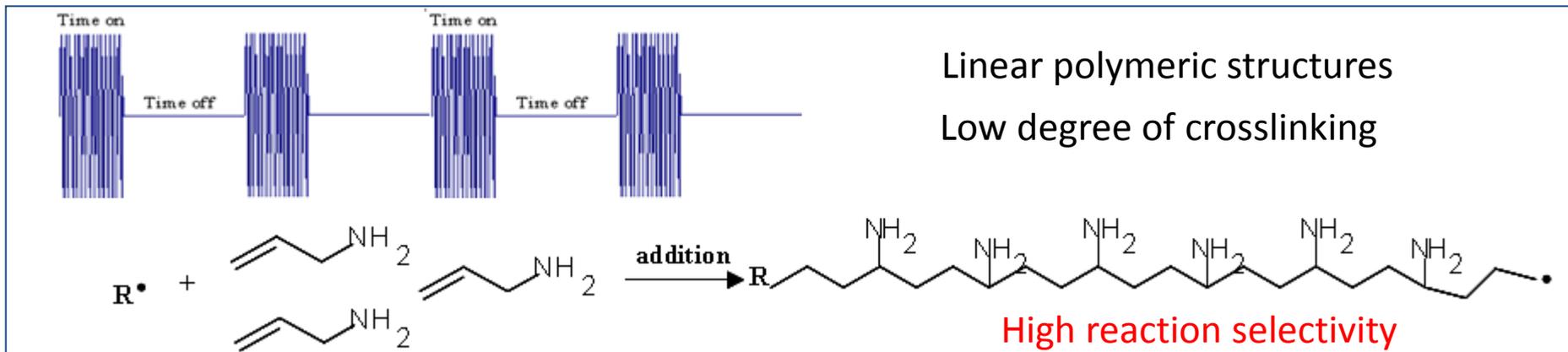
How to control the selectivity of the process?

Polymerization under continuous wave plasma



Monomer

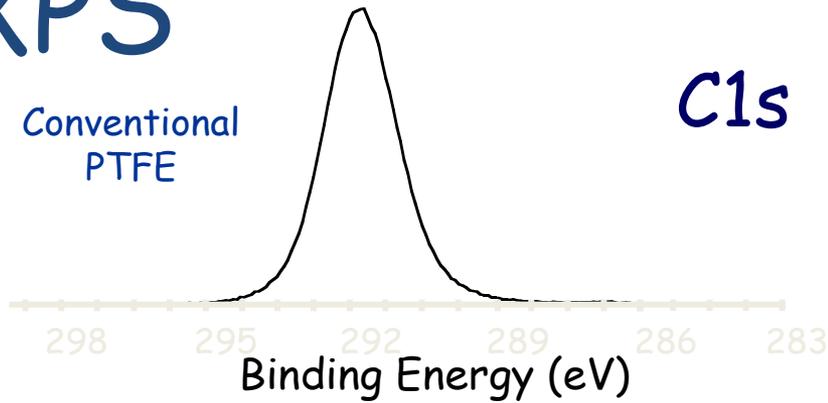
Polymerization under pulsed discharge



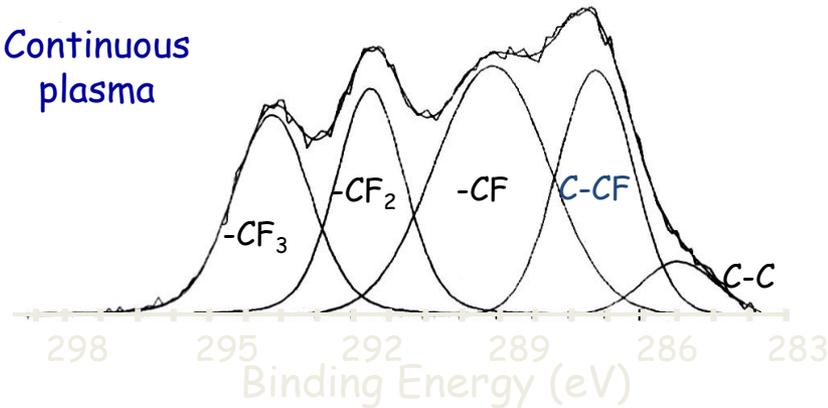
XPS

Conventional
PTFE

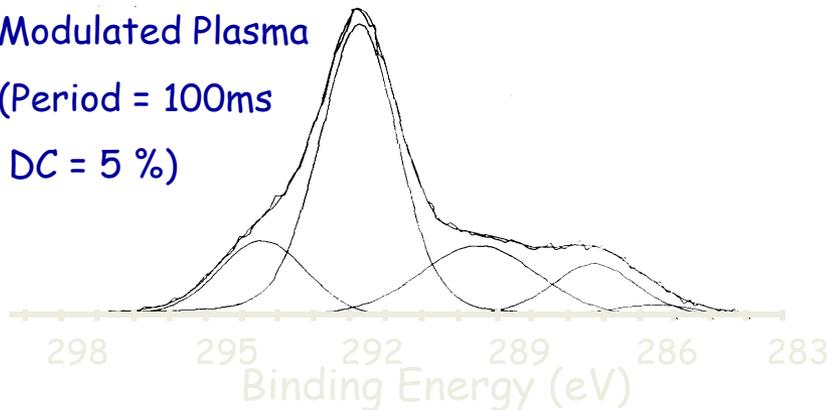
C1s



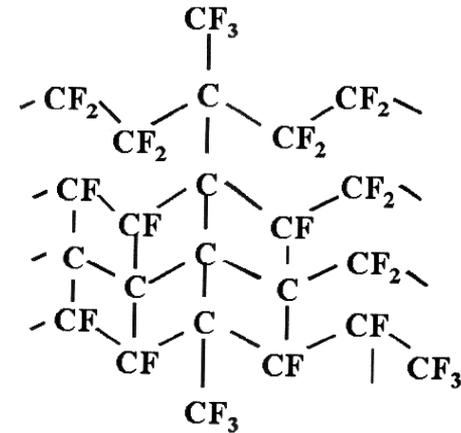
Continuous
plasma



Modulated Plasma
(Period = 100ms
DC = 5 %)



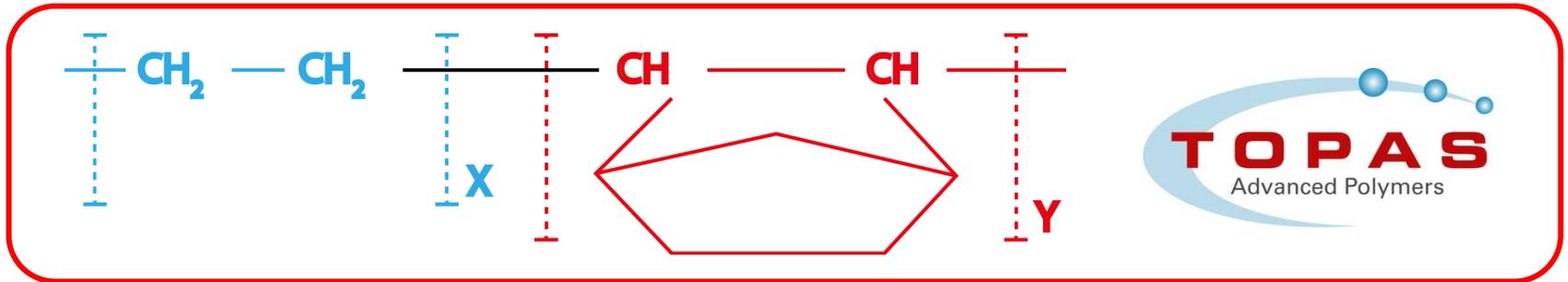
increasing period
or
decreasing DC (low W_{eff})



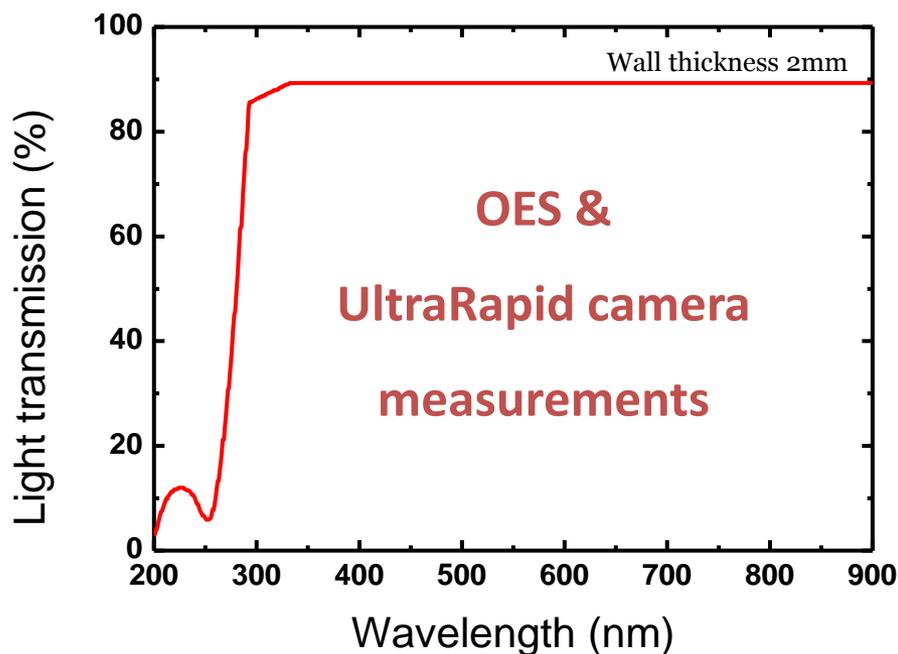
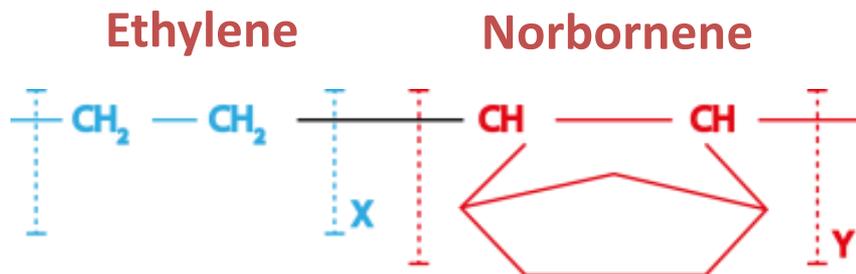
*film with a higher
teflon character*

Traitement plasma COC

Cyclic Olefin Copolymer



Cyclc Olefin Copolymer : Microreactor material



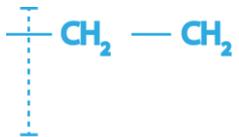
Properties (COC 6013S) :

- Glass-like transparency
- Electrical insulator
($\epsilon R = 2, 35$ à 1-10 kHz)
- Good solvent compatibility
- Adhesion of metals
- $T_g \sim 130$ °C

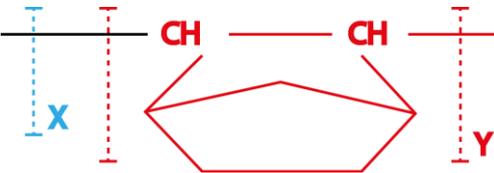
Well-suited as microreactor material

Microsystemes en COC

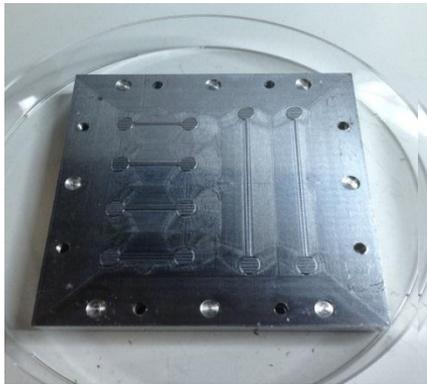
Ethylene



Norbornene



Aluminium mold



Hot embossing



Width = 500 μm
Height = 100 μm
Length = 1.5 cm

Final COC Plate



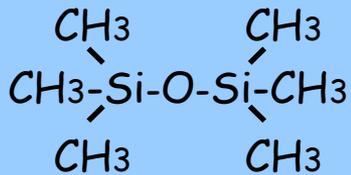
- High purity and rigidity
- Glass-like transparency
- Very good chemical resistance to solvents, acids and alkalis
- Raman detection

- Low Tg $\sim 140^\circ \text{C}$
- Hydrophobic
- Use of a dedicated process

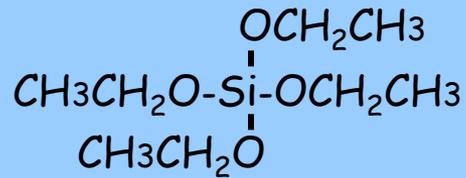
Well-suited as microreactor material

Dépôt hydrophile → Dépôt de silice SiO_x

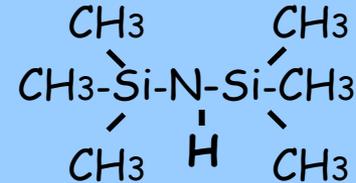
MONOMERES



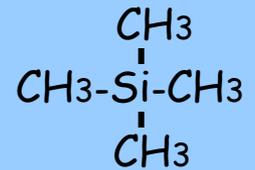
HMDSO



TEOS



HMDSN

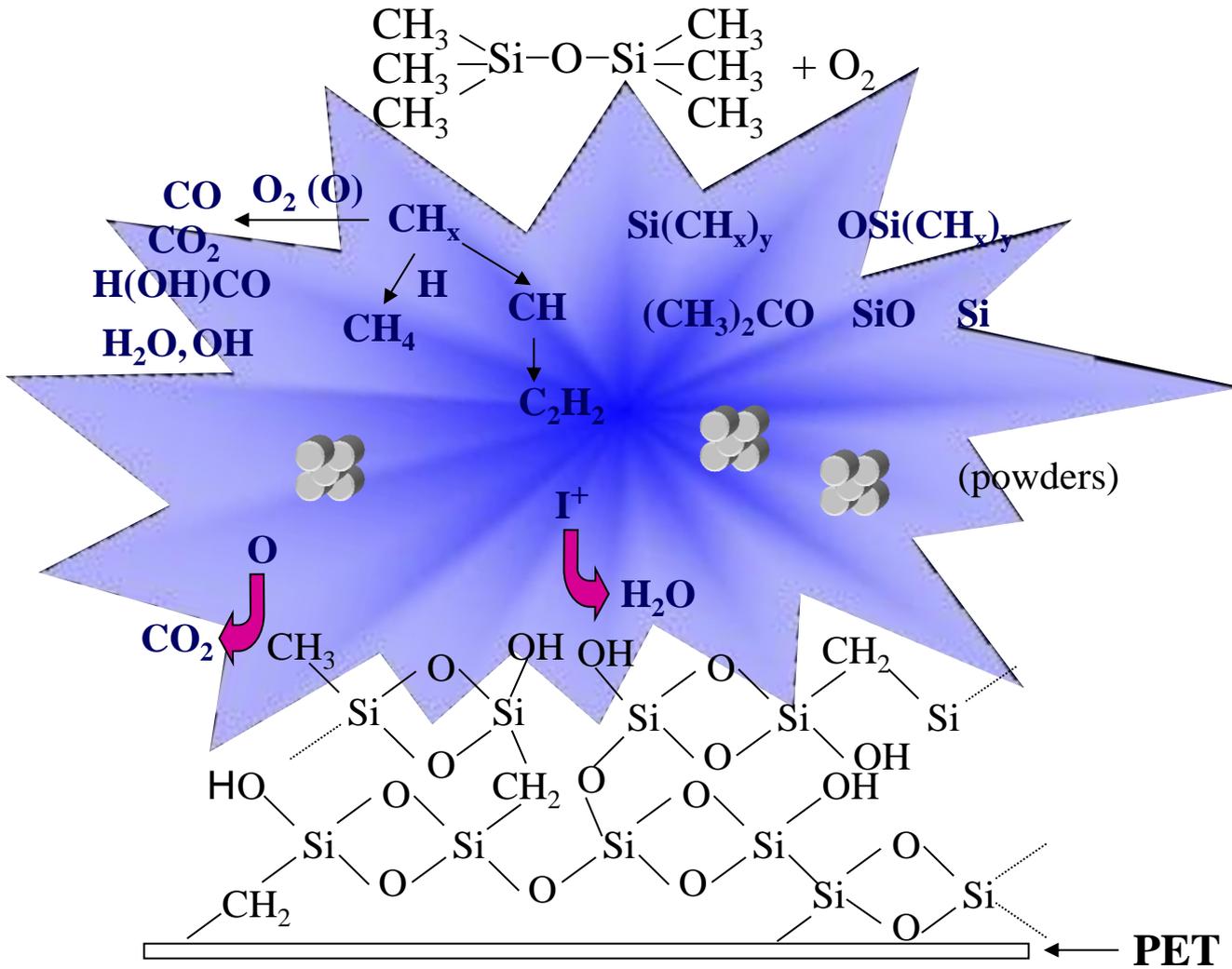


TMS

Paramètres clés

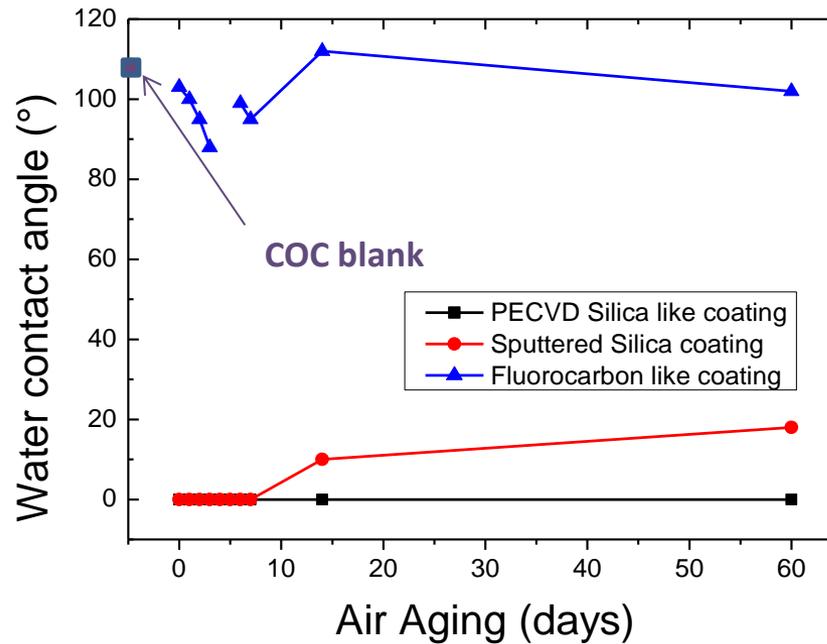
Rapport monomere/O₂
input power (fragmentation)

PECVD of SiO₂-like films



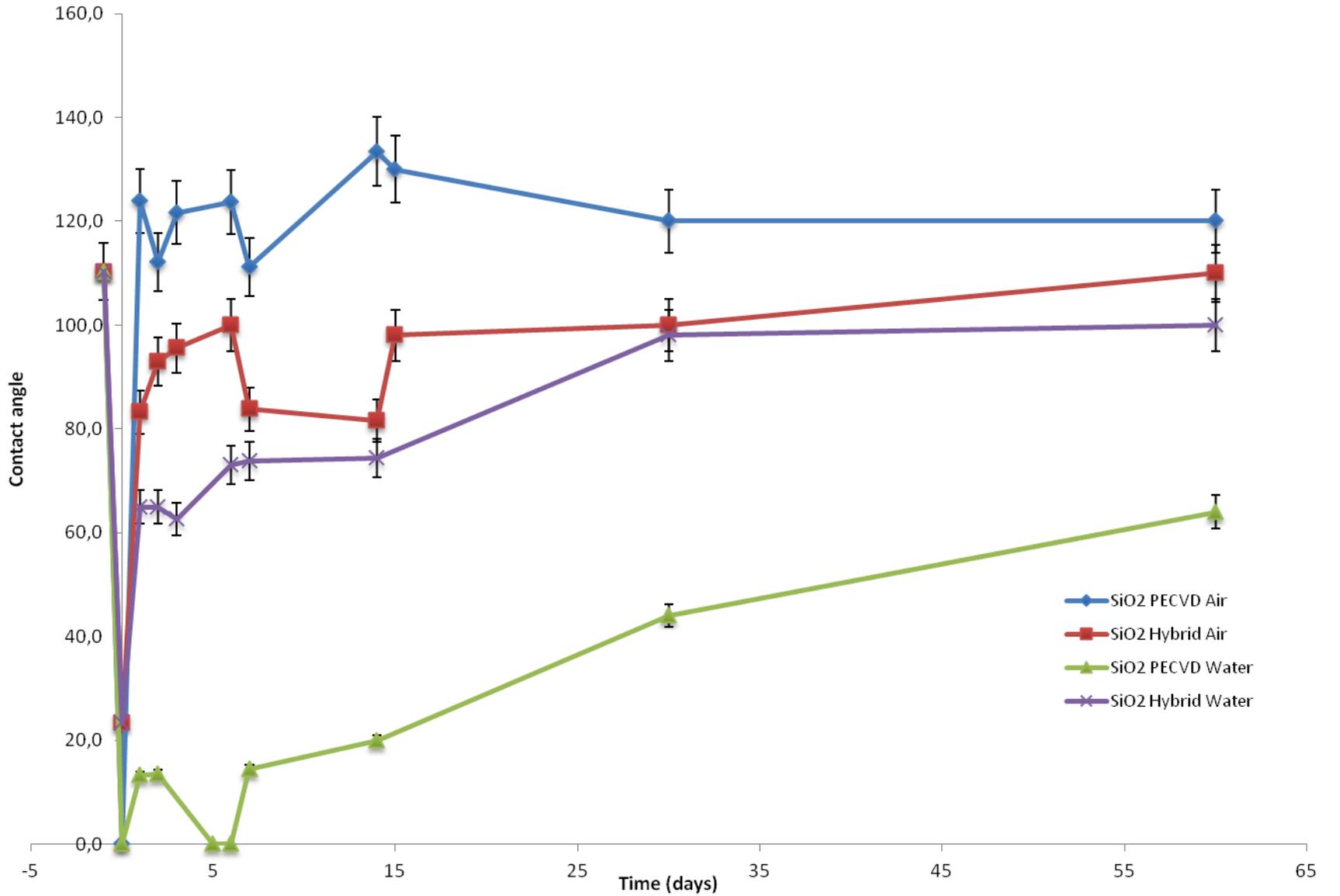
Silanols drill holes in high density SiO_x

Surface modification of COC



Stable surface modifications can be obtained on polymeric materials...

PDMS



Test de résistance aux acides

Dépôts réalisés :

CFx sur Silicium *

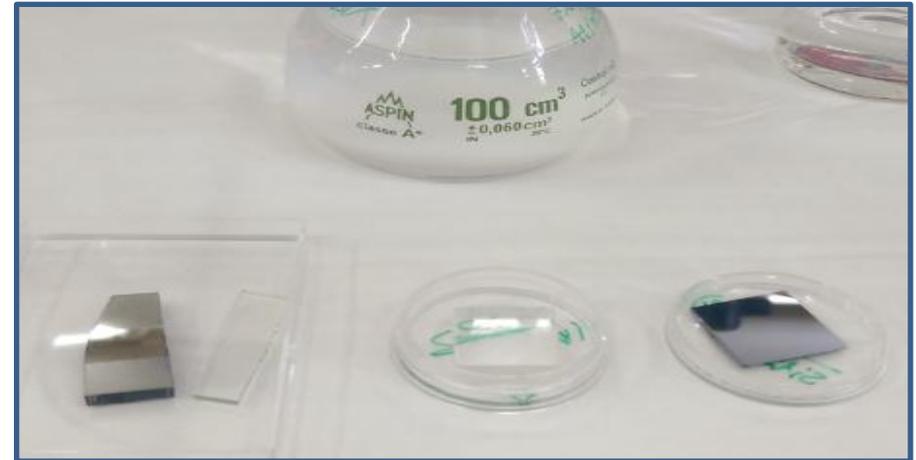
CFx sur COC

Silice sur Silicium *

Silice sur COC

Silicium sans dépôt

COC sans dépôt



Acides testés : HCl et HNO₃ à 6 mol/L

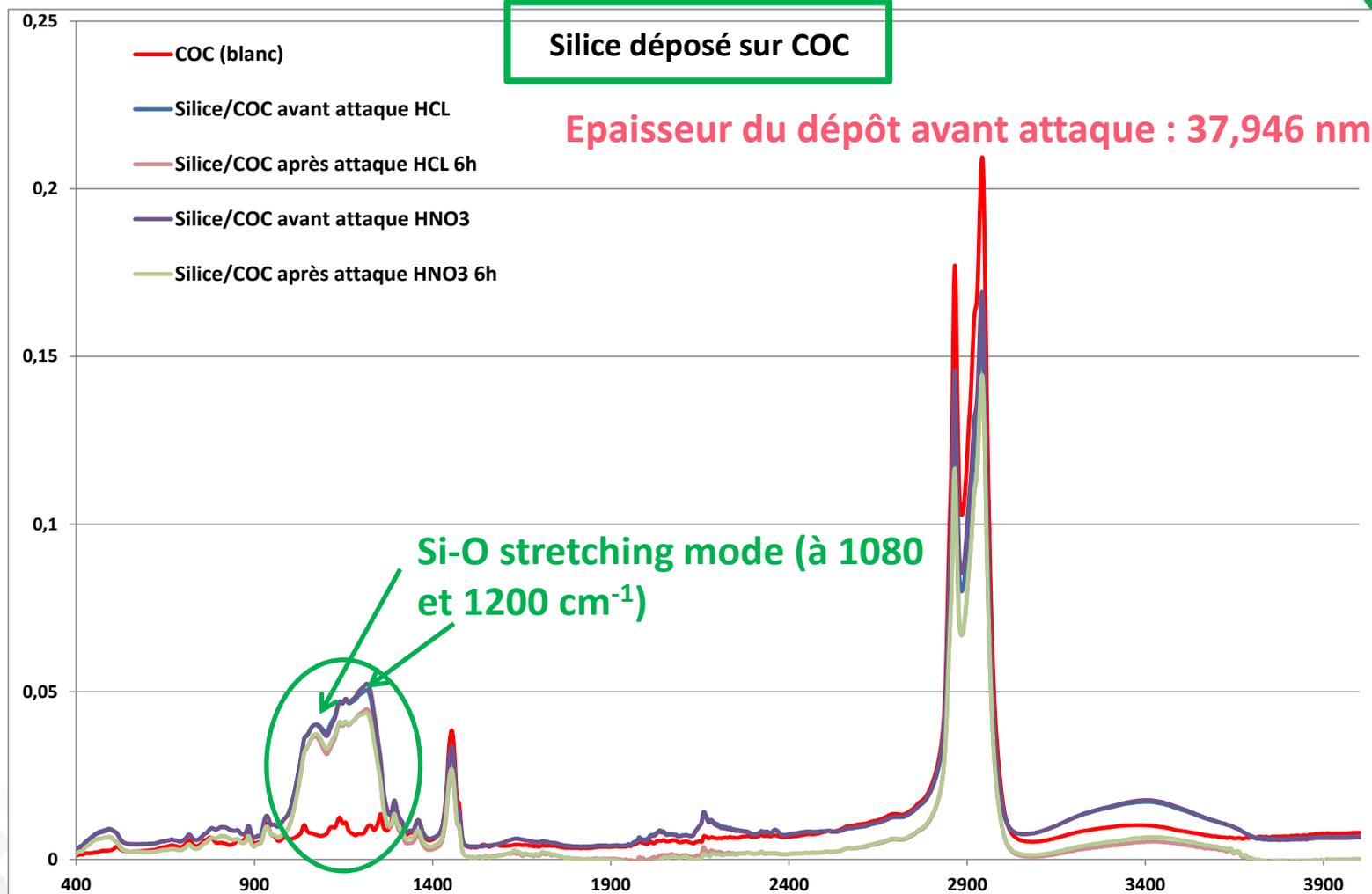
Durées d'attaque : 2, 4 et 6 heures (en mode statique)

Méthodes de caractérisation : FTIR, angle de contact, Spectroscopic ellipsometry *

Analyses FTIR



arisTech

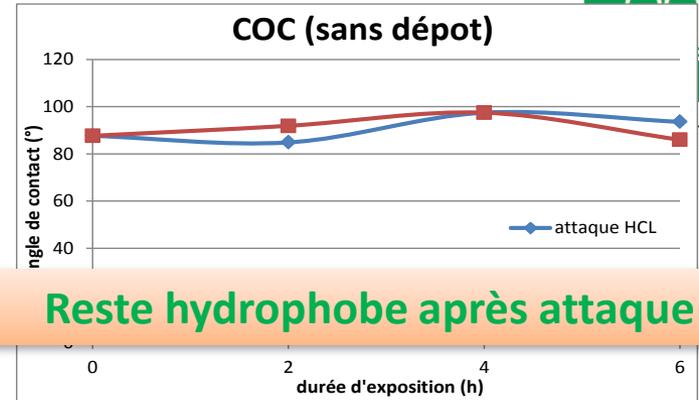
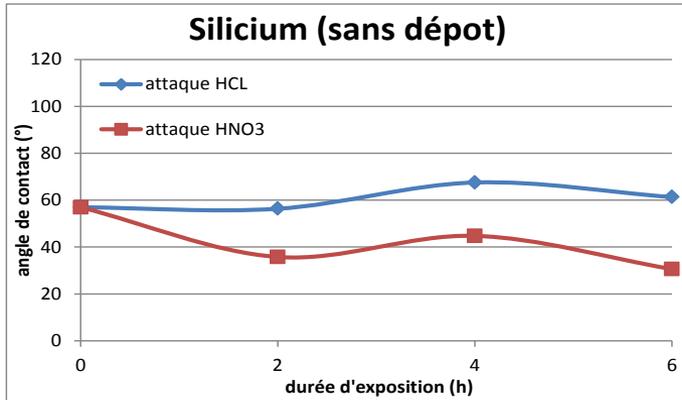


Fonction correspondante au Si-O toujours identifiée après 6h d'attaque

Angle de contact

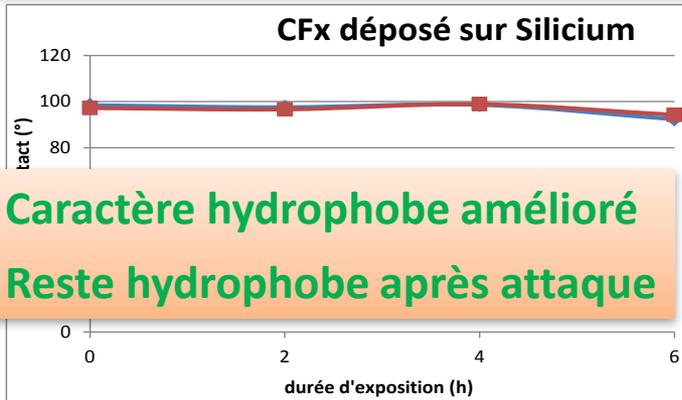


Sans dépôt

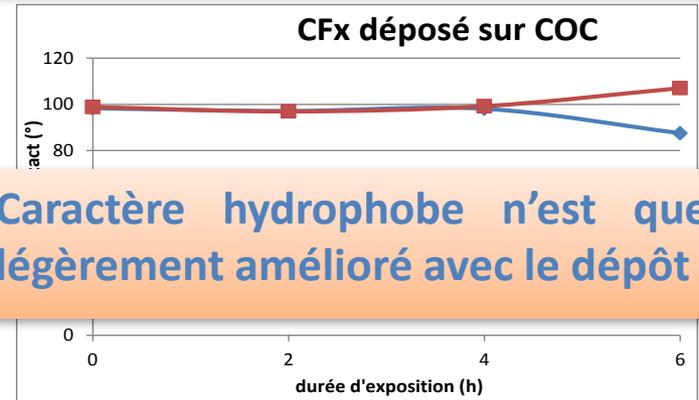


Reste hydrophobe après attaque

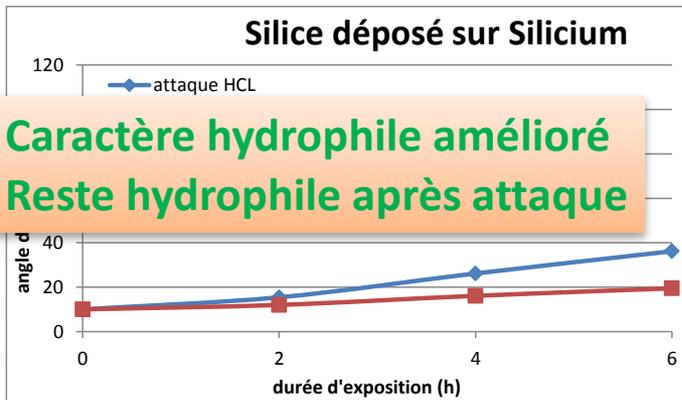
Avec dépôt



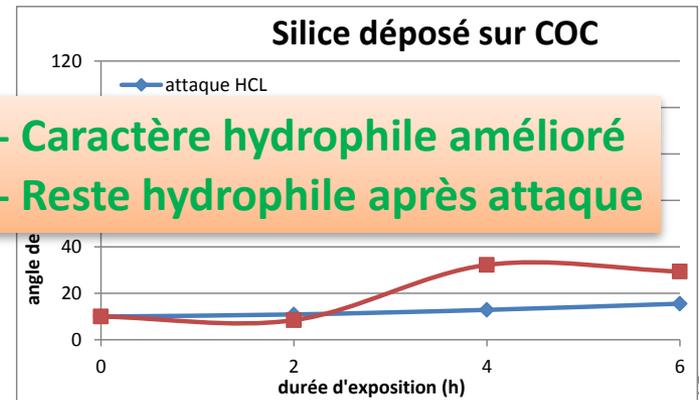
- Caractère hydrophobe amélioré
- Reste hydrophobe après attaque



Caractère hydrophobe n'est que légèrement amélioré avec le dépôt



- Caractère hydrophile amélioré
- Reste hydrophile après attaque



- Caractère hydrophile amélioré
- Reste hydrophile après attaque

Epaisseur du dépôt (Spectroscopic ellipsometry)



ParisTech

	Avant attaque	Après attaque HCL (2 heures)	Après attaque HNO ₃ (2 heures)
CFx/Silicium	12,695 nm ± 0,392	10,182 nm ± 0,544	10,613 nm ± 0,418
Silice/Silicium	37,946 nm ± 0,397	37,001 nm ± 0,540	36,906 nm ± 0,516

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

Conclusion

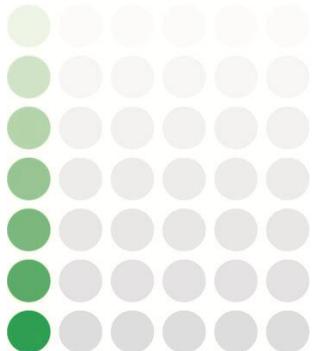
Les dépôts CFx et Silice résistent à l'attaque des acides HNO_3 et HCL (6 mol/L) après 6 heures d'exposition (en mode statique).

Stratégie :

1- Tests de résistance aux acides des revêtements hydrophiles et hydrophobes et optimisation du procédé de dépôt

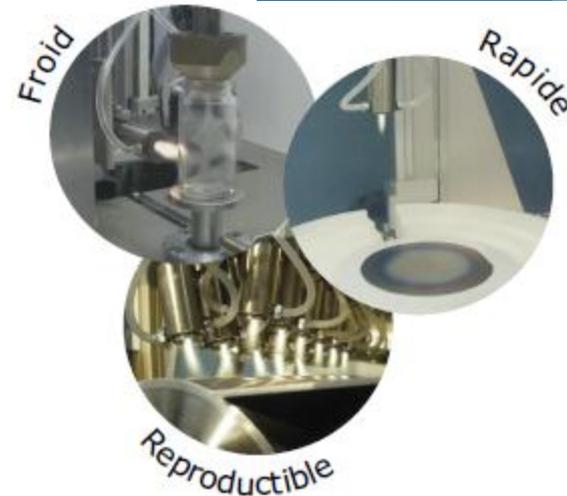
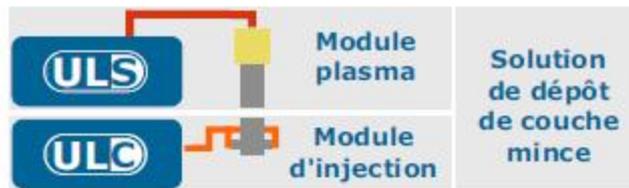
2- Développement d'un microdispositif en COC (définition de la géométrie et réalisation du patterning hydrophile/hydrophobe selon les conditions optimisées

3- Etude de la microextraction liquide-liquide (Détermination du domaine d'utilisation (Concentrations, T° , pH,...)



Solution de dépôt de silice par plasma atmosphérique

- Dépôt de SiO_2 ou SiO_x
- Utilisable à l'air libre
- Dépôt froid et rapide
- Simple d'utilisation
- Encombrement réduit



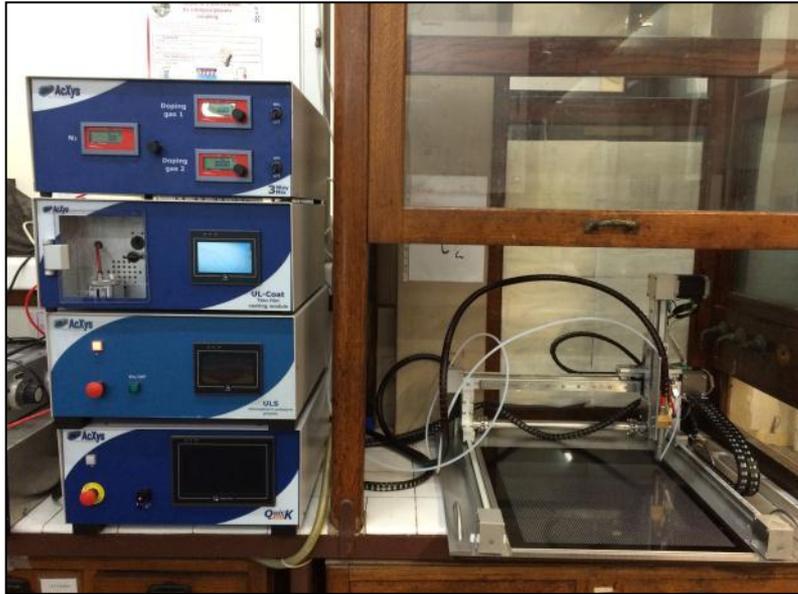
Buse
d'injection

Dispositif d'injection

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

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



VIDEO ICI

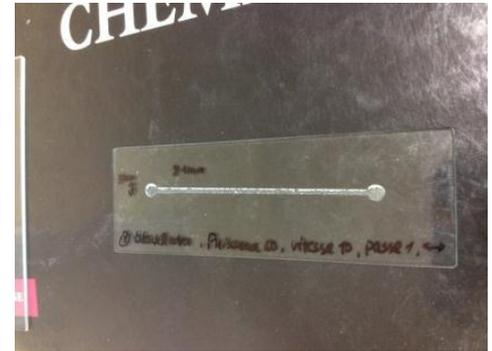
<i>Pression</i>	<i>Puissance (W)</i>	<i>Temps (s)</i>	<i>Température substrat (° C)</i>	<i>Débit Air (l/min)</i>	<i>Débit HMDSO (μl/min)</i>
Atm	500-900	-	25	35	10

Perspectives



- Possibilité de réaliser des microsystemes en verre : Machine laser pour graver et découper présente depuis peu à l'IPGG

Exemple de réalisation:
canal largeur 1 mm, profondeur ~ 120 um



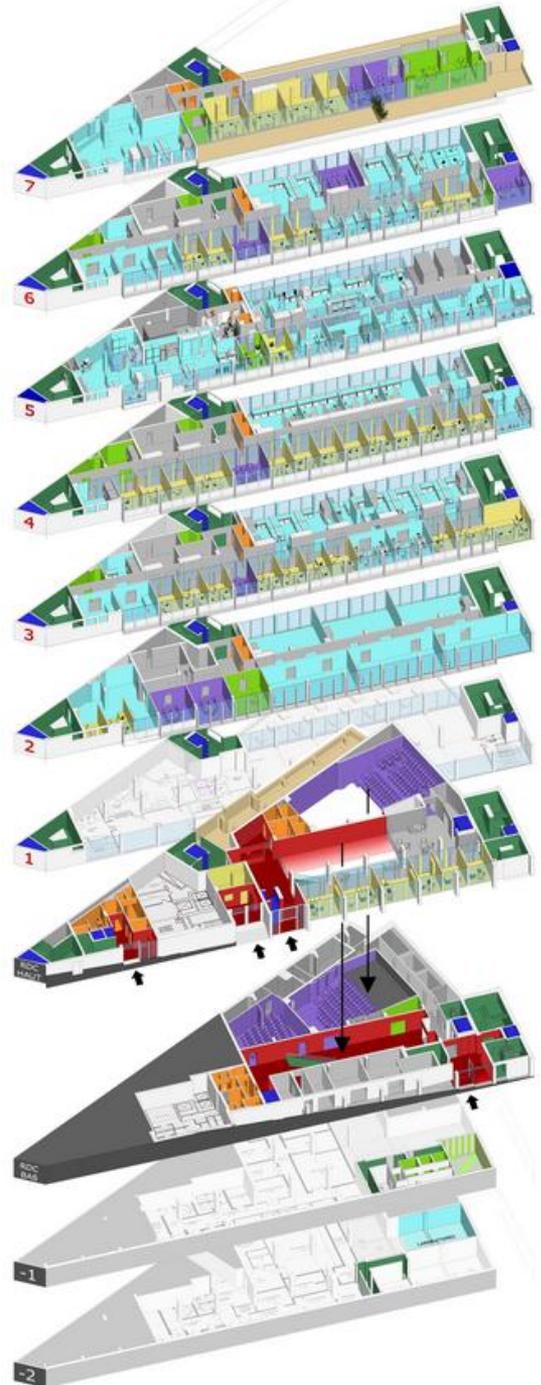
L'IPGG...



5 teams will be gathered in a same building...

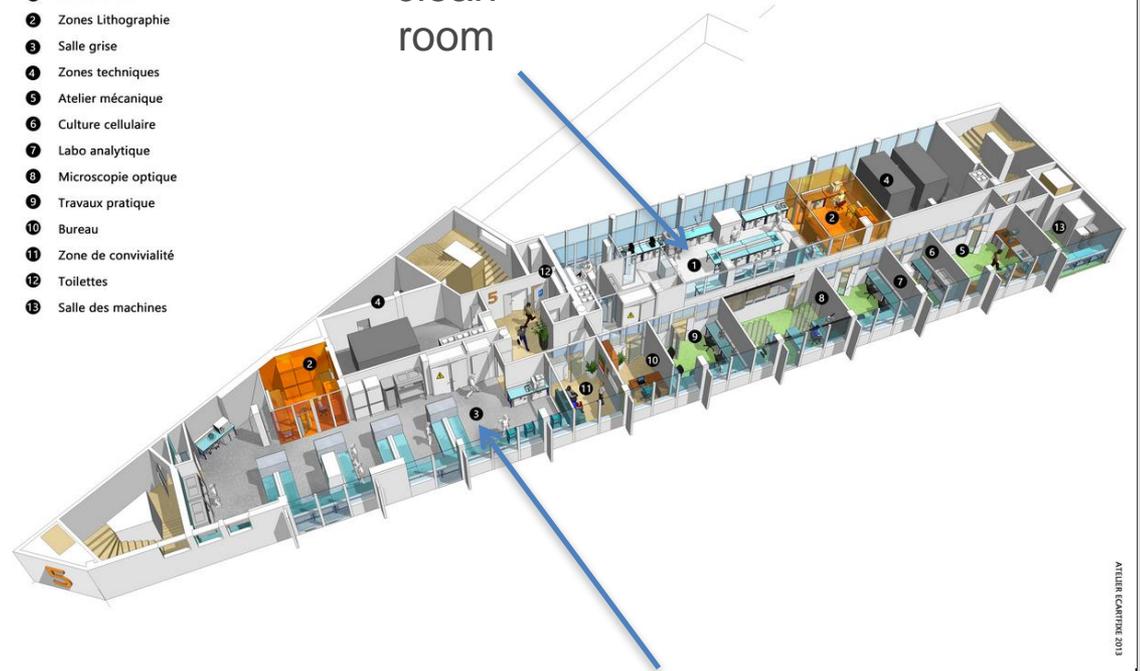
IPGG: 5000 m² dedicated to microfluidic and its applications...

TECHNOLOGICAL PLATFORM: 550 m²



CINQUIEME ETAGE a 110 m² clean room

- ❶ Salle blanche
- ❷ Zones Lithographie
- ❸ Salle grise
- ❹ Zones techniques
- ❺ Atelier mécanique
- ❻ Culture cellulaire
- ❼ Labo analytique
- ❽ Microscopie optique
- ❾ Travaux pratique
- ❿ Bureau
- ⓫ Zone de convivialité
- ⓬ Toilettes
- Ⓜ Salle des machines



a 130 m²
grey room

Incubator: 500 m²

Remerciements

Partnership & Collaborators

❖ **Macromolecules and microsystems in biology and medicine (J.L. Viovy/ Curie):**

Application of physics and chemistry to biology and medicine/development of diagnosis tools for Alzheimer's disease...

❖ **Microfluidics, MEMS et nanostructures (P. Tabeling/ ESPCI):**

Activity is centered on Microfluidics, i.e the study and realisation of fluid flows, single or multiphase, in micro-systems

CEA – C. MARIET - SAC/DEN/DPC/SEARS/LANIE

Equipe Ressources et Matériaux pour un Monde Durable/ IRCP

(ENSCP, CNRS UMR 8247)

G. COTE, A. CHAGNES

Fundings





Cédric Guyon



Stephanie Ognier



Frédéric Rousseau



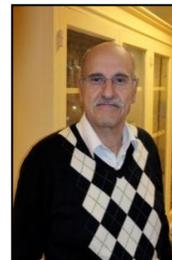
Isabelle Mabille



Michaël Tatoulian



Daniel Morvan



Siméon Cavadias



Jacques Amouroux



Olivier Lesage

Guillaume Schelcher

Merci



Bradley Da Silva



Rafik Benrabbah



Alexandre Ma

Maxime Cloutier

Magdalena Nizio



Rao Xi



Erick Martinez



Ines Hauner



Mengxue Zhang

Atouts-attraits du sujet...

Intérêt des études en flux segmentés pour

microsystèmes séparatifs innovants pour l'analyse nucléaire

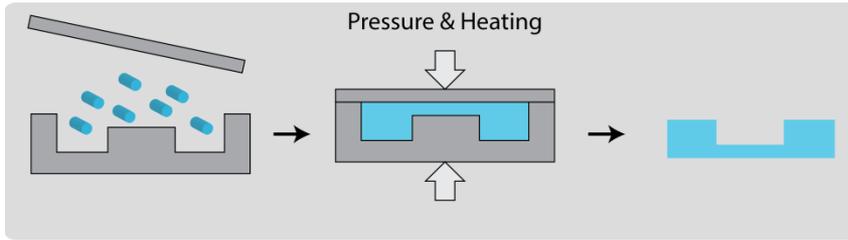
pour l'hydrométallurgie, la pétrochimie,... (compatibilité avec les milieux corrosifs)



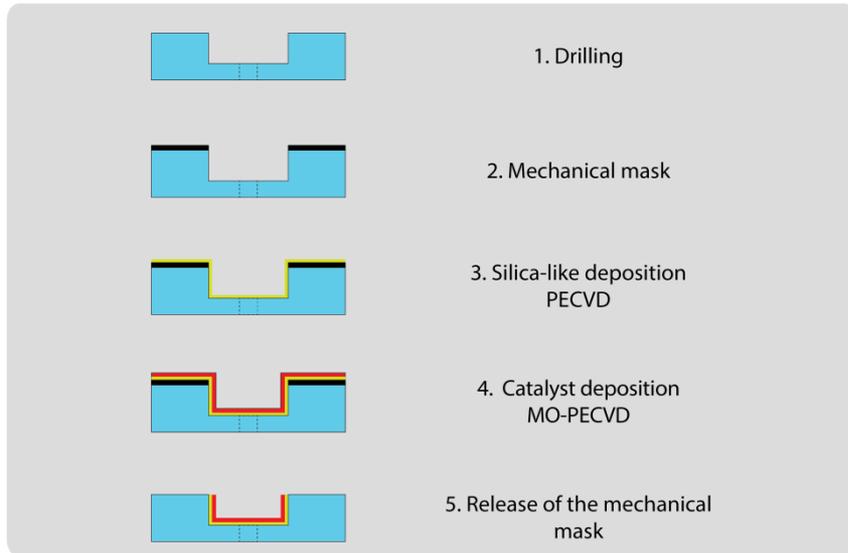
A plus long terme

- Recherche et criblage de nouveaux extractants
- Etudes cinétiques
- Détermination du domaine d'utilisation (Concentrations, T° , pH,...)
- Réacteurs intensifiés servant au test des nouveaux procédés (1 L/heure sur une durée de 10 heures)

a. Microchannel Formation



b. Plasma deposition on the channel walls



c. Chip assembly



- Prepolymerized pellets of COC 6013s
- Shadow mask
- Catalyst coating
- Silica-like coating
- Cyclic Olefin Copolymer

