

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	6
Chapitre 1 : Contexte.....	8
1.1 Introduction	10
1.2 Les terres rares	10
1.2.1 Présentation	10
1.2.2 Ressources minières.....	11
1.2.3 Domaines d'utilisation.....	12
1.2.4 Matériaux critiques pour l'Europe	14
1.2.5 Recyclage et économie circulaire.....	16
1.2.6 Financement ERC pour l'amélioration de procédés de recyclage : REECYCLE ..	17
1.3 Procédé de séparation : L'extraction liquide-liquide	18
1.3.1 Principe.....	18
1.3.2 Mécanismes d'extraction	20
1.3.3 Structuration des phases.....	21
1.3.4 Les diagrammes de phases.....	24
1.4 Microfluidique et Lab-on-chip	26
1.4.1 Définition	26
1.4.2 Les fonctionnalités	27
1.4.3 Mesures en ligne	29
1.5 Conclusion	30
Chapitre 2 : Dispositif microfluidique pour l'extraction liquide-liquide	32
2.1 Introduction	34
2.2 Etat de l'art	34
2.3 Développement du dispositif d'extraction	37
2.3.1 Le design, évolutions	37
2.3.2 Intégration de la membrane	40
2.3.3 Caractérisation de l'écoulement et temps de diffusion des ions	41
2.3.4 Pressurisation du canal aqueux.....	42
2.3.5 Méthode de fabrication	44
2.4 Méthode de mesure	46

2.4.1	Protocole d'extraction sur dispositif microfluidique	46
2.4.2	Protocole d'extraction mode batch	46
2.4.3	Injection.....	46
2.4.4	Analyses par ICP	46
2.5	Etude de l'extraction de lanthanides par la molécule TODGA.....	48
2.5.1	Introduction.....	48
2.5.2	Protocole	48
2.5.3	Préparation des phases d'extraction	49
2.5.4	Effet du pH.....	49
2.5.5	Effet de la température.....	51
2.5.6	Conclusion	51
2.6	Etude comparative à l'aide d'un modèle numérique.....	52
2.6.1	Introduction.....	52
2.6.2	Méthode : simulation numérique	52
2.6.3	Comparaison au système d'extraction TODGA.....	55
2.6.4	Effet de la membrane sur l'extraction	57
2.7	Etude du système d'extraction synergique DMDOHEMA-HDEHP	59
2.7.1	Introduction.....	59
2.7.2	Protocole	59
2.7.3	Préparation des phases d'extraction	59
2.7.4	Résultats.....	60
2.7.5	Conclusion	63
2.8	Conclusion	63
Chapitre 3 : Mesure de l'énergie de transfert par XRF		64
3.1	Introduction.....	66
3.2	Energie de transfert d'une extraction liquide-liquide	66
3.2.1	Définition.....	66
3.2.2	Concept de la mesure en ligne.....	67
3.3	Matériel et méthode	68
3.3.1	Analyse XRF	68
3.3.2	Traitement spectral	70
3.3.3	Calcul de l'énergie de transfert	76
3.3.4	Programme d'analyse des spectres	78

3.4	Application à l'étude d'un système synergique	79
3.4.1	Introduction.....	79
3.4.2	Méthodologie	79
3.4.3	Résultats	80
3.5	Développement du dispositif de mesure en ligne.....	83
3.5.1	Spectroscopie XRF	83
3.5.2	Intégration microfluidique	83
3.6	Conclusion	88
Chapitre 4 :	Mesure de l'activité chimique par une spectroscopie FTIR	90
4.1	Introduction	91
4.2	Présentation	92
4.2.1	Définition de l'activité chimique	92
4.2.2	Enjeu du suivi de l'activité du solvant pour l'extraction liquide-liquide.....	93
4.2.3	Mesure du nombre d'agrégation par l'activité chimique	93
4.2.4	Autres méthodes de mesures de l'activité chimique.....	94
4.2.5	Conclusion	98
4.3	Concept de la mesure	99
4.3.1	Introduction.....	99
4.3.2	Objectifs	99
4.3.3	Le concept inventé	100
4.3.4	La détection en phase vapeur	100
4.3.5	La structure iHWG/microsystème.....	101
4.3.6	Théorie : lien entre absorbance et activité	102
4.4	Matériels et méthodes	103
4.4.1	Description	103
4.4.2	Méthodes de fabrication.....	104
4.4.3	Assemblage	106
4.4.4	Le banc expérimental	107
4.4.5	Méthodes	111
4.5	Premiers tests et validation du dispositif	114
4.5.1	Expérience initiale : extraction liquide-liquide et activités chimiques du solvant organique	114
4.5.2	Mesure de l'activité de l'eau dans le système binaire NaCl-Eau	117
4.5.3	Activité de l'éthanol dans le mélange binaire Ethanol-Eau	120

4.6	Problématiques rencontrées	124
4.6.1	Temps d'équilibrage	124
4.6.2	Condensation	128
4.6.3	Intégration d'une membrane PTFE	130
4.7	Conclusion	131
Conclusion générale et perspectives.....		132
Liste des publications.....		134
	Revue	134
	Communications.....	134
	Brevet	135
Bibliographie.....		136
Annexes.....		150
	Annexe 1 : Simulation de l'extraction, effet de l'épaisseur de la membrane.....	150
	Annexe 2: Table des émissions de fluorescences des rayons X.....	151
	Annexe 3 : XRF, concentrations des étalons aqueux	153
	Annexe 4 : XRF, concentrations des étalons organiques	154

INTRODUCTION GENERALE

Le recyclage a pour objectif de récupérer les déchets et de les réintroduire dans le cycle de production dont ils sont issus. De façon quotidienne nous trions nos déchets. Par exemple, une bouteille en verre usagée sert à produire de nouvelles bouteilles. Le recyclage permet de réduire l'impact de l'Homme sur l'environnement en minimisant les déchets mais aussi les besoins en ressources naturelles. Le concept d'une nouvelle économie dite « circulaire » a même été développé pour aller encore plus loin. Le but est de minimiser la quantité de déchets générés en maximisant la réparation, la réutilisation et le recyclage tout au long du cycle de vie d'un produit. Dans les déchets électroniques le recyclage peut s'avérer complexe du fait de la diversité des éléments chimiques présents. On trouve notamment des éléments nommés terres rares utilisés afin de les rendre plus efficaces et plus compacts.

Le recyclage des terres rares nécessite un procédé chimique de séparation, l'extraction liquide-liquide. Dans ce procédé, les composants contenant les terres rares sont solubilisés dans une phase aqueuse qui est mise au contact d'une phase organique contenant des molécules extractantes spécifiques des éléments à extraire. Les éléments d'intérêts sont séparés dans la phase organique. L'efficacité de l'extraction dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la concentration de l'extractant, l'acidité de la phase aqueuse, la température ou les concentrations des ions. La détermination du point d'efficacité maximale nécessite de faire varier chacun des paramètres et d'étudier l'effet sur l'extraction. Le nombre d'expériences à réaliser est grand et nécessite de nombreuses analyses. Le domaine manque d'une instrumentation dédiée pour accélérer l'étude des extractions liquide-liquide.

Le but de ce travail de thèse est de développer une instrumentation pour l'étude des extractions liquide-liquide. L'idée est de créer un laboratoire sur puces (« Lab-on-Chip » ou LOC) intégrant les différentes étapes nécessaires sur des systèmes de petite taille. Le dispositif doit intégrer une étape d'extraction liquide-liquide associée à des analyses en ligne afin de pouvoir automatiser le protocole. Deux types d'analyses en ligne ont été définis au début du projet. La première technique est basée sur une méthode de fluorescence des rayons X (XRF) pour déterminer la performance d'extraction. La seconde méthode est basée sur une spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'étudier l'activité des solvants (aqueux et organiques), informant sur les mécanismes d'extraction. Les différentes parties ont été développées séparément.

La thèse débute par un chapitre présentant de façon plus approfondie le contexte des travaux. Le deuxième chapitre décrit le dispositif microfluidique d'extraction développé et testé à l'aide de deux systèmes d'extractions différents. Les deux derniers chapitres portent sur le développement des techniques de mesures en ligne. Ainsi le chapitre 3 traite de l'analyse par fluorescence X pour déterminer les énergies de transfert des solutés tandis que le chapitre 4 traite de l'analyse par FTIR pour la mesure de l'activité des solvants.

Ces travaux ont été réalisés au CEA (Commissariat à l'Énergie atomique et aux Énergies alternatives) de Grenoble au sein du laboratoire REECYCLE, satellite de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Le projet de recherche REECYCLE a été financé par le conseil Européen de la recherche (FP/2007-2013/ERC Grant Agreement n. [320915] "REE-CYCLE"). Les différentes équipes de l'institut inventent la chimie séparative du futur en cherchant à mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre pour optimiser la séparation.

Chapitre 1 : Contexte

Rapport-Gratuit.com

1.1 INTRODUCTION

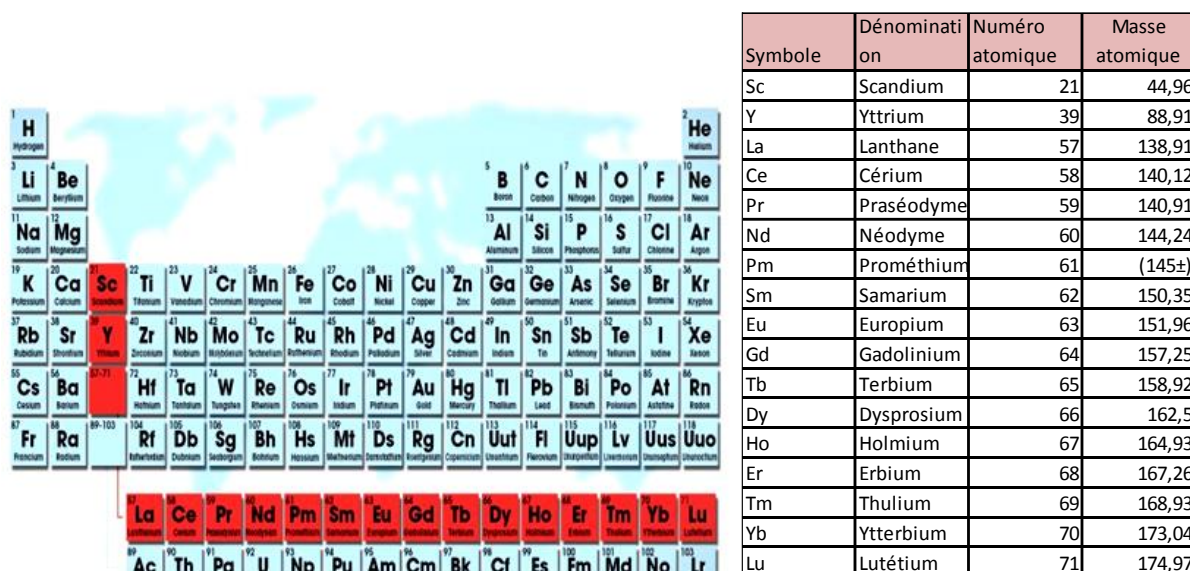
Les terres rares sont des métaux utilisés dans de nombreuses technologies pour améliorer les performances ou pour apporter une fonctionnalité spécifique. Mais ces matériaux sont classifiés comme critiques par l'Union Européenne notamment pour le risque élevé d'approvisionnement.¹ Le recyclage est un vecteur permettant de diminuer ce risque mais le développement des procédés nécessite de nouveaux outils. Dans la thèse une plateforme microfluidique est développée dans le but de faciliter le développement et l'adaptation des procédés de recyclage.

Le Chapitre 1 propose tout d'abord une présentation des terres rares et du contexte Européen. Ensuite le procédé de séparation utilisé pour le recyclage des terres rares est présenté. Enfin, la dernière partie introduit les fonctionnalités possibles des laboratoires sur puce (LOC) ou systèmes microfluidiques. Les chapitres suivants présenteront les trois parties du dispositif microfluidique développé.

1.2 LES TERRES RARES

1.2.1 PRESENTATION

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques du tableau périodique de Mendeleïev (Figure 1). Elles rassemblent quinze lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euprimum, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de la classification périodique.



Symbole	Dénomination	Numéro atomique	Masse atomique
Sc	Scandium	21	44,96
Y	Yttrium	39	88,91
La	Lanthane	57	138,91
Ce	Cérium	58	140,12
Pr	Praséodyme	59	140,91
Nd	Néodyme	60	144,24
Pm	Prométhium	61	(145±)
Sm	Samarium	62	150,35
Eu	Euprimum	63	151,96
Gd	Gadolinium	64	157,25
Tb	Terbium	65	158,92
Dy	Dysprosium	66	162,5
Ho	Holmium	67	164,93
Er	Erbium	68	167,26
Tm	Thulium	69	168,93
Yb	Ytterbium	70	173,04
Lu	Lutétium	71	174,97

Figure 1: Les terres rares (en rouge) dans le tableau de Mendeleïev

Les éléments terres rares sont souvent subdivisés en deux sous-groupes selon leur masse atomique : d'un côté les terres rares légères, aussi appelées terres **cériques**, qui comprennent

les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre les terres rares lourdes, dites aussi terres **yttriques**, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium. Le scandium n'est, quant à lui, généralement inclus dans aucune de ces deux catégories. Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisation et de demande différents. Les terres rares légères sont ainsi plus abondantes que les terres rares lourdes.

1.2.2 RESSOURCES MINIERES

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte en 1788 : « terres » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « rares » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités, laissant supposer – à tort – qu'il devait donc y en avoir peu dans le reste du monde.² Ainsi, bien que leur nom suggère le contraire, les terres rares sont pourtant assez abondantes dans l'écorce terrestre. Le cérium est ainsi l'élément le plus répandu du groupe. Il est présent en quantité équivalente au cuivre et est même 4 fois plus abondant que le plomb. D'autres, par contre, sont moins répandues. C'est le cas du thulium et du lutétium, les deux terres rares les moins nombreuses, qui ont toutefois des concentrations 200 fois supérieures à l'or.² La concentration des terres rares varie fortement d'un élément à l'autre et constitue généralement moins de 1% de la roche hôte^a. C'est là que réside la difficulté : alors que certaines terres rares sont très répandues, la plupart d'entre elles ne sont pas trouvées en concentration suffisante pour être économiquement exploitables. Plus de 200 minerais contenant des terres rares sont dénombrés. Cependant trois minerais sont principalement exploités : la monazite, la bastnaésite et le xénotime.

Pratiquement tous les minerais de terres rares présentent également des teneurs plus ou moins importantes de thorium et d'uranium. Ces minerais sont broyés et mis en solution (attaque sodique de la monazite, chlorhydrique de la bastnaésite). La séparation est très délicate et les teneurs en oxydes des différentes terres rares sont très différentes ce qui complique encore la séparation sur le plan pratique.

La bastnaésite est un fluorocarbonate d'une teneur d'environ 70% d'oxyde de terres rares. Elle contient principalement des terres rares légères, notamment du Ce, du La, du Pr et du Nd. Il s'agit de la première source de terres rares à travers le monde. La bastnaésite est exploitée aux Etats-Unis, dans le gisement de Mountain Pass, ainsi qu'en Chine dans le gisement de Bayan Obo comme sous-produit d'une mine de fer. Ce minerai, riche en calcite, barytine (sulfate de baryum) et silice, est enrichi par flottation et conduit à un concentré de terres rares.

La monazite, minerai le plus abondant, est un orthophosphate de terres rares et de thorium. Tout comme la bastnaésite, elle comprend surtout des terres rares légères, à la différence près qu'on y trouve moins de La et que les concentrations en Nd et en terres rares lourdes sont plus élevées. La monazite contient également de grandes proportions de thorium et des quantités variables d'uranium.^{1,3} La présence de ces éléments radioactifs engendre un risque

^a Une roche entourant un gisement de minerai.

de contamination non négligeable. C'est généralement un sous-produit de l'ilménite^b qu'elle accompagne le plus souvent avec le zircon^c dans des sables de plage. La monazite est exploitée en Australie, en Afrique du Sud, en Chine, au Brésil, en Malaisie, en Inde et représente la seconde source principale de terres rares. L'enrichissement effectué par séparation magnétique produit un concentré à environ 60 % d'oxydes de terres rares.

Le xénotime est un orthophosphate d'yttrium avec des teneurs en oxyde de terres rares estimées à 67% approximativement. On y trouve moins de Ce, de La, de Pr et de Nd que dans les deux précédents minerais.³ Cette source, bien que moins abondante que la bastnaésite et la monazite, est importante car elle renferme de nombreuses terres rares lourdes. On le trouve en Norvège, Malaisie, Brésil, comme sous-produit de l'extraction des cassitérites^d.

1.2.3 DOMAINES D'UTILISATION

Les terres rares sont utilisées dans différentes technologies (Figure 2). Dans les **batteries rechargeables** de type NiMH (Nickel-metal hybride), les électrodes peuvent contenir jusqu'à 59% de terres rares (Nd, La, Ce et Pr).^{4,5} L'utilisation des terres rares a permis de remplacer l'anode de Cd dans les batteries Ni-Cd améliorant les performances et réduisant la toxicité. Les voitures électriques, les éoliennes mais aussi les haut-parleurs des téléphones portables nécessitent des **aimants permanents** composés de Nd, Fe et B. Le Nd améliore la performance tout en réduisant la taille des aimants. Ainsi une éolienne de 3,5 MW contient 300 kg de terres rares et une voiture électrique entre 9 et 11 Kg (Figure 3).⁵ Pour diminuer les émissions des gaz d'échappement des moteurs à combustions, les voitures sont dotées de **catalyseurs**. Ici le Ce, La et Nd sont utilisés pour maintenir une bonne catalyse et améliorer la réaction. Le traitement des surfaces en verre et des composants électroniques par des **agents de polissage** comportant du Ce, La, Pr et Nd rend les opérations plus rapides et simplifie le nettoyage. Les terres rares peuvent aussi apporter des **propriétés spéciales au verre** comme des couleurs ou une protection contre les radiations de rayons-X ou ultra-violets (Ce, La, Er, Gd, Nd, Y, Pr, Sm, Eu, Ho et Tm). Dans les **éclairages LED** et les **rétroéclairages LCD**, l'Europium est utilisé pour créer des éclairages de couleur rouge. Enfin en **métallurgie** les terres rares permettent de supprimer les impuretés des alliages afin d'améliorer les propriétés mécaniques mais aussi la résistance à la chaleur (Nd) ou à la corrosion (Pr).

^b Minerai de titane

^c Silicate de zirconium

^d Minerai d'étain

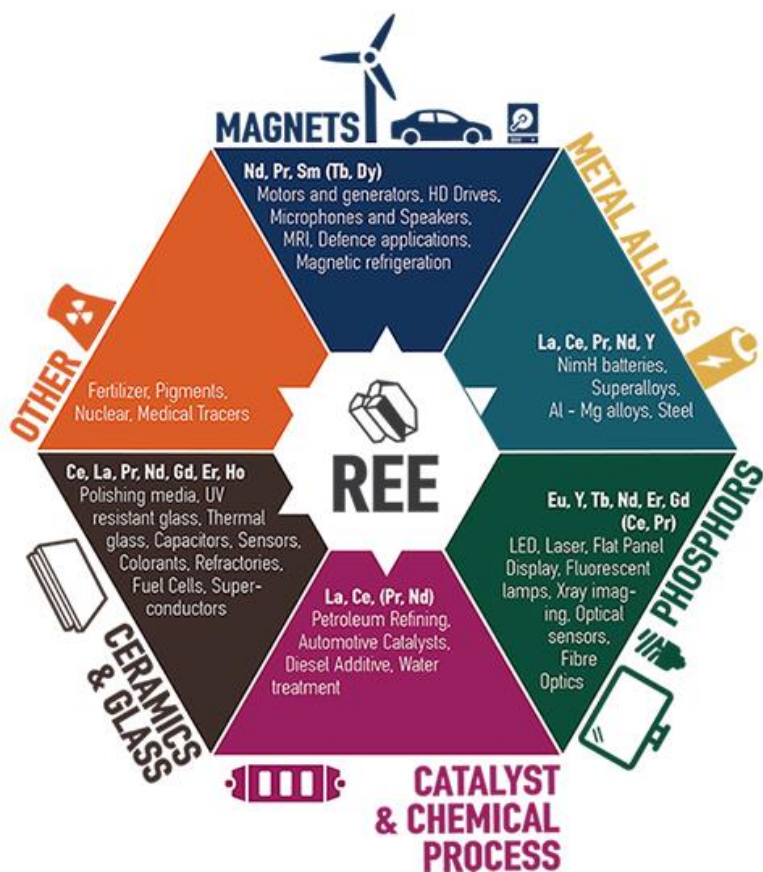


Figure 2: Domaines d'utilisations des terres rares, extrait et adapté⁵

Les voitures électriques et hybrides peuvent contenir de 9 à 11 kg¹ de terres rares (Deux fois la quantité trouvée dans les voitures à essence)



¹Source : « The Race for Rare Metals », The Globe and Mail, 16 juillet 2011

Figure 3: Utilisation des terres rares dans un véhicule électrique ou hybride, extrait et adapté⁶

1.2.4 MATERIAUX CRITIQUES POUR L'EUROPE

La production de terres rares a augmenté rapidement à partir de 1950 pour faire face à une demande croissante (Figure 4). Dès 1985, la Chine a instauré des taxes sur l'exportation de terres rares puis des quotas d'exportation en 2006 pour préserver ses ressources. Mais la Chine est le principal producteur dans le monde (Figure 5) et les quotas ont engendré une augmentation du prix dès 2010 (Figure 6). Trouvant les quotas non conformes aux règles du marché mondial, l'Union Européenne (UE), les Etats-Unis et le Japon ont porté plainte contre la Chine devant l'Organisation Mondiale du Commerce (OMC) en 2012.⁷ En 2014, l'OMC a estimé que les quotas Chinois n'étaient pas justifiés.

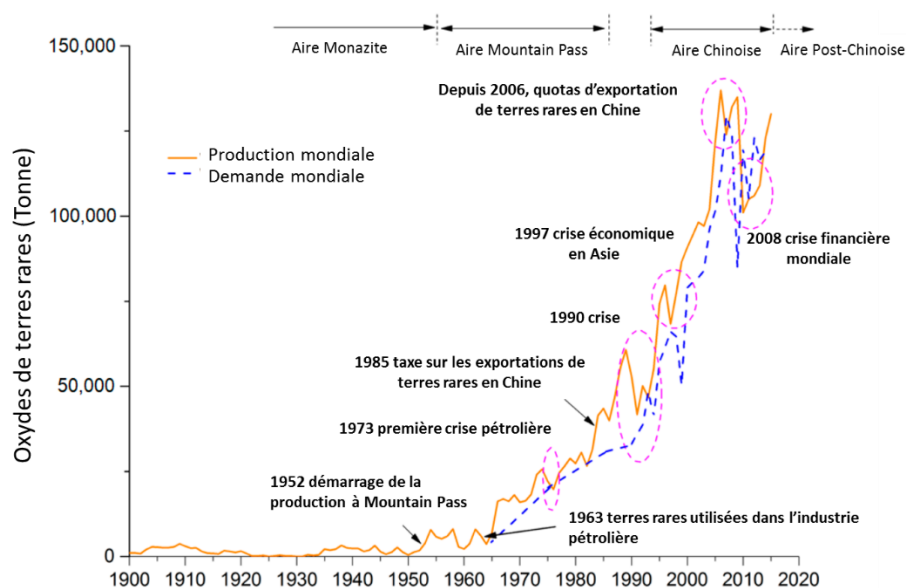


Figure 4: Production et demande en oxyde de terres rares entre 1900 et 201, extrait et adapté⁸

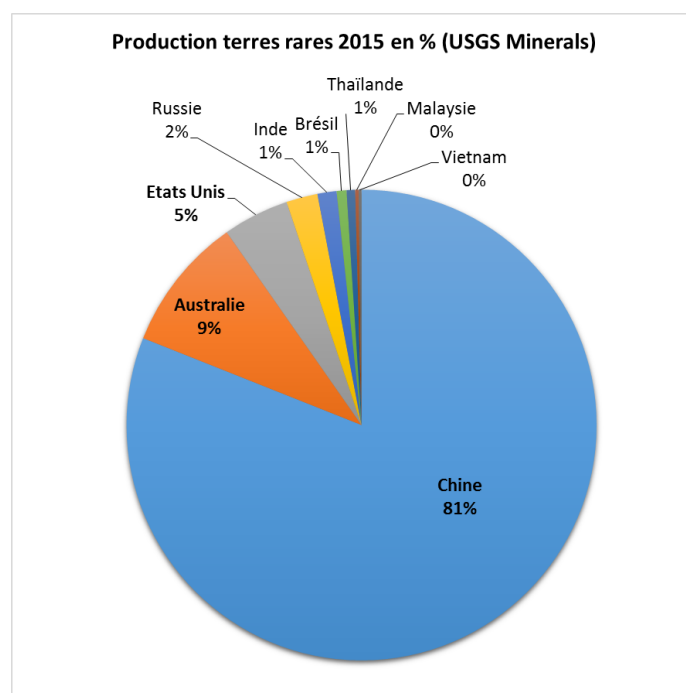


Figure 5: Répartition de la production mondiale de terres rares, données USGS Minerals⁹

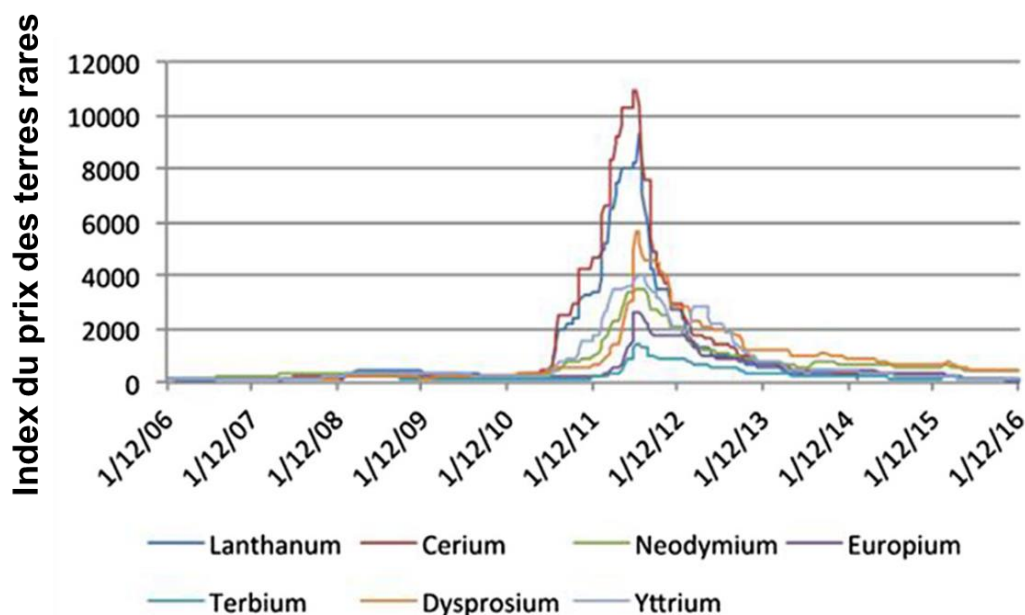


Figure 6: Evolution du prix des terres de 2006 à 2016, extrait et adapté¹⁰

Les pays de l'UE sont donc dépendants de la Chine pour s'approvisionner en terres rares. Depuis la crise dite des « quotas Chinois », l'UE a pris conscience de l'importance de l'approvisionnement en terre rares et a pris différentes mesures. Dans l'UE, les matériaux critiques sont définis selon leur importance économique et leur risque d'approvisionnement (Figure 7). Dans cette classification les terres rares ont le risque d'approvisionnement le plus fort associé à une importance économique au-dessus du seuil de criticité.

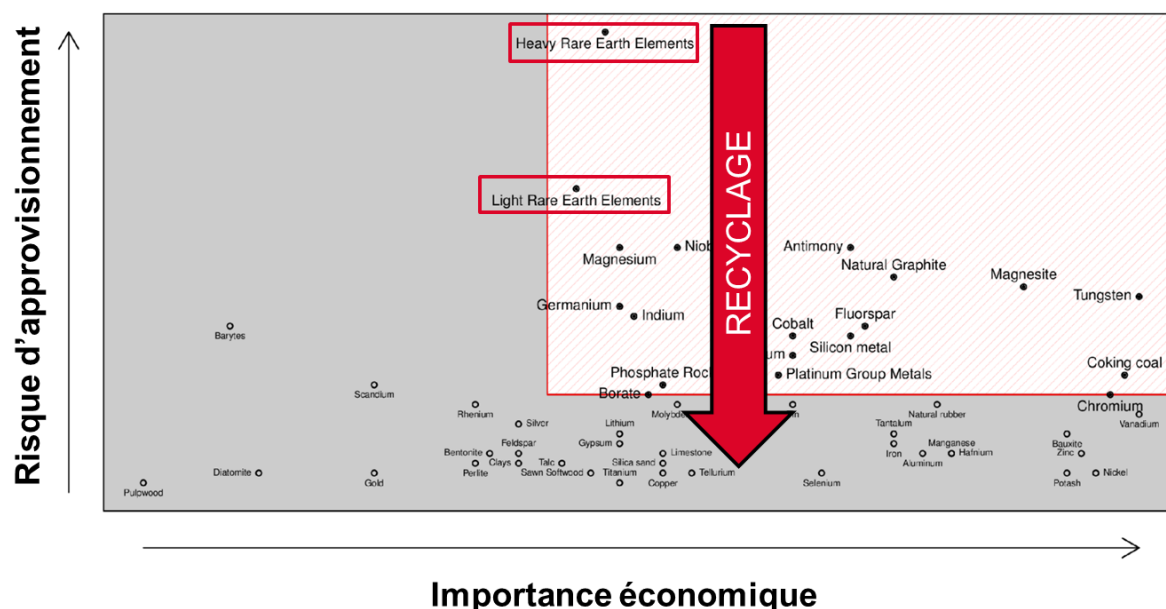


Figure 7: Classification des matériaux critiques par l'Union Européenne (rectangle hachuré), terres rares (encadrés rouges), extrait et adapté¹¹

Pour réduire le risque de d'approvisionnement, l'UE a développé une législation sur le recyclage des déchets, associée à des financements de projets de recherche.

1.2.5 RECYCLAGE ET ECONOMIE CIRCULAIRE

En décembre 2015, la commission Européenne a adopté un plan d'action pour l'économie circulaire.¹²⁻¹⁴ Ce plan prévoit de minimiser la quantité de déchets générés en maximisant la réparation, la réutilisation et enfin le recyclage (Figure 8).

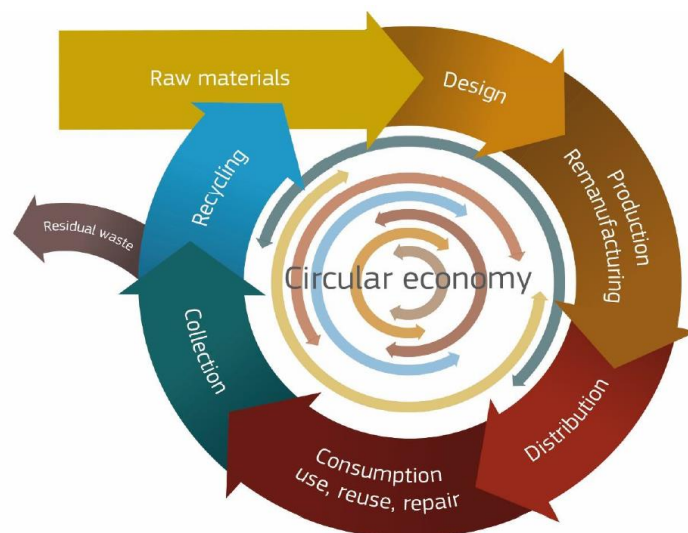


Figure 8: Schéma du concept d'économie circulaire, extrait et adapté¹²

Dans l'UE, la contribution de terres rares recyclées à la demande en matériaux bruts est très faible voire nulle pour le Dy et le Er (Figure 9). Cette contribution négligeable peut être due à une demande trop élevée qui ne peut être approvisionnée par le recyclage. Mais dans le cas des terres rares, la problématique provient davantage de la complexité du recyclage. Par exemple pour recycler les terres rares présentes dans les aimants, la problématique commence au stade de la récupération des aimants dans le matériel électronique où il faut les séparer des autres composants. Lorsque les aimants ont été isolés, les terres rares doivent être séparées.

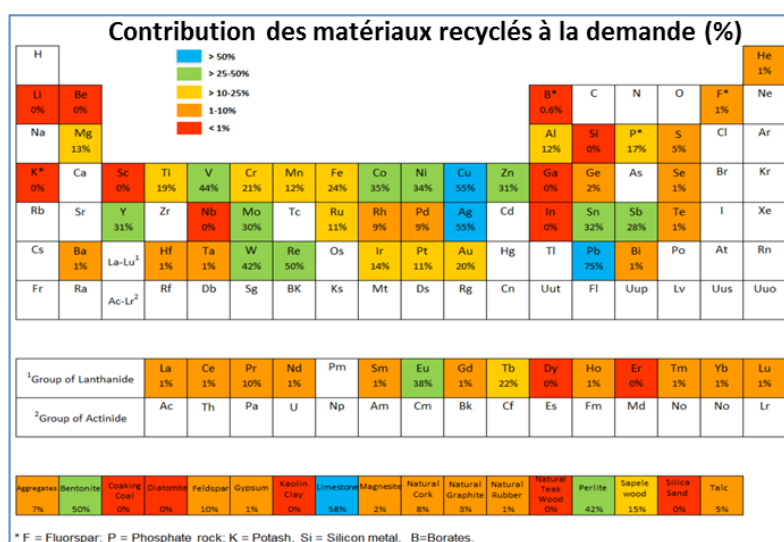


Figure 9: Contribution des matériaux recyclés à la demande en matériaux, extrait et adapté¹²

Dans ces différents domaines d'applications, les terres rares sont associées à d'autres matériaux pour obtenir les propriétés souhaitées. Recycler ces éléments nécessite d'employer une technique de séparation. Les méthodes de séparation utilisées pour les terres rares mettent en jeu **deux phases** :

- **liquide-solide** dans le cas des précipitations et cristallisations fractionnées ou des échanges d'ions
- **liquide-liquide** lors de l'extraction par solvant

Dans la thèse, l'étude a porté sur le développement d'un outil microfluidique pour l'amélioration des procédés d'extraction **liquide-liquide** dans le contexte du projet REECYCLE financé par le conseil Européen de la recherche.

1.2.6 FINANCEMENT ERC POUR L'AMELIORATION DE PROCEDES DE RECYCLAGE : REECYCLE

Dans le cadre de l'amélioration du recyclage des terres rares le conseil Européen de la recherche a sélectionné des projets dont REECYCLE (Rare Earth Elements ReCycling) déposé en 2012 par le professeur Thomas Zemb et le docteur Jean-Christophe P. Gabriel.



Figure 10: obtention du financement ERC 2012, T.ZEMB et JC.Gabriel

L'un des objectifs du projet est d'élaborer un outil microfluidique permettant une détermination rapide des diagrammes de phases nécessaires pour définir le point de fonctionnement optimal de l'extraction liquide-liquide. Aujourd'hui l'étude d'un tel diagramme nécessite 3 années de travail. La variabilité dans la composition des déchets disponibles impose d'adapter ces procédés d'extraction. La viabilité économique du recyclage nécessite donc de réduire le temps nécessaire pour l'étude des diagrammes de phase par le développement d'une instrumentation dédiée.

1.3 PROCEDE DE SEPARATION : L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

1.3.1 PRINCIPE

L'extraction liquide-liquide est un procédé chimique de séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange dont la distribution à l'équilibre thermodynamique entre deux fluides immiscibles est inégale. Les fluides immiscibles sont une phase aqueuse contenant les espèces chimiques à séparer et une phase organique composée d'un solvant dans lequel sont dissoutes les molécules extractantes. Ces dernières sont choisies selon leurs propriétés physico-chimiques pour créer des complexes de coordination en phase organique avec les ions à extraire.

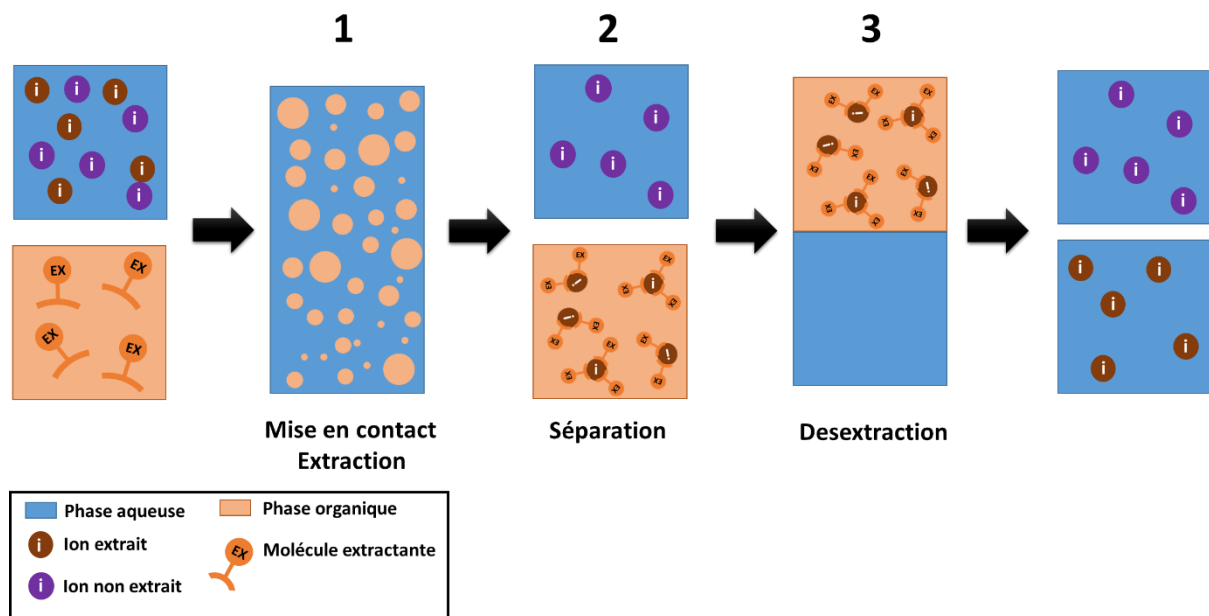


Figure 11: Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide nécessite trois étapes successives schématisées Figure 11 :

- 1. La mise en contact des deux phases** jusqu'à l'obtention d'un équilibre, c'est-à-dire lorsque les potentiels chimiques μ des ions i sont égaux dans les deux phases (équation (1)). L'énergie de transfert, $\Delta_{aq}^{org} G_{transfert}^i$ peut alors être définie (équation (2) et (3)).

$$\mu_{aq}^i = \mu_{org}^i \quad (1)$$

$$\mu_{0,aq}^i + RT \cdot \ln(a_{aq}^i) = \mu_{0,org}^i + RT \cdot \ln(a_{org}^i) \quad (2)$$

$$\Delta_{aq}^{org} G_{transfert}^i = \mu_{0,aq}^i - \mu_{0,org}^i = RT \cdot \ln(a_{org}^i) - RT \cdot \ln(a_{aq}^i) \quad (3)$$

Avec :

- μ_{org}^i, μ_{aq}^i : Potentiel chimique de l'ion en phase organique, aqueuse
 $\mu_{0,org}^i, \mu_{0,aq}^i$: Potentiel chimique standard de l'ion en phase organique, aqueuse
 a_{org}^i, a_{aq}^i : Coefficient d'activité de l'ion en phase organique, aqueuse

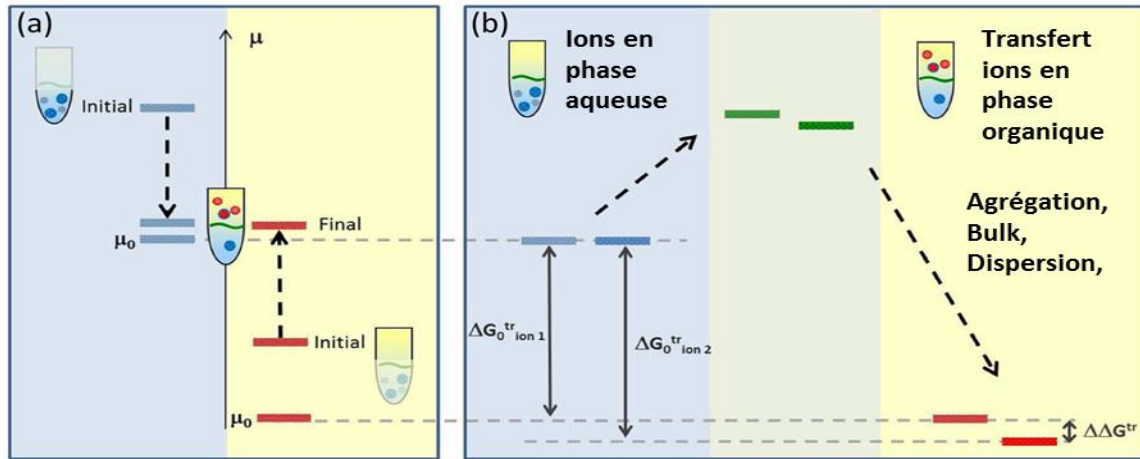


Figure 12 : Représentation de l'évolution du potentiel chimique et de l'énergie de transfert lors d'une extraction liquide-liquide. Extrait et adapté¹⁵

Le coefficient de distribution D_i est défini comme le rapport des concentrations de l'ion i en phase organique et en phase aqueuse. Ce coefficient caractérise le transfert de matière entre les deux phases et mesure l'efficacité d'une extraction.

$$D_i = \frac{[i]_{org}}{[i]_{aq}} \quad (4)$$

2. **La séparation des deux phases** par gravité ou par centrifugation. Les ions extraits sont alors isolés en phase organique et complexés avec les molécules extractantes.
3. **La dés extraction des ions** dans une phase aqueuse « vide » finalisant le processus de séparation de deux espèces ioniques.

Différents paramètres jouent sur l'efficacité de l'extraction. Par exemple, l'acidité de la phase aqueuse, la température, les concentrations des ions mais aussi celle de l'extractant sont les paramètres les plus étudiés. Pour comprendre l'impact de ces paramètres sur l'efficacité de l'extraction, il est utile de connaître les mécanismes d'extractions mis en œuvre et les structures des phases associées. Puis lorsqu'un système d'extraction a été étudié le diagramme de phase est tracé.

1.3.2 MECANISMES D'EXTRACTION

Les agents complexants, également appelés extractants, permettent le transfert d'ions vers la phase organique (Figure 13). A l'interface, les extractants qui possèdent une affinité avec les ions à extraire vont former un complexe autour de l'ion. Ce complexe est parfois nommé agrégat.

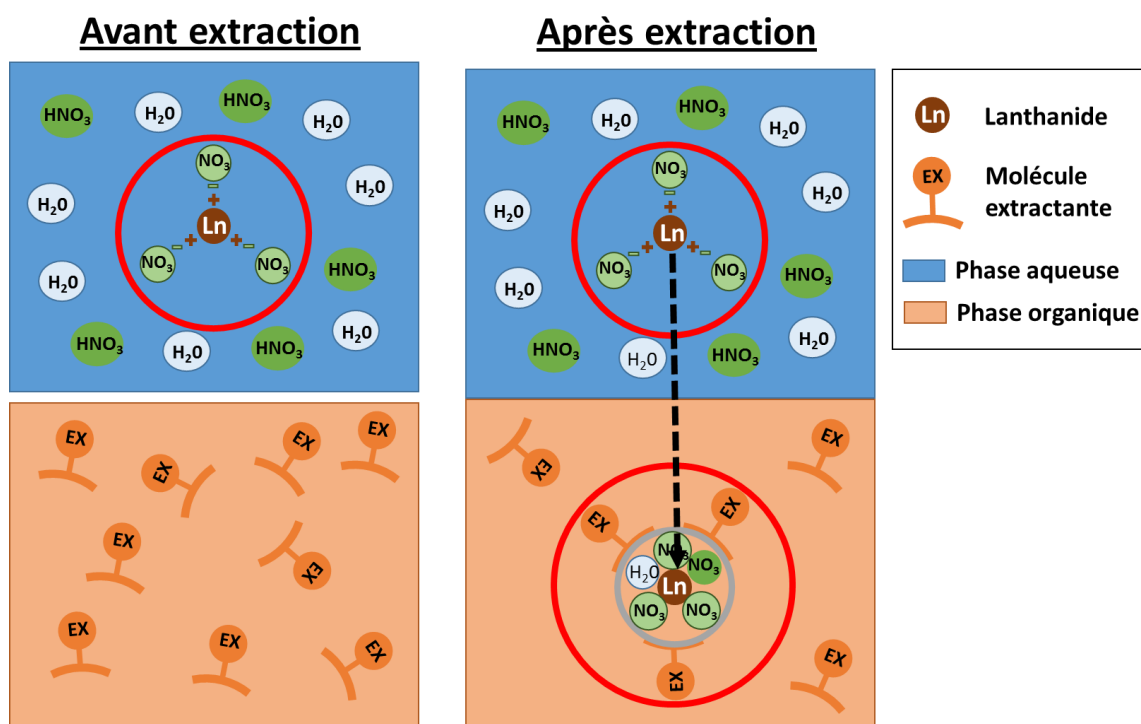


Figure 13: Illustration de l'extraction d'un ion par la création d'un complexe en phase organique

Il existe différents types d'extractants et mécanismes de complexation associés.

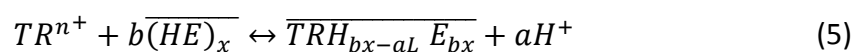
1.3.2.1 Extraction par simple partage

Dans ce cas, le soluté conserve la même forme dans les deux phases et le partage est basé uniquement sur une différence d'affinité du soluté pour la phase aqueuse ou le diluant organique.

1.3.2.2 Extraction par échange d'ions

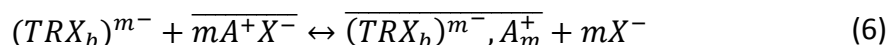
Ce type d'extraction fait intervenir l'échange d'une espèce anionique ou cationique pour l'extraction d'une espèce chargée. L'extraction par échange d'ions peut être divisée en deux classes : l'extraction par échange de cations et l'extraction par échange de paires d'ions.

1.3.2.3 Extraction par échange de cations



Où HE est un extractant pouvant être un acide à savoir : l'acide carboxylique, sulfonique ou organophosphoré comme le HDEHP (acide di(2-ethylhexyl) phosphorique).

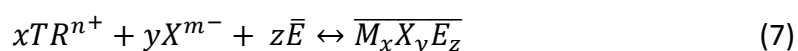
1.3.2.4 Extraction par formation de paires d'ions :



Où $(TRX_b)^{m-}$ est un complexe anionique et A^+X^- est l'extractant qui peut être un sel de base organique de type sel d'amine.

1.3.2.5 Extraction par solvatation :

Le soluté est extrait sous forme d'un complexe neutre dans la phase organique par l'extraction simultanée d'un anion en proportions stœchiométriques du point de vue de la neutralité, selon l'équilibre suivant :



Avec : TR^{n+} est le cation à extraire (par exemple : Ln^{3+}) et X^- le contre ion permettant de garder la neutralité du complexe lors du passage en phase organique (Dans notre cas : NO_3^-). E est l'extractant qui est généralement une molécule organique lipophile neutre et comporte des groupements donneurs comme les diamides (DMDOHEMA (N,N'-Diméthyl-N,N'-dioctylhexyl-éthoxy-malonamide)) ou les trialkyls phosphates (TBP (tri-butyl phosphates)).

1.3.3 STRUCTURATION DES PHASES

Les molécules utilisées dans le domaine de l'extraction par solvant possèdent, à la fois des propriétés hydrophiles et hydrophobes. D'une part, leurs groupements polaires hydrophiles sont nécessaires pour interagir avec les ions métalliques ou les complexes à l'interface organique/aqueux. D'autre part, le caractère hydrophobe est primordial pour assurer la bonne solubilité en phase organique du complexe métallique formé et aussi pour minimiser les pertes de réactif en phase aqueuse. La plupart des extractants peuvent donc être considérés comme des molécules amphiphiles et leur chimie interfaciale a des points communs avec celle des surfactants solubles en phase aqueuse, en particulier en ce qui concerne la formation de structures organisées.

Les tensioactifs (surfactants en anglais pour SURFace ACTive AgeNTS) sont des molécules amphiphiles ayant des propriétés d'adsorption aux interfaces permettant de réduire l'énergie libre du système (réduction de l'énergie de surface ou tension interfaciale) (Figure 14). Les composés tensioactifs ont la particularité de posséder deux parties de polarité différente (caractère amphiphile) :

- une tête polaire ou hydrophile ayant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau)
- une queue apolaire ou hydrophobe présentant une affinité particulière pour l'huile (soluble dans les solvants apolaires).

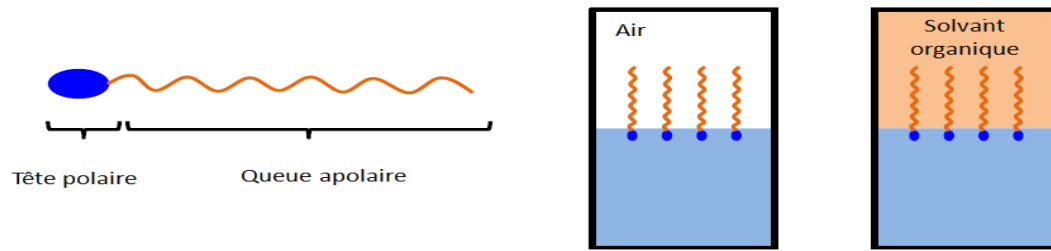


Figure 14: Représentation de la structure moléculaire d'un tensioactif amphiphile et de l'organisation à l'interface d'un système à deux phases eau/huile. Extrait et adapté¹⁶

Deux propriétés permettent de définir un tensioactif et de comprendre les phénomènes observés. Tout d'abord les tensioactifs s'absorbent à l'interface entre deux fluides en minimisant l'énergie interfaciale. Puis lorsque l'interface est saturée, au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules tensioactives sont capables de s'auto-associer en solution sous forme de sphères, de cylindres ou encore en lamelles, plutôt appelées agrégats lorsque qu'elles sont formées d'un petit nombre de molécules (Figure 15). On parle alors de concentration d'agrégation critique (CAC).

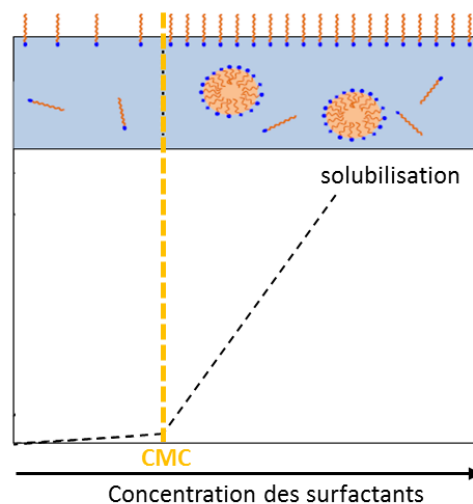


Figure 15: Organisation des surfactants et CMC. Extrait et adapté¹⁶

À l'échelle nanométrique, l'interface entre l'eau et l'huile n'est pas nécessairement plane, mais peut être courbée vers l'eau ou l'huile. Un facteur crucial pour l'orientation de la courbure est la forme géométrique d'un tensioactif. Une approche théorique a été développée par Ninham *et al.*¹⁷ pour quantifier la géométrie préférée d'un tensioactif et la forme liée de l'interface en expliquant que la thermodynamique de formation de micelles et l'organisation des chaînes hydrophobes sont liées et ne peuvent pas être traitées séparément :

Le paramètre d'organisation, noté P , est défini en fonction de la longueur l_c et du volume $V_{apolaire}$ de la chaîne apolaire, ainsi que l'aire du groupe de tête a_0 comme suit :

$$P = \frac{V_{apolaire}}{a_0 \cdot l_c} \quad (8)$$

Les tensioactifs s'auto-associent sous forme de (Figure 16) :

- Micelles directes sphériques pour $P < 1/3$
- cylindre pour $1/3 < P < 1/2$
- phase lamellaire pour $P = 1$
- micelle inverse $P > 1$

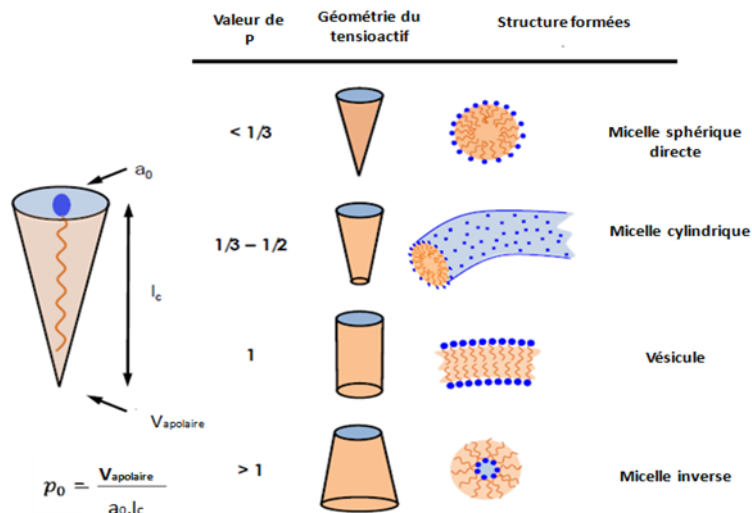


Figure 16: Représentation schématique de la relation entre le paramètre de packing et les structures formées par les tensioactifs en solution. Extrait et adapté¹⁶

Les extractants classiquement utilisés en extraction par solvant organique ont des têtes polaires petites et un grand volume des chaînes apolaires. Le paramètre d'organisation sera donc supérieur à 1 et il est possible de prédire la formation de micelles inverses en phase organique. De même que pour les surfactants dans un système monophasique, les structures des systèmes bi-phasiques eau/huile avec surfactants ont été étudiées. Les différents types de comportements de phases eau/huile/surfactants ont été nommés par Winsor (Figure 17).¹⁸

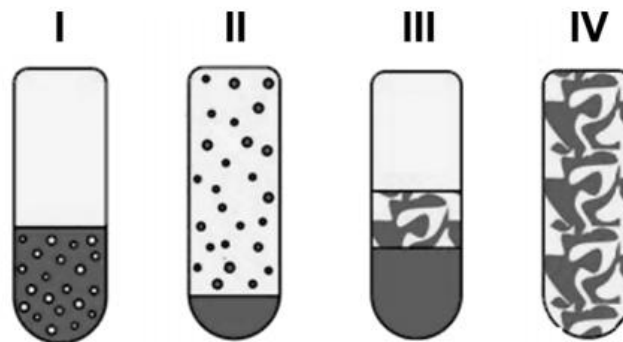


Figure 17: Illustration des quatre systèmes de Winsor (Blanc: phase organique, sombre: phase aqueuse). De gauche à droite: système de microémulsion I = (o / w), système de microémulsion II = (w / o), III = système de microémulsion triphasique (phase intermédiaire bicontinue) et IV = microémulsion monophasique (ou système bicontinu)¹⁹

Le cas le plus simple, où suffisamment de tensioactif est présent pour solubiliser l'huile et l'eau est appelé la phase Winsor IV. La phase Winsor I est une microémulsion dans un milieu aqueux-continu et une phase organique en excès. A l'opposé, une microémulsion dans un milieu huileux continu avec une phase aqueuse en excès est appelée phase Winsor II. Le cas

de Winsor III se pose, lorsque le tensioactif n'a pas de solubilité préférée envers l'eau ou l'huile, c'est-à-dire que les interactions des groupes de tête avec l'eau et les queues avec l'huile sont presque égales. En conséquence, le tensioactif présente une forte affinité à s'assembler à l'interface, pour laquelle l'eau et l'huile sont tous les deux nécessaires. Si la concentration de tensioactif est trop faible pour recouvrir cette interface, l'excès d'eau et d'huile est repoussé de la microémulsion, ce qui entraîne l'excès de deux phases de solvant.¹⁹ Des modélisations numériques permettent aussi de visualiser les structurations des phases (Figure 18).

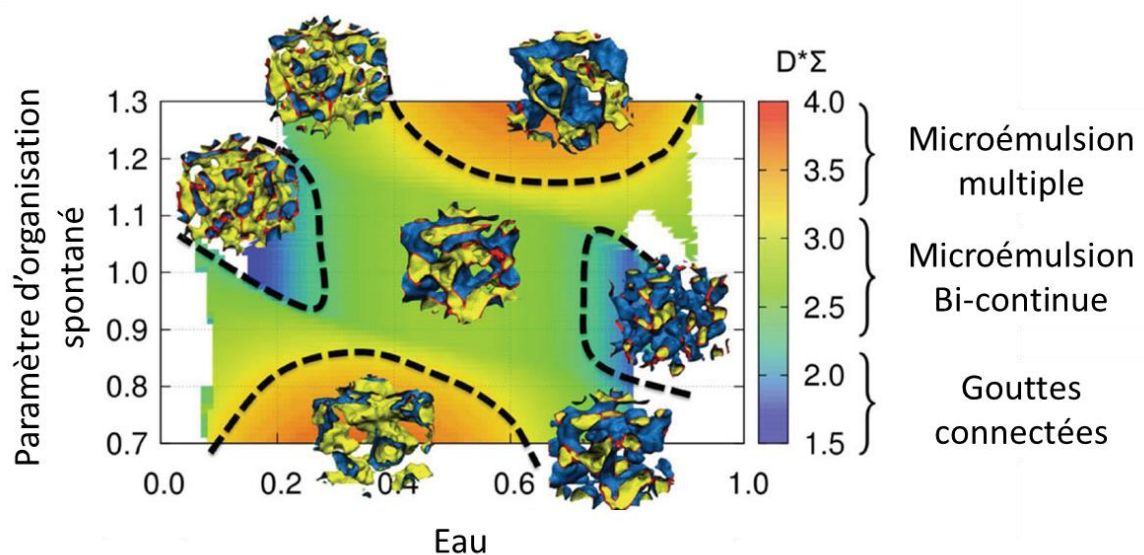


Figure 18: Modélisation de l'organisation des phases d'extractions. Extrait et adapté²⁰

1.3.4 LES DIAGRAMMES DE PHASES

Dans un système contenant trois composants, une représentation visuelle du comportement de phase est présentée dans un diagramme de phase ternaire. Un tel diagramme indique la variation du comportement de phase (Phases de Winsor) d'un système en fonction de la composition. Chacune des zones tracées dans le diagramme indique un comportement de phase différent. Cette représentation est pour une température et une pression fixes. Les trois coins du triangle isocèle représentent les composants purs.

Pour l'extraction liquide-liquide, il faut trouver un domaine bi-phasique où les performances d'extraction sont optimales. Les domaines tri-phasiques de type Winsor III sont évités car les mécanismes mis en jeu sont plus complexes et moins connus. De plus la viscosité des troisièmes phases est grande et peut bloquer les flux dans les tuyaux d'une installation industrielle (Figure 19).

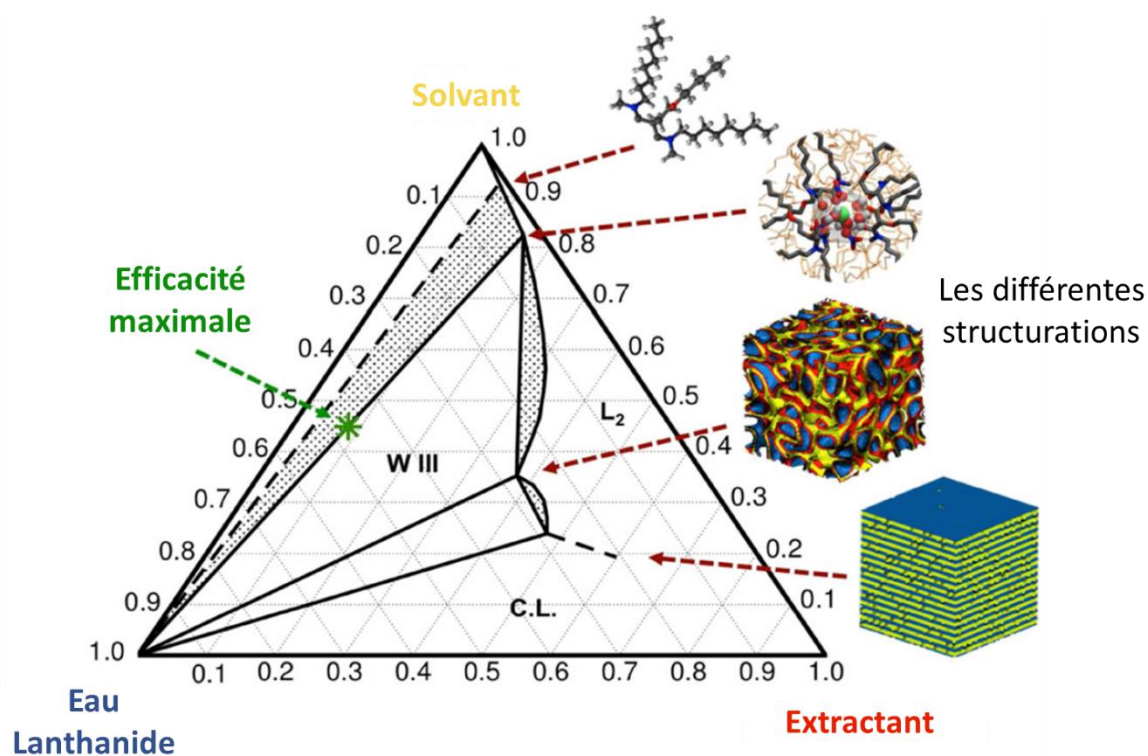


Figure 19: Exemple de diagramme de phase pour un système contenant : eau, lanthanides, acide nitrique, extractant et solvant organique. Les domaines bi-phasiques sont hachurés²⁰

1.4 MICROFLUIDIQUE ET LAB-ON-CHIP

1.4.1 DEFINITION

Les systèmes microfluidique aussi appelés laboratoires sur puce (Lab On Chip, LOC) permettent de réaliser des expériences avec un encombrement réduit à quelques centimètres cube.²¹ Les fluides circulent dans des canaux micrométriques diminuant les volumes des réactifs nécessaires. Les différentes manipulations expérimentales telles que les dilutions, les mélanges ou les mesures sont intégrées. Lorsque l'ensemble des fonctionnalités d'un protocole expérimental, de la préparation de l'échantillon à la détection, sont intégrées le système peut être qualifié de μ TAS (micro Total Analysis System).²²

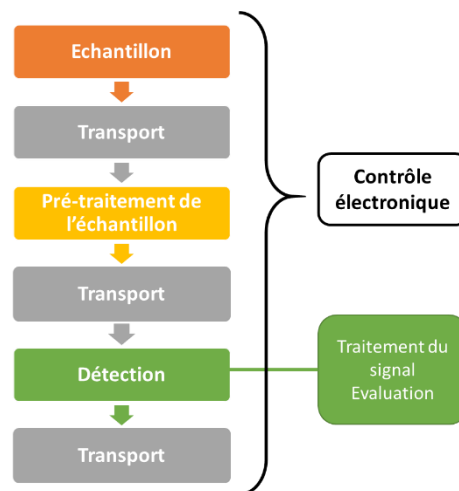


Figure 20: Schéma d'un système μ TAS (micro Total Analysis System) décrit par Manz et al. Extrait et adapté²²

Depuis les années 90 le développement des systèmes microfluidiques ou LOC n'a cessé d'augmenter (Figure 21). Cette évolution a été favorisée par le développement des techniques de micro-fabrication mais aussi par le besoin de simplifier, automatiser et réduire le temps des protocoles expérimentaux. Aujourd'hui un nombre important de fonctionnalités sont disponibles.

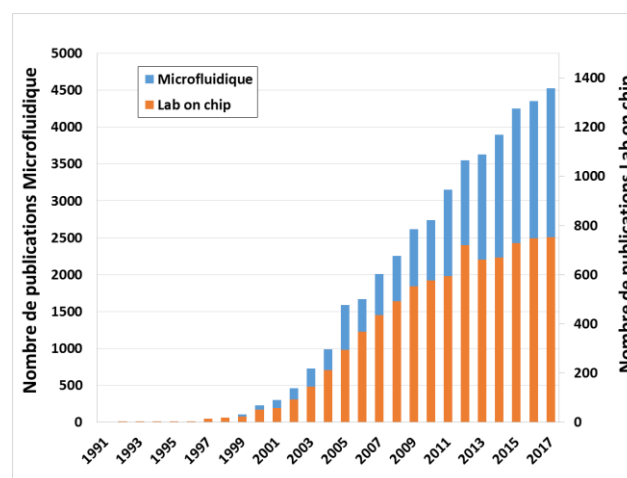


Figure 21: Evolution du nombre de publications pour les mots clefs « microfluidique » et « lab-on-chip » depuis les années 90, source Web of Science

1.4.2 LES FONCTIONNALITES

Une des premières étapes dans un protocole est la préparation des échantillons en diluant plusieurs composés. Dans l'étude de Parent *et al.* le dispositif microfluidique permet de réaliser des **dilutions** de différents éléments qui vont ensuite réagir (Figure 22).²³ Le dispositif utilise des cavités déformables aux volumes calibrés afin de stocker puis de transférer les liquides.

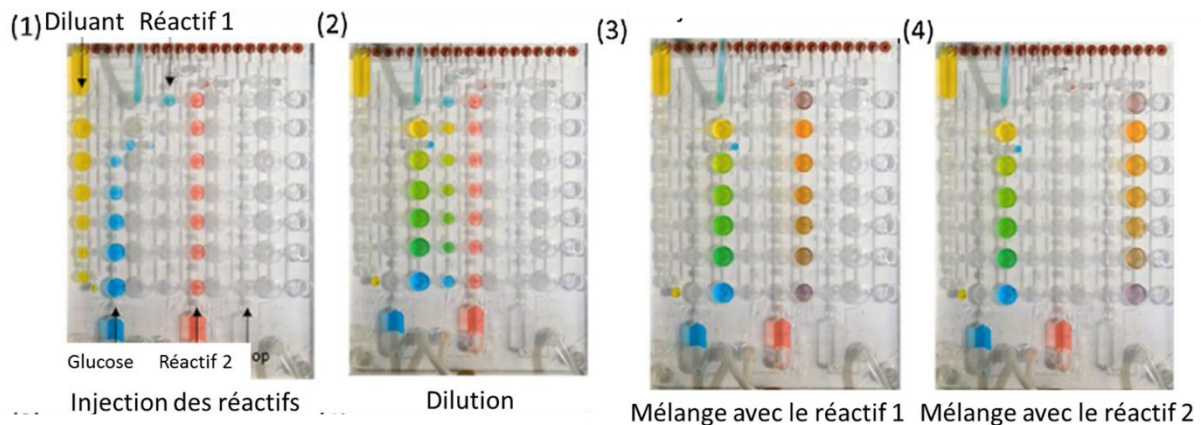


Figure 22: LOC, intégration de dilutions et de mélanges. Extrait et adapté²³

Pour **orienter** les fluides dans les différentes parties d'un LOC, des vannes peuvent être intégrées (Figure 23). Une technologie répandue consiste à intégrer un film déformable qui en fonction de la pression appliquée sur le film vient obstruer le canal fluidique.

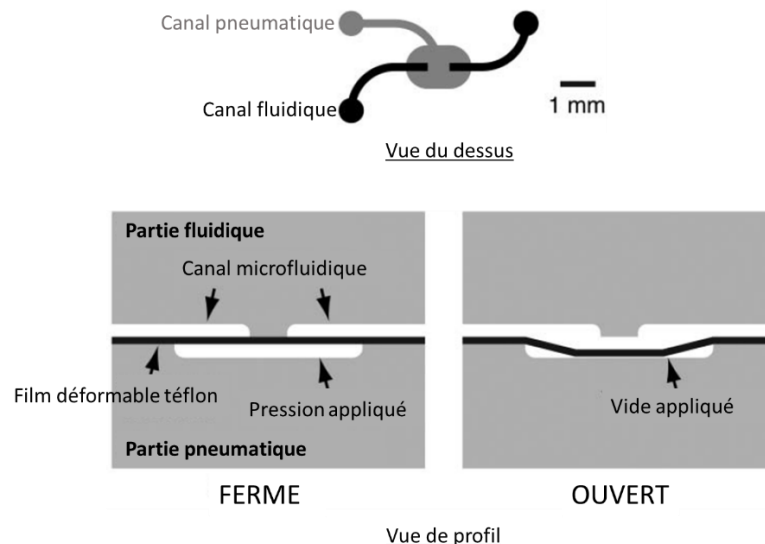


Figure 23: LOC, intégration de vannes. Extrait et adapté²⁴

En microfluidique, les écoulements sont laminaires. Pour **mélanger**, l'écoulement doit être turbulent. Un grand nombre d'études portent sur cette problématique.²⁵⁻⁴³ Les mélangeurs peuvent être séparés en deux catégories (Figure 24). Les mélangeurs passifs utilisent la géométrie des canaux générer un mélange. Les mélangeurs actifs transmettent une force aux fluides pour modifier l'écoulement.

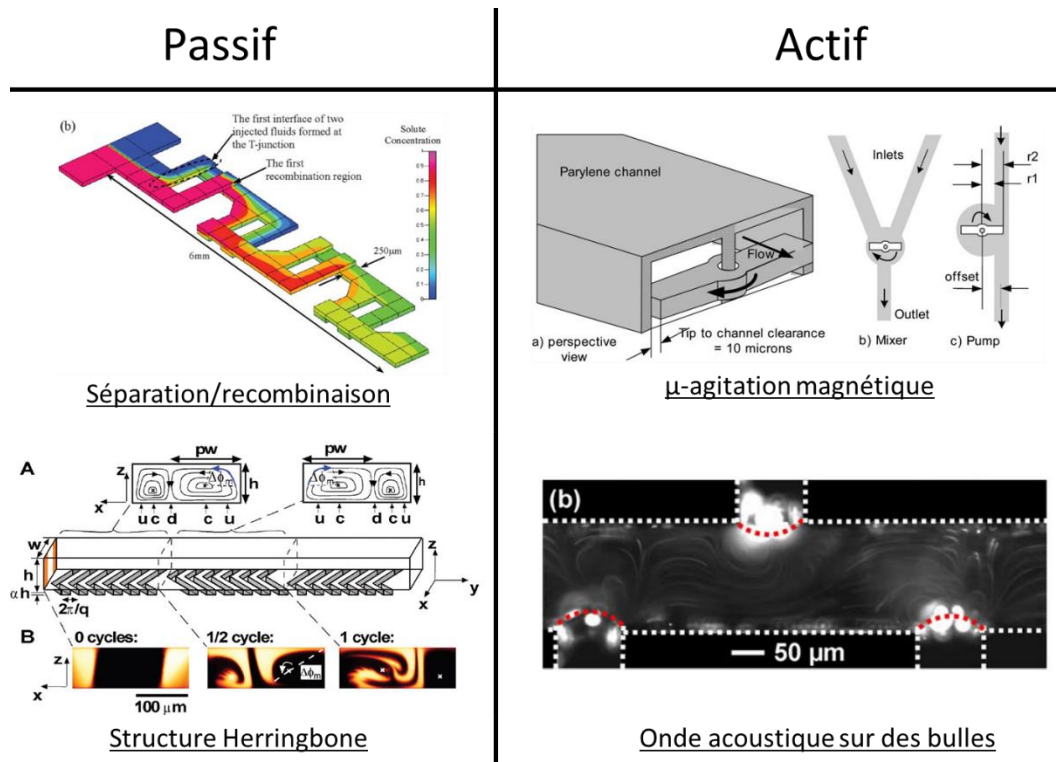


Figure 24: LOC, intégration d'une agitation passive ou active. Extrait et adapté^{25-27,36}

Il est aussi possible de **trier** par taille les objets présents dans l'échantillon. En biologie cette fonction est très recherchée pour isoler dans le sang le type d'objet à analyser. Une technique passive par l'ajout d'un réseau de piliers avec une géométrie particulière dans le canal microfluidique permet de dévier latéralement les objets selon leur taille (Figure 25).⁴⁴ Une autre méthode, active, utilise des vortex générés par l'application d'une onde acoustique sur des cavités d'air pour capturer les objets. En fonctions de la fréquence de l'onde acoustique la taille des objets capturés varie.⁴⁵

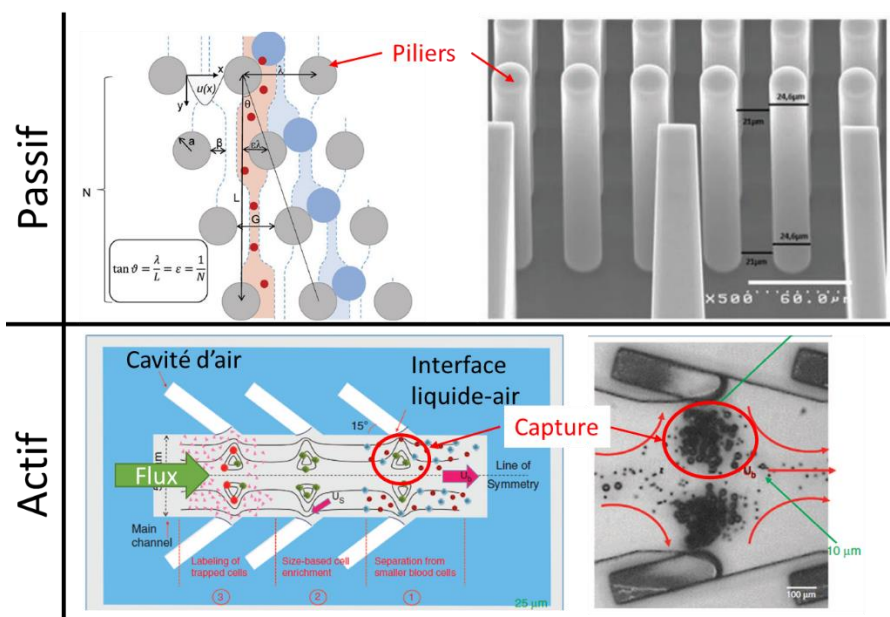


Figure 25: LOC, tri d'objet dans un canal. Extrait et adapté^{44,45}

Pour **mettre en contact** deux fluides sans mélange, des membranes poreuses peuvent être intégrées. Les membranes stabilisent les interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz tout en rendant possible le transfert d'espèces d'une phase à l'autre.⁴⁶⁻⁴⁸

Enfin une étape importante est l'analyse pour monitorer le procédé.

1.4.3 MESURES EN LIGNE

L'intégration de l'analyse au sein du LOC évite de prélever l'échantillon pour une mesure hors ligne qui nécessite de prélever un volume non négligeable par rapport aux volumes usuels en microfluidique (sub-millilitre). De plus une préparation est souvent nécessaire et implique par exemple des dilutions ou l'ajout d'un réactif. Ces étapes prennent du temps de manipulation où l'opérateur est sujet à de possibles erreurs. Les mesures en ligne présentent donc un grand intérêt. Il convient de différencier les mesures « inline » au sein du canal microfluidique et « online » sur une dérivation du canal (Figure 26).⁴⁹

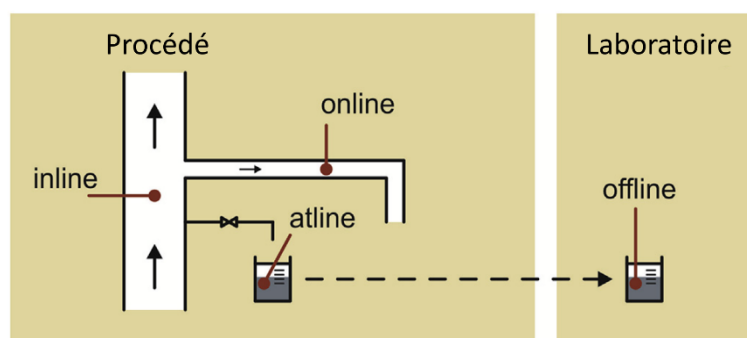


Figure 26: LOC, les différentes terminologies des mesures en ligne. Extrait et adapté⁴⁹

Différentes techniques ont déjà été implémentées souvent pour des applications spécifiques. Les méthodes de détections optiques sont les plus répandues en microfluidique avec la détection de marqueurs fluorescents ou d'absorbance.⁵⁰⁻⁵² Une branche de recherche fusionnant optique et fluide est même apparue avec « l'optofluidique » où la détection et la partie fluide sont réunies.^{53,54} Il est aussi possible d'intégrer des analyses utilisant un faisceau de rayons X pour des études par diffusion ou par fluorescence.^{55,56} D'autres dispositifs intègrent des analyses électrochimiques.^{51,57}

1.5 CONCLUSION

Les terres rares sont utilisées dans la production de nombreux objets pour améliorer leurs performances comme dans les batteries et dans les aimants. Elles peuvent aussi apporter des fonctionnalités spécifiques comme la modification de la couleur d'une LED. Ces métaux sont aussi utiles pour fabriquer des éoliennes ou des voitures électriques qui sont des éléments clefs de la transition énergétique vers l'utilisation d'énergies décarbonnées. Mais les terres rares sont exploitées principalement par la Chine ce qui présente un risque d'approvisionnement fort pour l'Union Européenne qui classe ces matériaux bruts comme critiques. Néanmoins l'Europe dispose d'un stock important de produits en fin de vie comportant des terres rares et leur recyclage est donc un vecteur permettant de réduire notre dépendance envers la Chine et d'effectuer une transition vers une économie circulaire. Pour recycler les terres rares, il est nécessaire d'utiliser une technique de séparation telle que l'extraction liquide-liquide qui utilise deux fluides immiscibles pour extraire sélectivement les métaux souhaités par l'utilisation de molécules extractantes spécifiques. Trouver le point de fonctionnement optimal d'un système d'extraction nécessite une étude du diagramme de phase prenant en moyenne trois années. Dans le même temps, la composition des déchets à traiter varie et nécessite d'adapter les paramètres en étudiant un nouveau diagramme de phase.

Pour rendre viable économiquement le recyclage, les études des diagrammes de phases doivent donc être plus rapides et des outils d'analyses spécifiques et automatisables sont indispensables. L'objectif de cette thèse est de créer une plateforme microfluidique capable de réaliser une extraction puis d'analyser en continu les phases pour déterminer plus rapidement le diagramme de phase. L'extraction réalisée en microsystème (Chapitre 2) sera suivie en ligne par deux analyses. La première mesure est une analyse par fluorescence X qui permettra d'identifier et de mesurer la concentration des composants présents dans les deux phases avant et après extraction, informant sur les performances de l'extraction (Chapitre 3) (Figure 27). La deuxième mesure doit analyser l'équilibre liquide-vapeur des solvants afin d'obtenir des informations sur l'état d'agrégation des molécules extractantes autour des ions de terres rares et donc sur la structuration des phases (Chapitre 3).

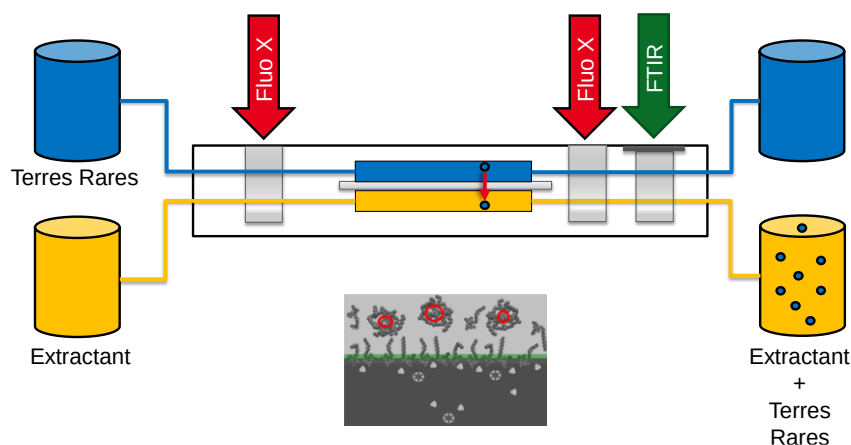


Figure 27: Schéma de principe de la plateforme microfluidique en développement

Chapitre 2 : Dispositif microfluidique pour l'extraction liquide-liquide

2.1 INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide est réalisée dans les laboratoires en mettant en contact les phases d'extractions dans des tubes à essai qui sont agités pour créer une émulsion. Puis les phases sont séparées par centrifugation. Ces étapes nécessitent du temps de manipulation et surtout des volumes millilitre. L'utilisation de la microfluidique permet de mettre en contact les phases sans mélange et avec des volumes plus faibles de l'ordre du microlitre. L'automatisation des étapes de l'extraction est aussi possible ce qui présente un gain de temps.

Tout d'abord un état de l'art présente les dispositifs microfluidiques existant. Puis le dispositif développé est décrit ainsi que la méthode de mesure. Ensuite, deux systèmes d'extraction sont étudiés par microfluidique validant le fonctionnement du design. Enfin, les résultats d'extraction obtenus sont comparés à un modèle numérique modélisant l'extraction liquide-liquide en microsystème.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Mr Gabriel Bernard et Mme Asmae El Maangar que j'ai co-encadrés avec Dr. Johannes Theisen lors de leurs stages de troisième année d'école d'ingénieur dans notre laboratoire ainsi qu'avec le Dr. Jean Duhamet (DEN/MAR/DMRC/DIR).

2.2 ETAT DE L'ART

Les systèmes microfluidiques peuvent assurer différentes fonctions comme par exemple le tri de molécules, le mélange ou la séparation de liquides avec des volumes de l'ordre de la centaine de microlitres. L'extraction liquide-liquide dans un dispositif microfluidique est possible par la mise en contact d'une phase aqueuse à une phase organique. Différentes façons de mettre en contact ces phases d'extraction existent.

Tout d'abord il est possible de créer un train de gouttes dans un canal microfluidique en générant des gouttes de phase aqueuse dans une phase organique continue (Figure 28).⁵⁸ L'extraction liquide-liquide s'opère entre les gouttes du milieu aqueux et la phase organique environnante. Puis les deux phases sont séparées pour être analysées. L'avantage est d'avoir un mélange interne par friction visqueuse dans les gouttes lorsqu'elles se déplacent dans les canaux. Ainsi, la convection diminue l'influence de la diffusion sur la cinétique et accélère les processus de transfert. De plus le contrôle de la taille des gouttes permet d'obtenir une surface de contact constante ce qui est important pour mesurer une cinétique de transfert. Ici la difficulté consiste à la formation des gouttes et à la séparation des phases en fin d'extraction.

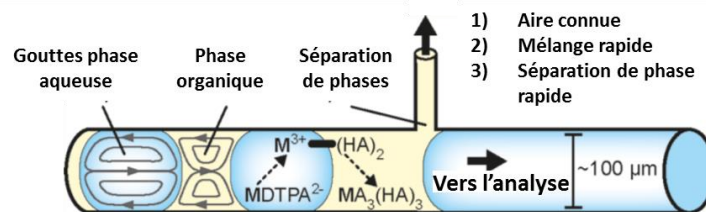


Figure 28: Extraction par émulsion et séparation des phases, extrait et adapté ⁵⁸

Dans un autre exemple, pour éviter une limitation de l'extraction par la diffusion des ions dans la phase organique, les gouttes organiques peuvent être remplies d'un gaz inerte (Figure 29).⁵⁹ L'épaisseur du film organique est faible et le temps de diffusion est réduit tout en conservant l'aire interfaciale.

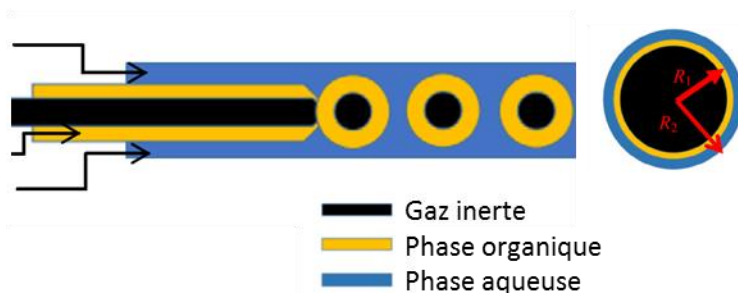


Figure 29: Extraction microsystème de bulles organiques, extrait et adapté ⁵⁹

Ensuite un autre concept consiste à mettre en contact les deux phases continues dans un canal (Figure 30).⁶⁰⁻⁶² La géométrie et la chimie de surface sont étudiées pour mettre en contact les phases avec une interface stable.

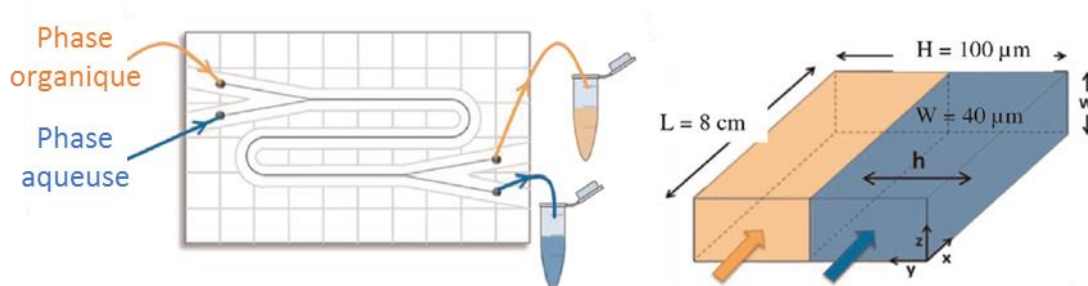


Figure 30: Extraction sans membrane, extrait et adapté ⁶⁰

Dans ces dispositifs, les régimes d'écoulement dans les deux phases doivent être contrôlés précisément pour éviter les ruptures de l'interface et seule une fenêtre limitée de débits peut être explorée (Figure 31).⁶³ Les régimes d'écoulement dépendent de plusieurs paramètres comme les vitesses linéaires des phases, le ratio des débits, l'aspect des surfaces des canaux ou encore les caractéristiques physico-chimiques des deux phases. Mais au cours de l'extraction liquide-liquide, la viscosité des phases change et les pressions dans les canaux sont modifiées rendant difficile le contrôle de l'interface. L'écoulement des phases est laminaire et la diffusion des ions n'est pas favorisée par une convection comme dans les dispositifs à émulsions contrôlées.^{58,59}

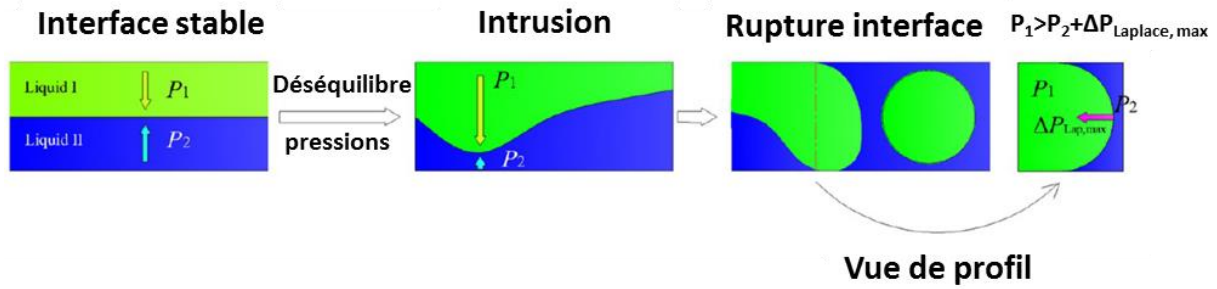


Figure 31: Instabilité aux interfaces, extrait et adapté ⁶³

Dans d'autres dispositifs, l'ajout d'une membrane poreuse entre les canaux des deux phases est une solution pour stabiliser l'interface grâce à la force capillaire pour agrandir la plage de débits accessibles.^{47,64,65} Le contrôle des régimes d'écoulements est moins critique et il est possible de faire circuler les phases en co-courant ou en contre-courant (Figure 32).

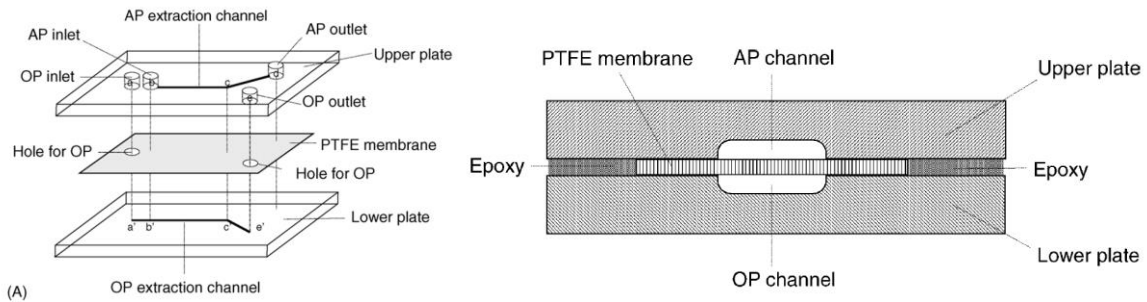


Figure 32: Dispositif d'extraction avec le support d'une membrane, extrait et adapté ⁶⁵

L'ajout d'une membrane donne aussi naissance à des dispositifs plus complexes comme celui mis au point par Wang *et al.* qui utilise une phase organique stationnaire dans la membrane. D'un côté de la membrane le canal microfluidique contient une phase aqueuse d'alimentation avec les ions. De l'autre côté le canal contient une phase aqueuse pour désextraire les ions de la phase organique stationnaire (Figure 33).⁶⁶

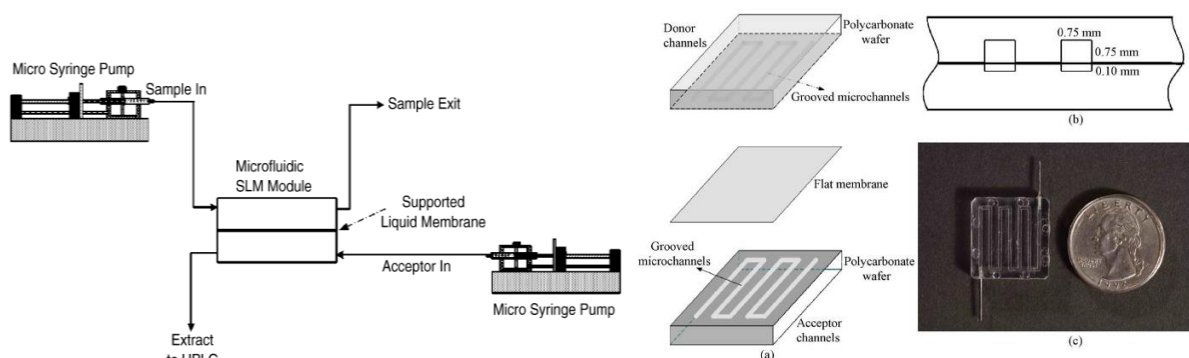


Figure 33: Extraction avec membrane en contre-courant ⁶⁶

Les systèmes microfluidiques d'extractions liquide-liquide mettent donc en contact les phases d'extraction de façon contrôlée soit par la création de gouttes de phase organique en phase aqueuse, soit par l'établissement d'une interface stable plane entre deux canaux. Le choix de la technologie à utiliser doit prendre en compte le système chimique étudié mais aussi les contraintes techniques comme la possibilité d'intégrer des mesures en ligne.

2.3 DEVELOPPEMENT DU DISPOSITIF D'EXTRACTION

2.3.1 LE DESIGN, EVOLUTIONS

Notre choix s'est porté sur un dispositif microfluidique composé d'un canal dans lequel circule une phase aqueuse, contenant les ions à extraire, et d'un canal où circule la phase organique contenant les molécules extractantes (Figure 34). Les deux canaux sont positionnés l'un face à l'autre et séparés par une membrane poreuse en téflon™ (PTFE, polytétrafluoroéthylène). Après l'étude bibliographique, il est apparu que la membrane permet de stabiliser l'interface et de rendre le dispositif plus versatile quant aux débits utilisés. L'un des objectifs du projet est d'intégrer des mesures en ligne du dispositif d'extraction générant alors une résistance hydrodynamique supplémentaire et une augmentation des pressions dans les canaux en amont ce qui a renforcé notre choix d'une technologie avec membrane.

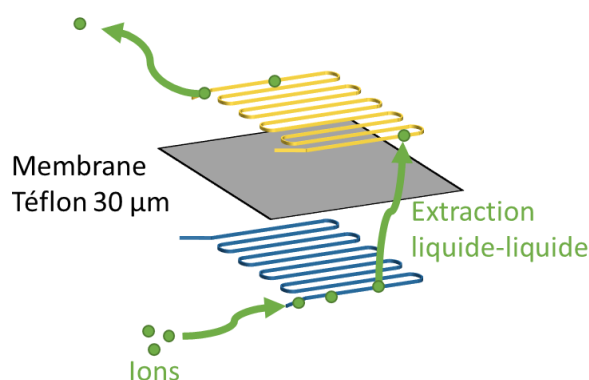


Figure 34: Principe du microsystème

Trois générations de dispositifs ont été développées pour répondre aux problématiques découvertes au fil des expériences. Dans les trois générations du dispositif le principe de séparation capillaire par une membrane hydrophobe reste le même. Les modifications ont portées sur la méthode d'assemblage, la connexion fluidique ainsi que la géométrie des canaux (Tableau 1).

Tableau 1: Caractéristiques des différentes générations de dispositifs

Génération	Géométrie (mm)			Epaisseur (mm)	Assemblage	Connectique fluidique
	Largeur	Profondeur	Longueur			
1	0,4	0,4	170	3	Sérigraphie	Flowpad
2	0,4	0,4	170	10	Vissé	Tubes
3	1	0,2	170	10	Vissé	Tubes

Dans la première génération, développée en collaboration avec le Dr. Nicolas Verplanck du département DTBS du LETI, la géométrie des canaux est de 0,4 mm de profondeur, 0,4 mm de largeur et d'une longueur de 17 cm. Les canaux sont usinés dans une plaque de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA coulé transparent, Perspex) de 3 mm d'épaisseur à l'aide d'une fraiseuse numérique (Charly4U, MECAnuméric). L'assemblage est réalisé par collage. La colle est déposée à la surface d'une des cartes PMMA par sérigraphie (M2H, EKRA), une technique qui permet de ne pas déposer de colle dans les canaux. La membrane en téflon de 30 μm d'épaisseur et de pores de diamètre 30 nm est ensuite déposée à la main sur le dépôt de colle. Enfin les deux parties sont mises en contact sous pression et exposées sous une lampe ultraviolets pour faire réticuler la colle (Figure 35).

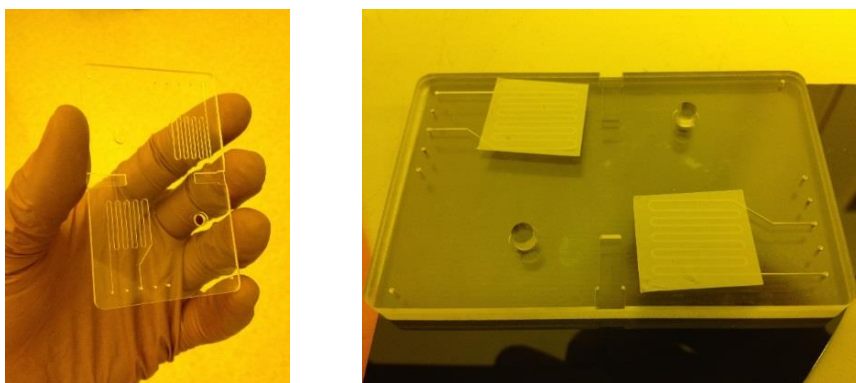


Figure 35: Dispositif génération 1 en cours d'assemblage par dépôt de colle en sérigraphie

Les connexions fluidiques entre les seringues et les canaux sont effectuées à l'aide d'un support Flowpad développé par un laboratoire microfluidique du CEA (DRT/LETI/DTBS). Ce système permet de connecter les canaux sans manipulation en glissant la carte microfluidique dans son support (Figure 36).

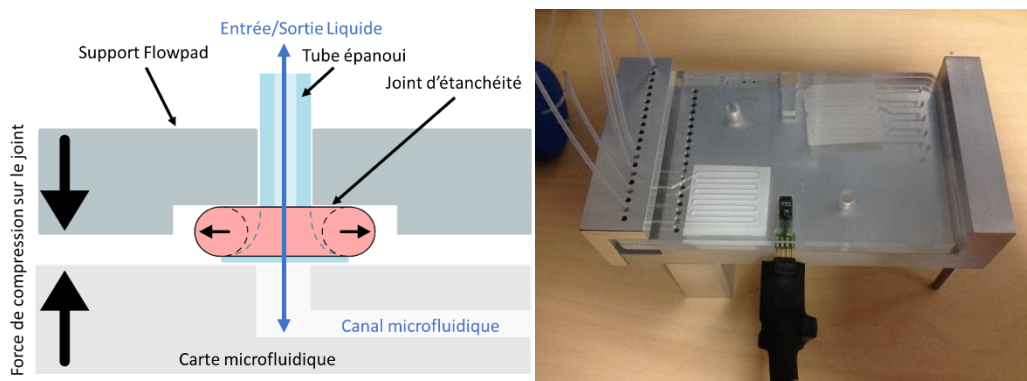


Figure 36: à gauche : principe de la connexion fluidique Flowpad, à droite : dispositif en place dans le Flowpad

Cette première génération de dispositif a permis d'obtenir les premiers résultats grâce à l'étude du système d'extraction des lanthanides par l'extractant TODGA présentée dans les parties 2.5. Cette première expérience avec le dispositif a permis d'identifier plusieurs problématiques. Tout d'abord, à plusieurs reprises des fuites de liquide au niveau de la

connexion Flowpad ont été détectées. Ces fuites semblent être provoquées par l'incompatibilité chimique du joint utilisé au contact des liquides. Ensuite le remplacement de la membrane n'est pas possible car le dispositif est collé. Ainsi pour chaque point de mesure un nouveau dispositif complet doit être fabriqué. Enfin par collage, l'intégration de la membrane est très complexe et en conséquence peu reproductible. La force appliquée pour maintenir l'assemblage durant réticulation de la colle est primordiale. Si la force appliquée n'est pas suffisante l'épaisseur de la membrane ne permet pas l'adhésion et l'étanchéité des deux parties (Figure 37, à gauche). En revanche si la force appliquée est trop importante la colle vient obstruer les canaux (Figure 37, à droite).

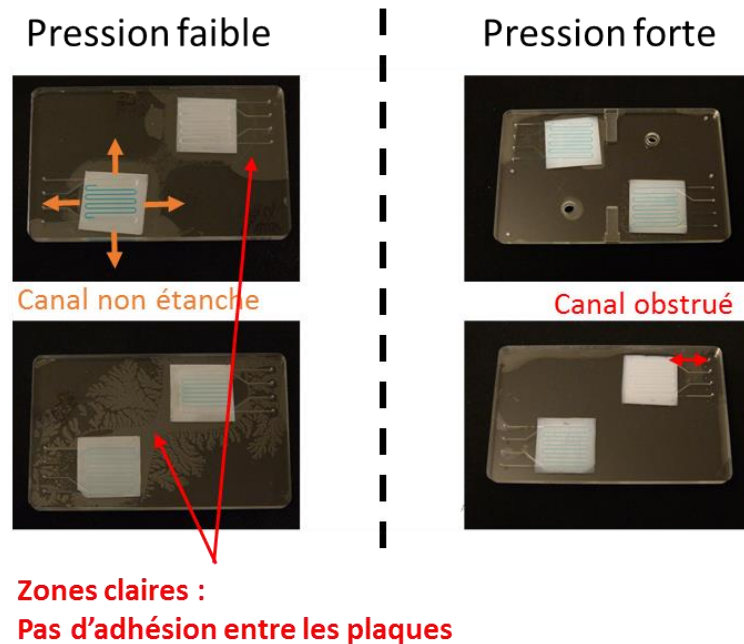


Figure 37: Implantation de la membrane téflon d'épaisseur 30 μ m par sérigraphie de colle, maintien en pression lors de la réticulation de la colle

La deuxième génération conserve la même géométrie de canaux. L'assemblage est vissé au lieu d'être collé pour améliorer l'intégration de la membrane et son remplacement (voir partie 2.3.2). Des plaques de PMMA de 10 mm d'épaisseur plus rigides sont utilisées pour transmettre de façon homogène la force appliquée par le serrage des vis. La connexion fluidique est réalisée par des tubes métalliques collés dans lesquels les tubes téflon™ sont insérés pour une étanchéité parfaite. Un joint silicone assure l'étanchéité du dispositif au-delà de la membrane (Figure 38).

La troisième génération modifie la géométrie des canaux. En effet, les travaux de simulation du dispositif microfluidique (voir partie 2.3.3) nous ont indiqués que la réduction de la profondeur des canaux par deux permet un temps de diffusion quatre fois plus faible. La dernière évolution porte sur l'ajout d'une contrepression dans le canal aqueux pour éviter les ruptures de l'interface eau-huile et le passage de phases organiques dans le canal aqueux (voir partie 2.3.4).

Ces évolutions ont permis d'obtenir un dispositif fonctionnel dont les détails de fabrication sont présentés dans la partie 2.3.5 .

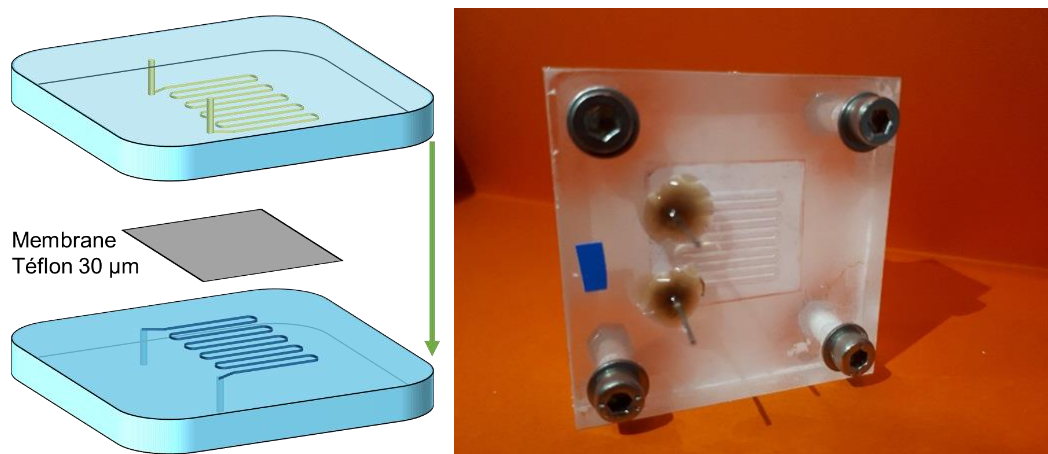


Figure 38: Schéma du circuit microfluidique d'extraction, en jaune le canal contenant la phase organique, en bleu la phase aqueuse, en gris la membrane poreuse

2.3.2 INTEGRATION DE LA MEMBRANE

La membrane poreuse doit faciliter l'établissement d'une interface stable entre le canal aqueux et organique. L'intégration d'une membrane entre les deux canaux du dispositif ajoute une épaisseur entre les deux parties du dispositif microfluidique rendant l'étanchéité des canaux difficile à conserver (Figure 39).^{46,47}

Dans le design développé, les entrées et sorties fluidiques sont perpendiculaires à la membrane mais de façon décalées entre la partie organique et aqueuse (Figure 39A). Ce décalage des entrées pour les deux canaux évite d'appliquer une pression fluïdique importante perpendiculairement à la membrane PTFE et prévient du passage de liquide organique dans le canal aqueux. En effet le PTFE est hydrophobe et empêche la phase aqueuse de rentrer dans les pores de la membrane à l'inverse de la phase organique. Pour limiter le flux de phase organique dans la membrane en dehors des canaux, une pression importante est appliquée sur les deux parties du dispositif par le serrage des boulons. En dehors des canaux, les pores de la membrane sont compressés comme une éponge. De plus pour éviter les flux sortant de la membrane vers l'extérieur du dispositif du joint silicone est appliqué autour de la membrane.

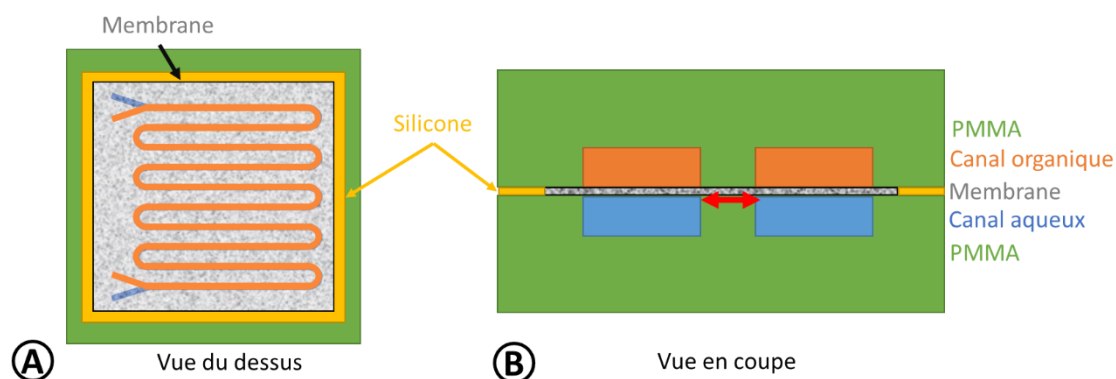


Figure 39: Intégration de la membrane, vues schématiques

2.3.3 CARACTERISATION DE L'ÉCOULEMENT ET TEMPS DE DIFFUSION DES IONS

Le nombre de Reynolds R_e pour un écoulement d'eau dans un canal aux dimensions typiques d'un microsystème est inférieur à 2000 et met en évidence le caractère laminaire des écoulements (équation (9)).

$$R_e = \frac{\rho VL}{\eta} = 0,1 \ll 2000$$

ρ masse volumique du fluide (1000 kg/m³)

V vitesse caractéristique de l'écoulement (0,5 mm/s)

L longueur caractéristique de l'écoulement (0,2 mm)

η viscosité dynamique du fluide (10⁻³ Pa.s)

(9)

Dans un écoulement laminaire le transport de matière est majoritairement diffusif. Le temps de diffusion T_d peut-être calculé à partir du coefficient de diffusion typique des lanthanides dans une phase aqueuse D_{Ln}^{Aq} , de la distance de diffusion L_d et de la profondeur des canaux (Equation (10)).⁶⁷

$$T_d = \frac{L_d^2}{2D} = 40 \text{ s}$$

L_d longueur diffusion (0,2 mm)

D coefficient de diffusion ($D_{La}^{Aq} = 5 * 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)⁶⁷

(10)

L'objectif est d'étudier l'extraction des ions à l'interface. La diffusion des ions vers l'interface ne doit pas être limitante. Le dispositif utilisé comporte des canaux dont la section est de géométrie rectangulaire de 1 mm de largeur et de 0,2 mm de hauteur (Figure 40). La géométrie de la section est de forme rectangulaire. Avec une hauteur des canaux de 0,2 mm, le temps de diffusion T_d est de 40 s. En prenant une longueur des canaux de 17 cm, le temps de séjour des ions aux débits utilisés doit être supérieur au temps de diffusion. Le débit maximum utilisable pour garantir un temps de séjour suffisant des ions dans le canal pour diffuser vers l'interface est calculé en divisant le volume du canal, V_{canal} par le temps de diffusion (équation (11)).

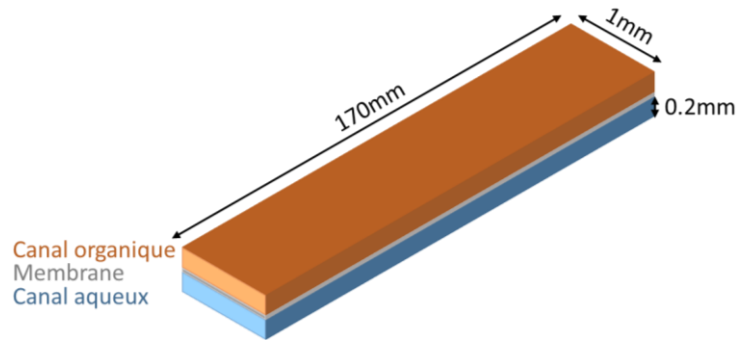


Figure 40: Géométrie des canaux, pas à l'échelle

$$Q_{max}^{diff} = \frac{V_{canal}}{T_d} = 51 \mu L/min \quad (11)$$

Un avantage de l'extraction en microfluidique est de connaître la surface d'échange entre les deux phases et le débit. Ces informations permettent de remonter au temps de séjour des phases (équation (12)).^{68,69} Dans le cas d'un débit égal des deux phases, le temps de séjour est égal au temps de contact entre les deux phases. En modifiant les débits, il est donc possible de maîtriser les temps de contact et ainsi constituer une cinétique d'extraction dans la limite du débit maximum pour la diffusion, Q_{max}^{diff} . En extraction batch^e l'extraction est considérée à l'équilibre après 60 min de mélange sous agitation. Les cinétiques en microsystèmes sont donc mesurées pour des temps de contact allant de 1 à 60min (Tableau 2).

$$t_{séjour} = \frac{V_{canal}}{Q} \quad (12)$$

Tableau 2: Temps de contact et débits appliqués correspondants

Temps contact (min)	Débit ($\mu L/min$)
1	34,00
3	11,33
10	3,40
30	1,13
60	0,57

2.3.4 PRESSURISATION DU CANAL AQUEUX

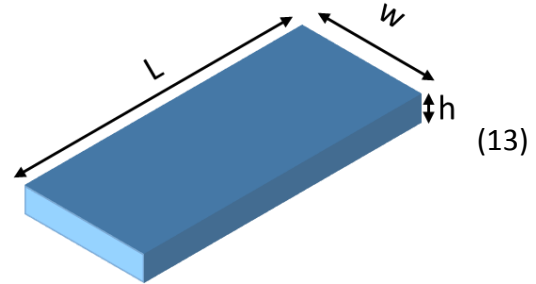
Lors de l'utilisation du dispositif d'extraction, une faible quantité de liquide organique était parfois récupérée dans l'échantillon aqueux. L'observation du canal aqueux a montré l'apparition de gouttelettes organiques qui émergent de la membrane. Le passage de la phase organique dans la phase aqueuse est favorisé par une viscosité dynamique plus importante dans les phases organiques $\mu_{org} = 1,61 \text{ mPa.s}$ (TODGA/Dodécane) que dans les phases

^e Batch : extraction liquide-liquide par une agitation des phases dans des tubes

aqueuses $\mu_{aq} = 1,224 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ([HNO₃] 3M).^{61,70-72} Cette différence de viscosité dynamique entraîne une différence de résistance hydrostatique entre les canaux (Equation (13)).⁷³⁻⁷⁷ Ainsi pour un débit identique dans les deux phases, la pression dans la phase organique est plus grande qu'en phase aqueuse d'où la création de gouttelettes organiques (Equation (14)).

$$R_H = \frac{12\mu L}{1 - 0.63 \left(\frac{h}{w}\right)} \frac{1}{h^3 w}$$

μ viscosité dynamique (Pa.s)
 L longueur du canal (m)
 h hauteur du canal (m)
 w largeur du canal (m)



(13)

$$P_{\text{canal}} = R_H Q \quad (14)$$

De plus la création de ces gouttelettes est favorisée par la pression de Laplace à l'interface organique/aqueux dont la tension superficielle γ est d'environ 50 mN/m (Equation (15)).⁷⁸⁻⁸¹ La pression de Laplace engendre une courbure de l'interface vers la phase aqueuse favorable à l'établissement des gouttes de phase organique (Figure 41).

$$P_1 - P_2 = \frac{2\gamma}{R} \quad (15)$$

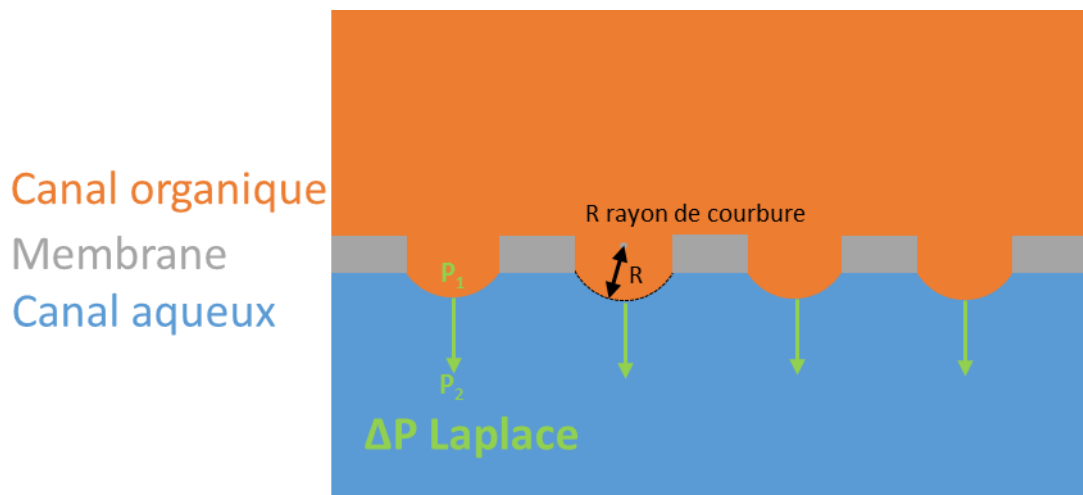


Figure 41: Vue en coupe schématique de l'effet de la pression de Laplace à l'interface du dispositif d'extraction

Pour pallier ce problème, la pression dans le canal aqueux a été augmentée par la pressurisation du tube de sortie aqueux par de l'azote à pression contrôlée. Cette technique permet d'ajouter une pression sans augmenter la longueur des tubes en sortie. La pression a été ajustée manuellement par incréments jusqu'à la disparition de la formation de

gouttelettes d'huile à l'interface. Une pression de 200mBar a alors été mesurée par un capteur de pression relié au tube. Pour changer le tube d'échantillon aqueux, deux vannes et un tube ont été ajoutés afin de maintenir la pression et conserver une phase aqueuse sans huile.

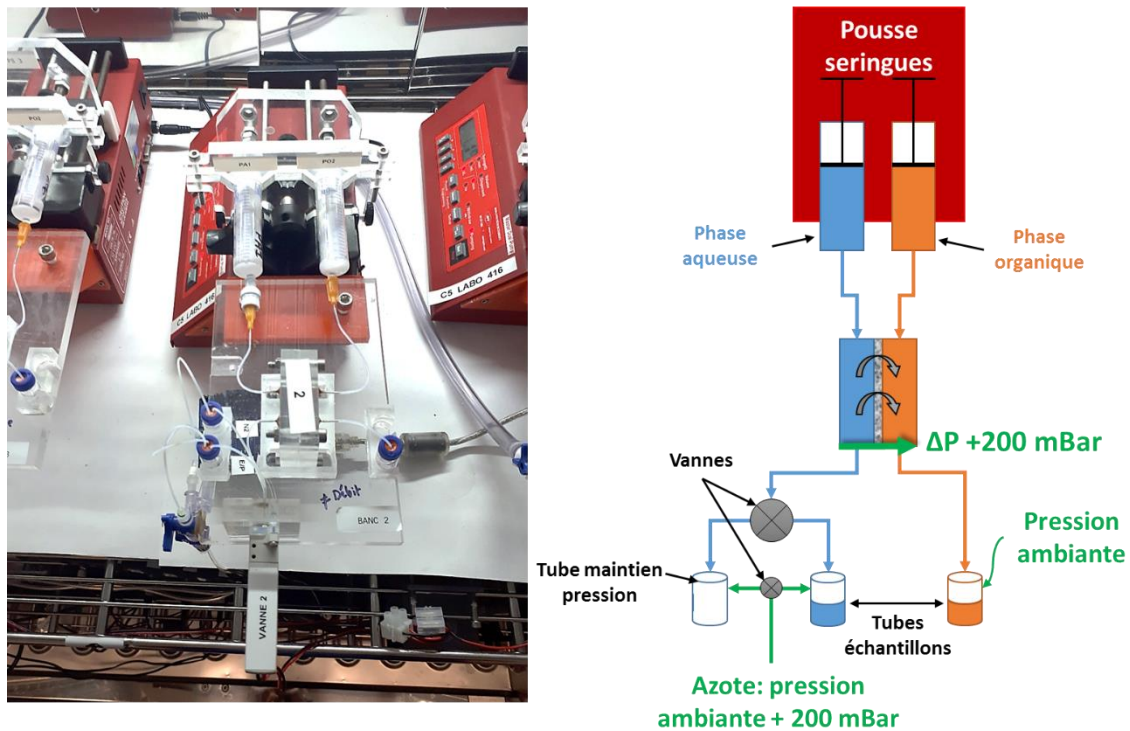


Figure 42: Banc expérimental d'extraction avec contrepression

2.3.5 METHODE DE FABRICATION

Les circuits microfluidiques sont usinés avec une fraiseuse numérique 3 axes (Charly4U, MECAnuméric) dans une plaque de PMMA (Polyméthacrylate de méthyle coulé transparent, Perspex) d'épaisseur 10 mm. Le PMMA a été sélectionné pour sa facilité d'usinage et sa compatibilité chimique avec les phases d'extractions utilisées.

La première étape de fabrication consiste à surfacer la plaque de PMMA pour obtenir une surface plane et des canaux dont la profondeur sera homogène. En effet la méthode de fabrication des plaques de PMMA de 10 mm par extrusion engendre des variations d'épaisseurs de l'ordre du millimètre. Les canaux sont ensuite usinés avec une fraise à tête rectangulaire de diamètre 1 mm (SC, DATRON). Les entrées et sorties sont percées par un foret de 0,9 mm (SC, DATRON). Des trous de 4 mm de diamètre sont réalisés pour l'assemblage vissé (Figure 43). Le contour est enfin découpé. Les dispositifs sont nettoyés avec de l'éthanol 50 % et la profondeur des canaux est contrôlée. Si besoin la pièce est rectifiée par ponçage au papier de verre à l'eau sur une surface plane.

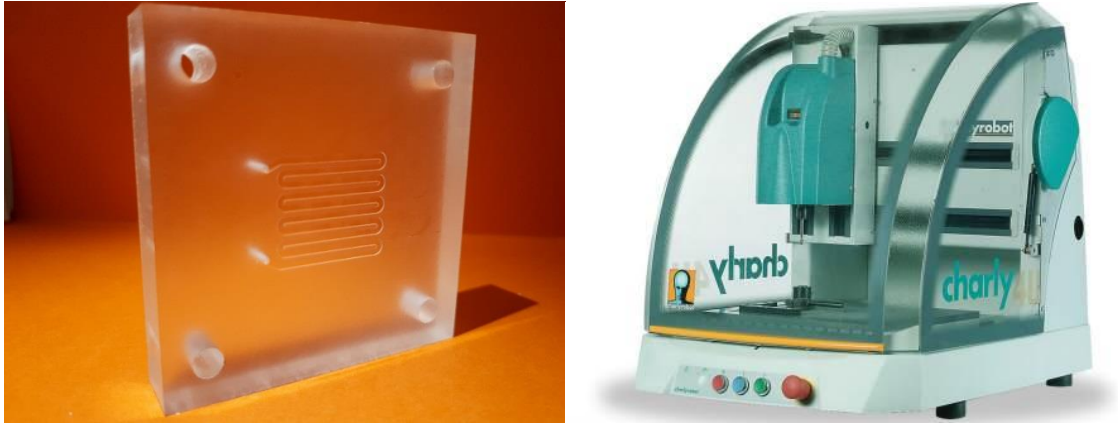


Figure 43: à gauche, plaque de PMMA usinée, à droite, fraiseuse Charly4U

Des tubes métalliques sont collés au niveau des entrées/sorties pour relier par emboîtement les tubes téflon™ souples provenant des seringues. Une membrane poreuse en PTFE hydrophobe de 30 μm d'épaisseur est découpée au scalpel et placée à la surface des canaux. Du joint silicone est déposé autour de la membrane pour étanchéifier. Puis la seconde partie du dispositif est posée sur la première et l'ensemble est serré avec 4 écrous et boulons (Figure 44).

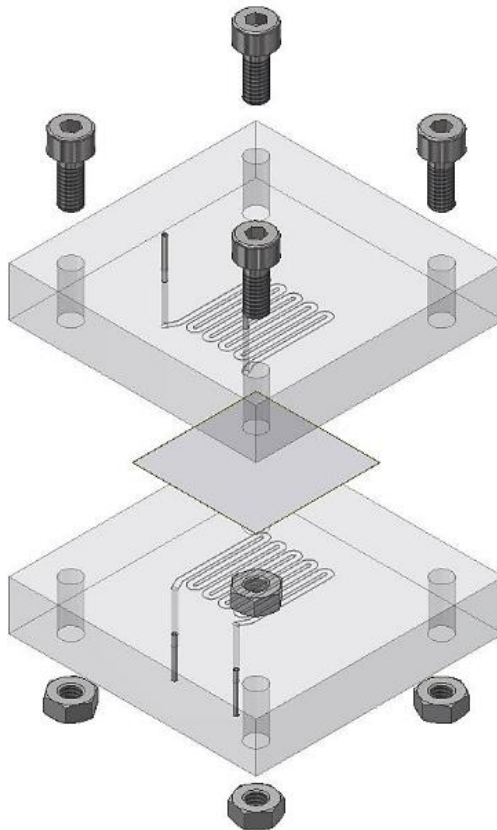


Figure 44: Vue éclatée du dispositif d'extraction microfluidique

2.4 METHODE DE MESURE

2.4.1 PROTOCOLE D'EXTRACTION SUR DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE

Tout d'abord, les points du diagramme de phase de l'extraction à étudier sont définis. Les études portent sur l'effet de la variation de paramètres sur l'extraction liquide-liquide tels que l'acidité de la phase aqueuse, la température ou encore le ratio d'extractant en phase organique dans le cas d'une extraction synergique. Pour chacun des points définis, la mesure de la cinétique est effectuée.

La première étape de remplissage consiste à injecter la phase aqueuse puis la phase organique en pressurant le canal aqueux avec de l'azote à 200 mBar. L'ordre d'injection des phases est important car la membrane s'imprègne de la phase organique et peut se retrouver dans le canal aqueux si celui-ci est vide. Ensuite la phase d'équilibrage vise à injecter deux fois le volume des tubes et des canaux au débit correspondant au temps de contact souhaité pour atteindre l'équilibre thermodynamique de l'extraction. Cet équilibrage est effectué dès que le débit est modifié. Après l'équilibrage, et en attendant d'avoir une analyse par XRF en ligne, un échantillon de 600 μL de chaque phase est récupéré pour l'analyse quantitative off-line. La durée nécessaire pour l'obtention de chaque échantillon varie en fonction du débit, de 25 minutes pour un temps de contact de 1 minute (34 $\mu\text{L}/\text{min}$) à 24 heures pour un temps de contact de 60 minutes (0,57 $\mu\text{L}/\text{min}$). Lorsque l'ensemble des temps de contact de la cinétique ont été mesurés le dispositif est désassemblé, nettoyé et la membrane est remplacée pour passer au point du diagramme de phase suivant.

2.4.2 PROTOCOLE D'EXTRACTION MODE BATCH

Les extractions liquide-liquide sont dites « mode batch » lorsque qu'elles sont réalisées dans des flacons. Les phases sont mises en contact à volume égal dans un tube. Ce tube est ensuite agité horizontalement pendant une heure pour créer et entretenir l'émulsion. Puis les phases sont séparées par centrifugation.

2.4.3 INJECTION

L'injection des phases d'extraction est réalisée par un pousse-seringue (AL-1000, World Precision Instrument). Il permet d'établir un débit constant dans le dispositif microfluidique connaissant le diamètre interne de la seringue. La compatibilité chimique des seringues est importante. Les seringues en plastique peuvent présenter un vieillissement prématuré face à certains solvants, entraînant des blocages du piston dans la seringue et des débits saccadés. Des seringues en verre avec piston en téflon™ sont préférables (Seringue 1005TLL 5 mL, Hamilton).

2.4.4 ANALYSES PAR ICP

Les analyses quantitatives des échantillons aqueux d'extraction sont réalisées par un spectromètre ICP AES (Spectro Arcos, Ametek). Cette spectroscopie mesure le spectre

d'émission optique de l'échantillon ionisé par un plasma. L'intensité du signal reçue est proportionnelle à la quantité de l'élément dans l'échantillon tandis que l'énergie est caractéristique de la nature de l'élément. Les échantillons de phase aqueuse sont comparés à des étalons pour mesurer la concentration de fer et de lanthanides avec une précision de l'ordre de 3 %. Le modèle d'ICP utilisé ne permet pas l'analyse d'échantillons en solvants organiques qui nécessite un module spécifique de préparation de l'échantillon.

2.5 ETUDE DE L'EXTRACTION DE LANTHANIDES PAR LA MOLECULE TODGA

2.5.1 INTRODUCTION

Cette première étude vise à utiliser le dispositif d'extraction sur un système d'extraction d'intérêt, composé d'une phase aqueuse contenant des nitrates de lanthanides et de fer et d'une phase organique composée de l'extractant N,N,N',N'-tétraoctyl-diglycolamide (TODGA) dilué dans du dodécane (Figure 45). L'intérêt de la molécule TODGA est sa sélectivité envers les lanthanides versus le fer qui n'est pas extrait. Dans le cadre du recyclage d'aimants composés par exemple de néodyme et de fer, le TODGA pourrait s'avérer très utile.

L'étude porte sur l'effet de deux paramètres sur les performances de l'extraction : le pH et la température. Afin de valider le concept d'extraction sur puce microfluidique, l'équilibre thermodynamique obtenue en microsystème est comparé à celui obtenu en mode batch.

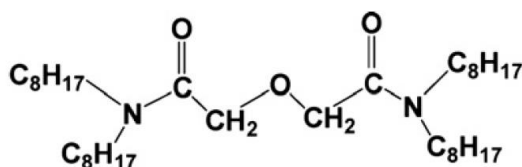


Figure 45: Molécule TODGA, formule semi-développée

2.5.2 PROTOCOLE

Le circuit microfluidique d'extraction de première génération est utilisé (Figure 46, voir description partie 2.3.1). Les pH 2,3 ; 1 ; 0 et -0.5 sont investigués ainsi que les températures de 19°C et 35°C pour un pH de 2,3. Pour chacun des points, le protocole décrit partie 2.4.1 est utilisé et des extractions batch sont effectuées en parallèle pour comparaison et validation des résultats microfluidiques. Pour l'étude en température, l'ensemble du matériel a été placé dans une enceinte thermostatée à 35 +/-1°C (Ecotron Infor HT). Les phases sont analysées par ICP.

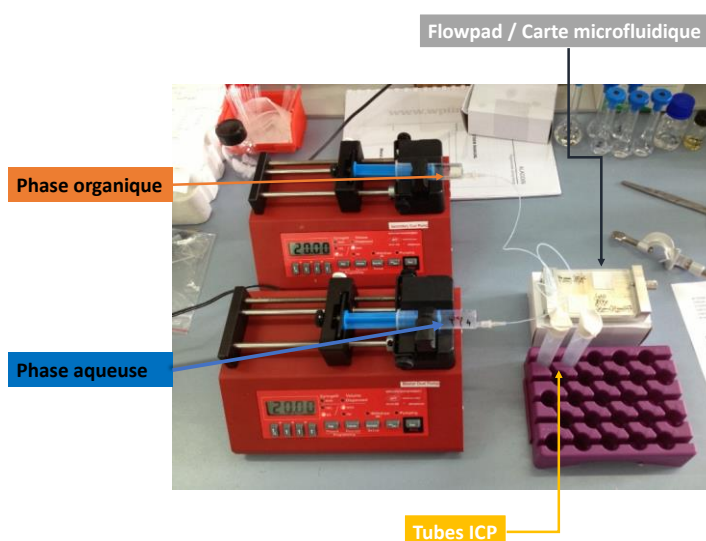


Figure 46: Extraction en cours à l'ICSM

2.5.3 PREPARATION DES PHASES D'EXTRACTION

2.5.3.1 Phase aqueuse

La phase aqueuse est constituée de :

- nitrates de lanthanides $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: La 100 ppm, Nd 100 ppm, Eu 100 ppm, Dy 100 ppm et Yb 100 ppm
- eau ultra-pure : 18,2 M Ω .cm
- acide nitrique : 5 mM (pH 2,3) ; 0,1 M (pH 1) ; 1 M (pH 0) et 3 M (pH -0,5)
- fer de control : 100 ppm

2.5.3.2 Phase organique

La phase organique est composée de l'extractant, le TODGA à 0,1 M, dilué dans du dodécane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$).

2.5.4 EFFET DU PH

Les résultats obtenus par ICP permettent de remonter aux pourcentages d'ions présents dans les différents échantillons récupérés et donc à l'efficacité, la sélectivité et la cinétique d'extraction. Dans les graphiques ci-dessous, les données indiquent que :

- plus la phase aqueuse est acide plus l'extraction est rapide et efficace
- dans tous les cas, le TODGA est bien sélectif des lanthanides, le fer n'étant pas co-extrait
- aux pH 2,3 et 1 les lanthanides ne sont pas extraits avec la même efficacité : l'Eu, le Nd et le La sont moins extraits que les autres ions. On parle alors de sélectivité inter-lanthanides. De plus on remarque que l'extraction par TODGA des terres rares augmente en fonction du numéro atomique (cf Figure 47, pH 2,3).

La comparaison des données à l'équilibre sur puce microfluidique et en mode batch montre que les équilibres thermodynamiques ont bien été atteints, en 40 min dans le cas le plus lent, mais dès quelques minutes à fort pH (voir la correspondance entre les rectangles colorés Figure 47 en microfluidique et Figure 48 en batch).

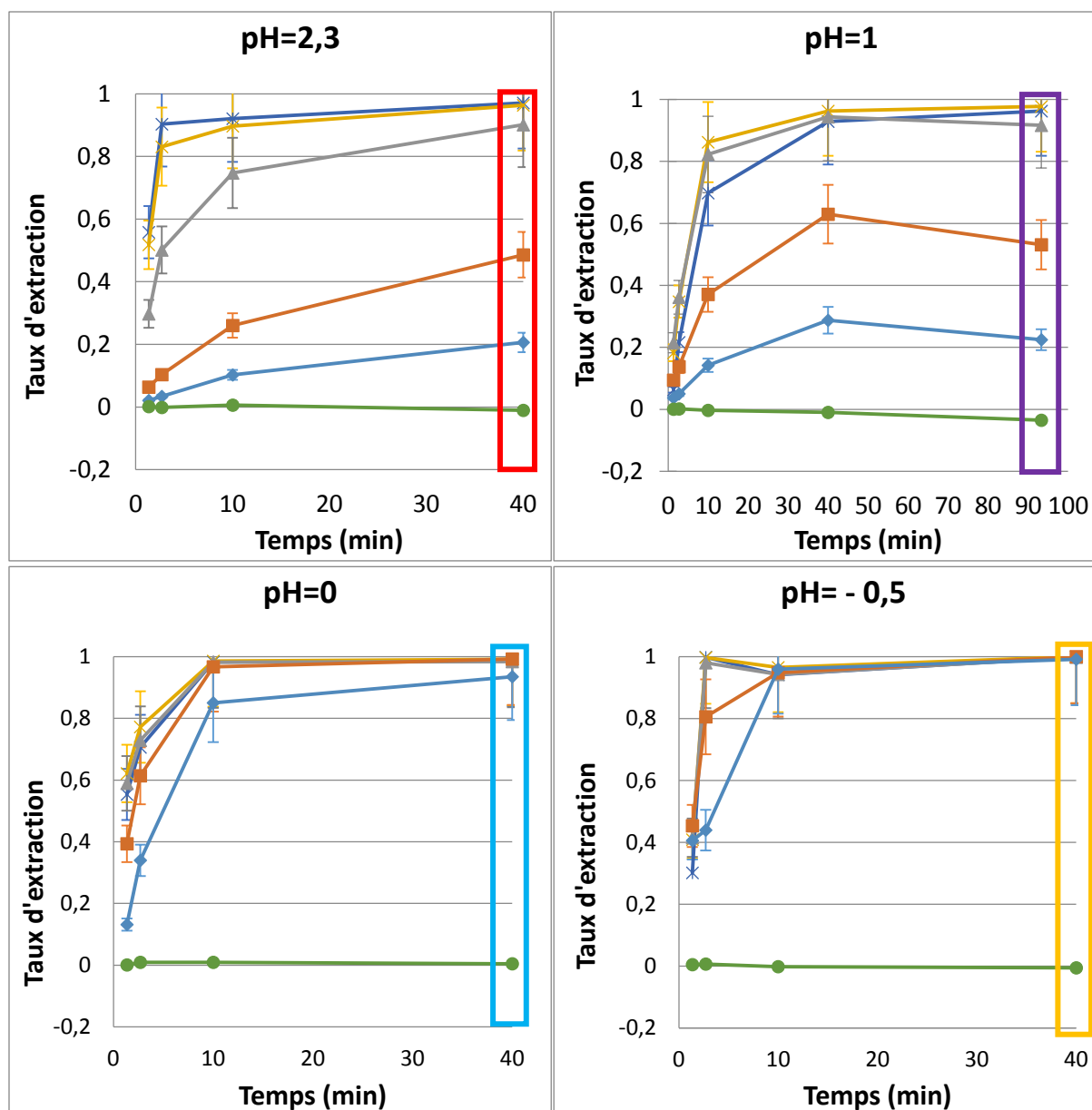


Figure 47: Effet du pH sur la cinétique d'extraction à $T=19^{\circ}\text{C}$, microfluidique

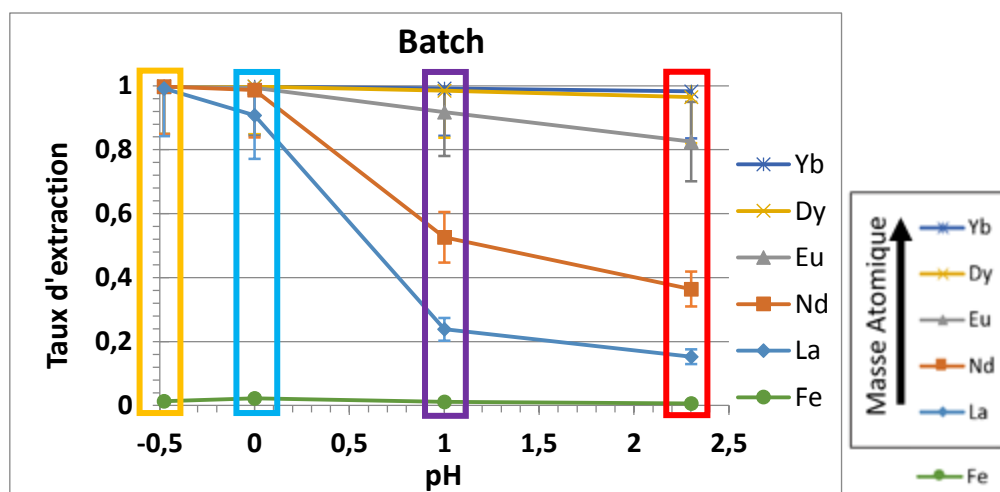


Figure 48: Taux d'extractions en fonction du pH à $T=19^{\circ}\text{C}$, obtenue par agitation dans un tube ou batch

2.5.5 EFFET DE LA TEMPERATURE

Les graphiques ci-dessous mettent en évidence une cinétique d'extraction plus rapide à 19°C qu'à 35°C (Figure 49). Les cinq lanthanides sont finalement extraits à des pourcentages bien distincts, on parle de sélectivité inter-lanthanides. Plus les lanthanides ont un numéro atomique élevé moins ils sont extraits. A 35°C, le La et le Nd ne sont quasiment plus extraits.

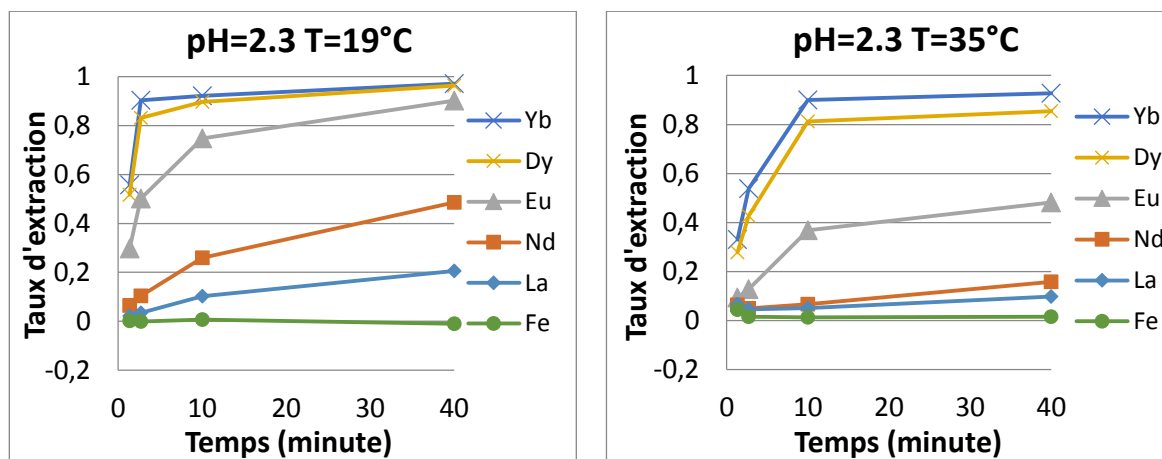


Figure 49: Comparaison de la cinétique d'extraction entre 19°C et 35°C à pH 2.3

2.5.6 CONCLUSION

En microfluidique et en batch l'équilibre thermodynamique atteint est identique ce qui démontre que le dispositif microfluidique est bien dimensionné. L'efficacité de l'extraction augmente avec l'acidité en phase aqueuse mais diminue lorsque la température augmente. Une sélectivité inter-lanthanides est observée lors des variations de pH et de température selon la masse atomique. Cette sélectivité du système d'extraction pourrait être utilisée pour mettre au point un procédé de séparation entre les terres rares lourdes comme le Yb et le Dy et les terres rares légères comme le La et le Nd. Les résultats confirment aussi que le fer n'est pas extrait par la molécule TODGA.

2.6 ETUDE COMPARATIVE A L'AIDE D'UN MODELE NUMERIQUE

2.6.1 INTRODUCTION

Pour étudier le transfert d'ions d'une phase aqueuse à une phase organique dans les canaux microfluidiques, une simulation numérique a été développée par le Dr. J. Duhamet (DEN/MAR/DMRC/DIR) (Scilab). La simulation permet de calculer la concentration des ions en fonction de la position dans la profondeur r et dans la longueur l des canaux (Figure 50). Dans cette partie, le fonctionnement de la simulation est d'abord décrit. Ensuite la simulation est comparée aux résultats de l'étude du système d'extraction TODGA présentée préalablement. Enfin une étude de l'influence de la membrane sur l'extraction en microsystème est proposée.

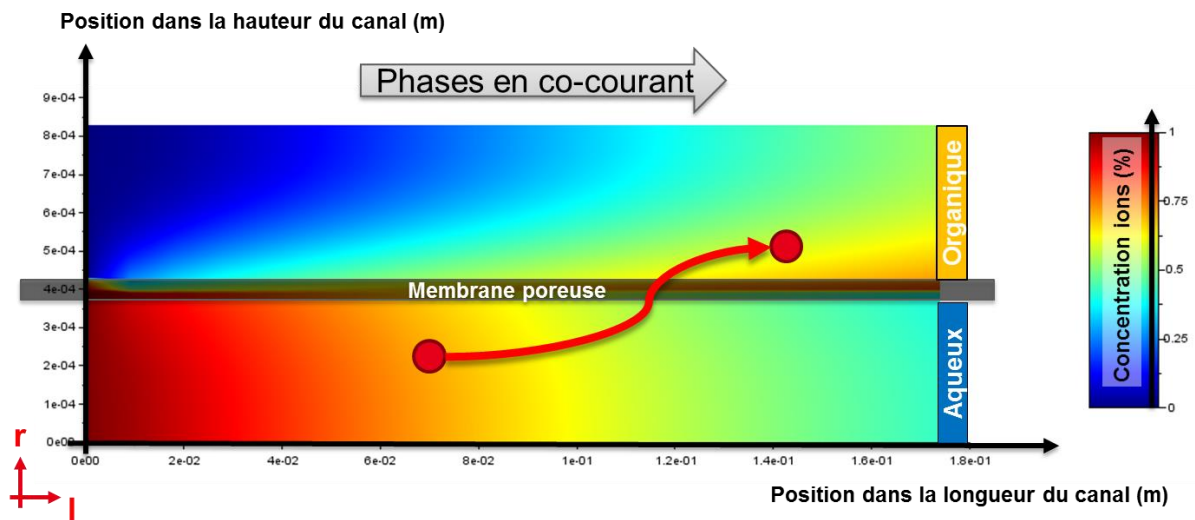


Figure 50: Simulation du transfert ionique dans un canal microfluidique, Dr. J. Duhamet CEA

2.6.2 METHODE : SIMULATION NUMERIQUE

2.6.2.1 Description générale

De nombreux paramètres physico-chimiques influent sur l'extraction. La convection des phases dans les deux canaux est due au débit qu'imposent les pousse-seringues. Pour être extraits, les ions présents dans la phase aqueuse doivent atteindre l'interface, ici c'est la diffusion en phase aqueuse qui influe. En effet avec un écoulement laminaire dans les canaux microfluidiques, le transport de matière est uniquement diffusif. Ensuite l'ion passe l'interface et le flux de matière à l'interface peut alors être décrit par l'équation (16).

$$\Phi = k_v \left(x_i - \frac{y_i}{k_d} \right) = \text{flux de matière à l'interface}$$

k_v : Coefficient de transfert à l'interface

x_i : Concentration d'ion i dans la phase aqueuse

y_i : Concentration d'ion i dans la phase organique

k_d : Coefficient de partage à l'équilibre (17)

(16)

$$k_d = \frac{C_{org}^{eq}}{C_{aq}^{eq}} \quad (17)$$

Tout d'abord il faut connaître les coefficients de diffusion dans les deux phases pour une température donnée T_1 . Connaissant le coefficient de diffusion à une température T_1 il est possible de connaître le coefficient de diffusion à une température T_2 (Einstein-Stokes) (Equation (18)).⁸² Les constantes de diffusion sont bien connues et tabulées en milieu aqueux mais très peu en phases organiques. A l'Université de Montpellier, l'équipe du Dr Hervé Cottet mesure ces coefficients à l'aide de la méthode Taylor Dispersion Analysis.⁸³

$$D_{T_2} = D_{T_1} \frac{T_2}{T_1} \quad (18)$$

Ensuite le coefficient de partage, k_d , est déterminé expérimentalement à l'équilibre, c'est-à-dire pour le débit le plus faible du système microfluidique, ou en mode batch. Les débits dans les phases ainsi que les paramètres physiques de la membrane doivent aussi être connus. Il ne reste alors qu'un seul paramètre ajustable, le coefficient de transfert de masse : k_v . La valeur de k_v est ajustée pour que les taux d'extractions simulés se rapprochent au plus près des valeurs expérimentales.

Les valeurs de diffusivité en milieu aqueux et organiques sont tirées de la littérature (Tableau 3). Le théorème d'Einstein Stokes implémenté dans le programme calcule les diffusivités à 19°C. Le coefficient k_d est obtenu en prenant la valeur expérimentale du coefficient de partage à l'équilibre pour l'élément souhaité. La seule valeur à ajuster est le coefficient k_v qui est ajusté afin que la simulation se rapproche au mieux des valeurs expérimentales.

Tableau 3: Paramètres de la simulation

Paramètres utilisés	
k_d	Coefficient de partage à l'équilibre (batch)
$D_{org} = 1.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	à 25°C ⁶⁷
$D_{aq} = 6.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	à 25°C ⁸⁴

2.6.2.2 Modèle de résistance au transfert des ions

Pour étudier les étapes limitantes au transfert des ions de la phase aqueuse vers organique le Dr. J. Duhamet a développé, dans le cadre du projet REECYCLE, un modèle de transfert de masse. La simulation numérique de l'extraction permet d'obtenir le gradient de concentration dans une section du dispositif microfluidique où trois régions sont définies : le canal aqueux, la phase organique dans la membrane et le canal organique (Figure 51).

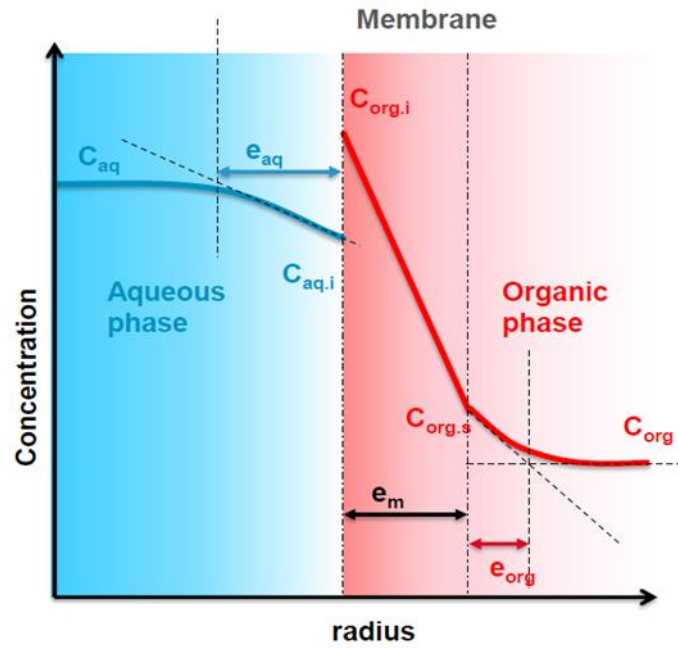


Figure 51: Calcul des résistances, extrait et adapté Dr. J. Duhamet

Les flux de matière Φ dans les trois parties sont définis Equation (19) à (21) en utilisant la formule de l'équation (16) et permet alors de décomposer le coefficient de transfert total K_{org} en une somme des coefficients de transfert caractéristiques (Equation (22)).

$$\text{Phase aqueuse} \quad \Phi = K_{aq} \left(C_{aq} - \frac{C_{org}}{K_d} \right) = k_{aq} (C_{aq} - C_{aq,i}) \quad (19)$$

$$\text{Phase organique} \quad \Phi = K_{org} (K_d C_{aq} - C_{org}) = k_{org} (C_{org,s} - C_{org}) \quad (20)$$

$$\text{Membrane} \quad \Phi = \varepsilon k_v \left(C_{aq,i} - \frac{C_{org,i}}{K_d} \right) = \frac{\varepsilon D_{org}}{e_m \tau} (C_{org,i} - C_{org,s}) \quad (21)$$

$$\frac{1}{K_{org}} = \underbrace{\frac{K_d}{k_{aq}}}_{\text{Résistance en phase aqueuse}} + \underbrace{\frac{K_d}{\varepsilon k_v}}_{\text{Résistance à l'interface}} + \underbrace{\frac{e_m \tau}{\varepsilon D_{org}}}_{\text{Résistance membrane}} + \underbrace{\frac{1}{k_{org}}}_{\text{Résistance en phase organique}}$$

Résistance
en phase
aqueuse

Résistance à
l'interface

Résistance
membrane

Résistance
en phase
organique

(22)

La simulation permet donc de calculer la résistance totale et la part de chaque étape dans la limitation du transfert des ions vers la phase organique.

2.6.3 COMPARAISON AU SYSTEME D'EXTRACTION TODGA

2.6.3.1 Comparaison de la cinétique pour différents pH

La comparaison des valeurs d'extractions expérimentales avec le modèle numérique a été réalisée pour le Dy et Nd. Le coefficient de transfert à l'interface K_v a été ajusté pour que les valeurs d'extractions simulées se rapprochent au mieux des valeurs expérimentales. Pour l'ensemble des courbes la simulation montre le même comportement que les mesures expérimentales.

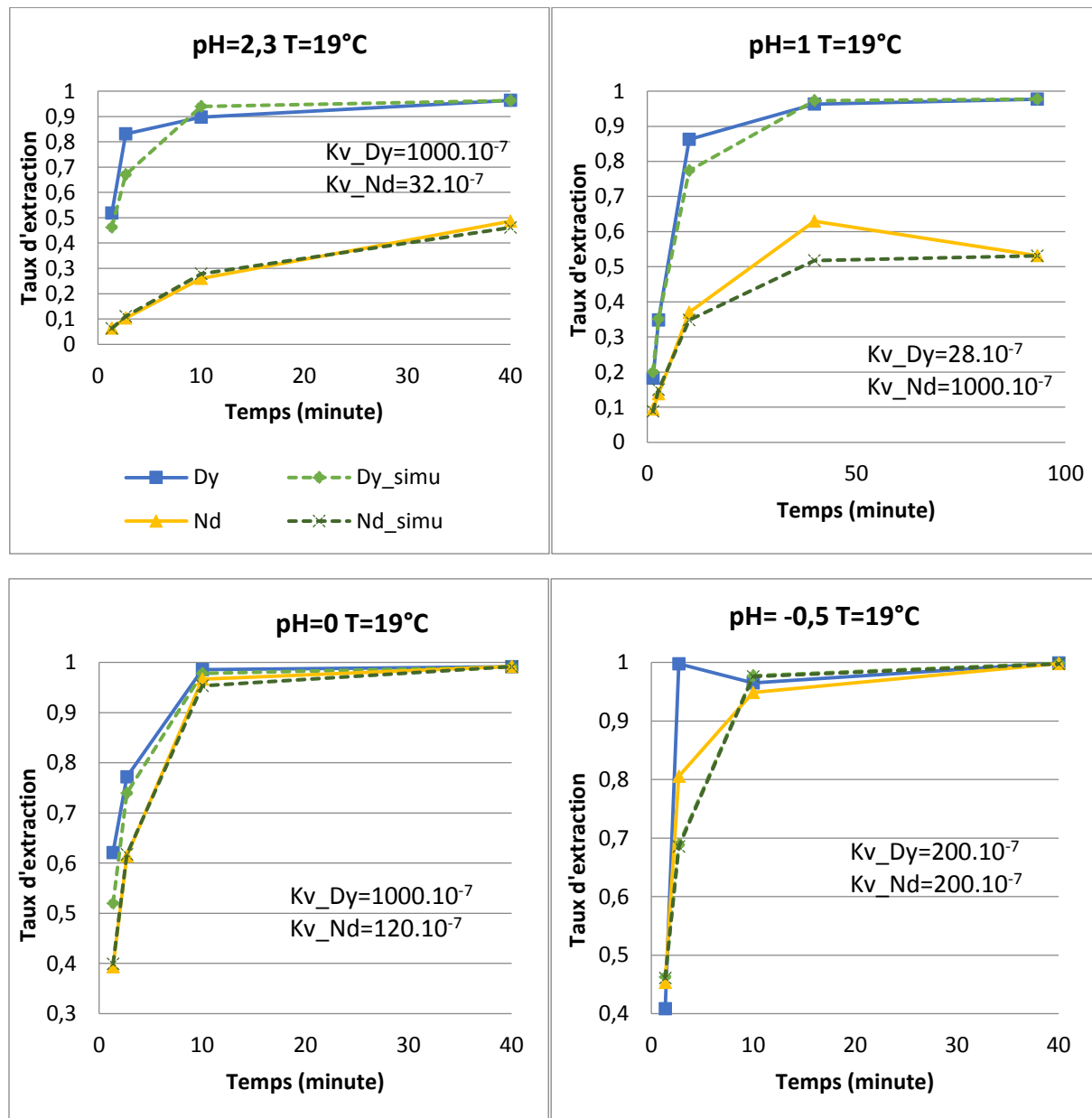


Figure 52: Comparaison des données simulées et expérimentales pour le Nd et le Dy

2.6.3.2 Comparaison de la cinétique pour différentes températures

La simulation a été utilisée de la même façon que pour les variations de pH (Figure 53, Figure 54).

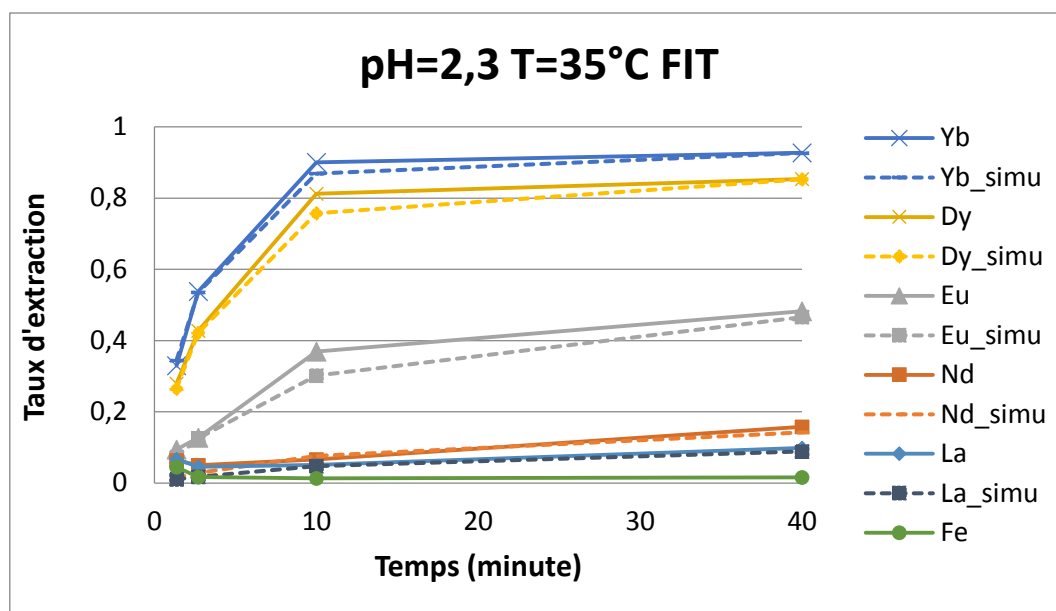


Figure 53: Cinétique d'extraction à 35°C

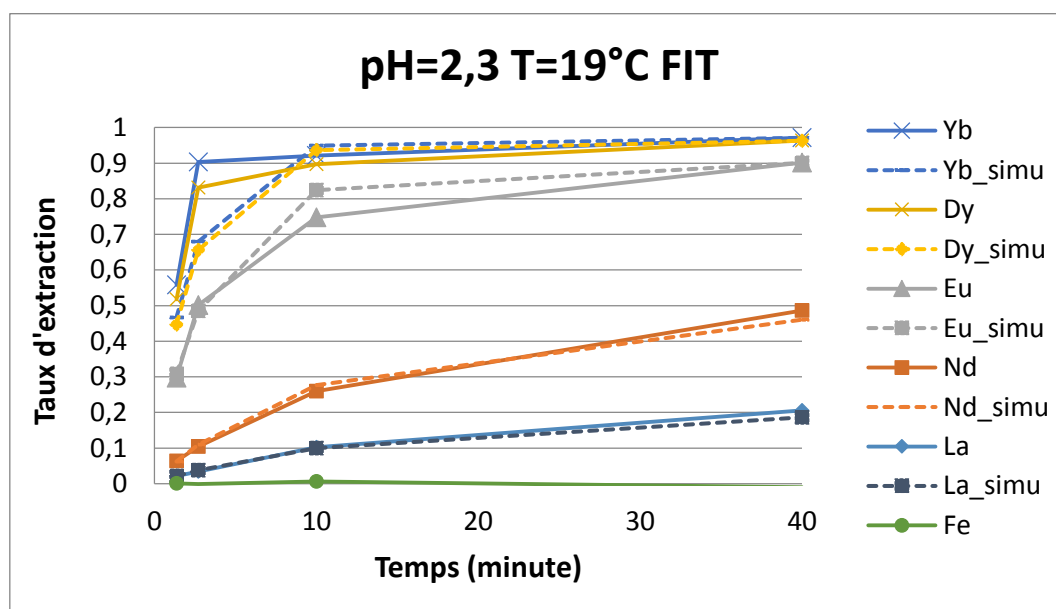
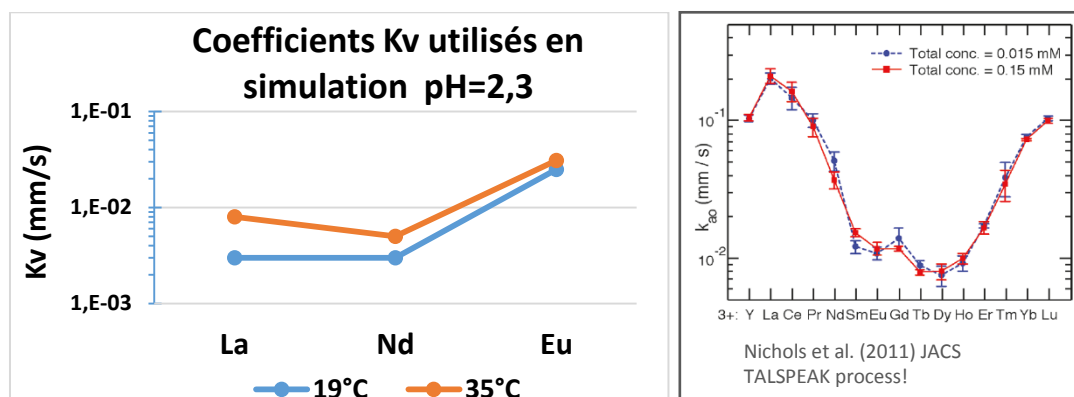


Figure 54: Cinétique d'extraction à 19°C

Dans le cas du Dy et de l'Yb, il est impossible d'ajuster le k_v à une valeur précise. En effet en ajustant le k_v à 10^{-4} m/s ou une valeur supérieure, la simulation n'évolue plus et reste identique à l'expérimentale (Tableau 4). On en déduit que l'extraction pour ces deux composés passe alors d'un régime mixte à un régime limité par la diffusion dans la phase aqueuse. Les valeurs de k_v utilisées dans la simulation numérique sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Nichols dans un dispositif microfluidique différent et avec une molécule extractante différente (Figure 55).⁵⁸ Cette comparaison nous laisse penser que les constantes k_v utilisées lors des simulations ne sont pas trop éloignées de la réalité.

Tableau 4: Valeurs de K_v utilisées

	19°C	35°C
(mm/s)	$K_v \cdot 10^{-4}$	$K_d \cdot 10^{-4}$
La	30	50
Nd	30	20
Eu	250	60
Dy	1000	250
Yb	1000	200

Figure 55: Comparaison des valeurs de K_v utilisées pour les simulations à pH=2,3 et les mesures obtenues par Nichols (2011) pour différents lanthanides

2.6.4 EFFET DE LA MEMBRANE SUR L'EXTRACTION

Les ions diffusent dans la phase aqueuse vers l'interface qu'ils doivent franchir pour être extraits par le TODGA. Ensuite les ions diffusent à travers les pores de la membrane hydrophobe imbibée par la phase organique puis dans le canal microfluidique du côté organique. Dans notre dispositif la question de la limitation de l'extraction par la membrane est souvent posée. Le but de cette étude est de regarder quelle étape est limitante.

L'utilisation des simulations du Dr. J. Duhamet permet d'obtenir le gradient d'ions dans le dispositif microfluidique. Le gradient d'ions au milieu de la boucle d'extraction permet de calculer la résistance des étapes nécessaires pour que les ions soient extraits vers la phase organique.

Expérimentalement les coefficients de partage k_d mesurés varient de 0,1 à 1000. Les coefficients k_v utilisés dans les simulations varient de $3 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-4} m/s. Les calculs des résistances pour ces plages de valeurs ont été rassemblés dans un tableau (Figure 56).

Quand le k_d est petit, la résistance se situe du côté de la membrane et de la phase organique tandis que quand k_d est grand la résistance se retrouve dans le milieu aqueux. Dans la majorité des extractions réalisées le k_d est supérieur à 10. La membrane n'est donc pas l'élément limitant dans la plupart des extractions réalisées. C'est la diffusion dans le canal aqueux et le passage de l'interface qui sont alors limitants pour l'extraction liquide-liquide. La recherche de solutions pour augmenter la diffusion dans les canaux est en cours. L'augmentation du débit dans la phase limitante ne permet pas d'augmenter de façon

significative la diffusion transversalement aux canaux. L'utilisation d'une membrane d'épaisseur 20 μm ne change pas significativement les valeurs de résistances (cf. Annexe 1) et complique la fabrication (manipulation plus délicate). La diminution de la profondeur des canaux réduit le temps de diffusion des ions, c'est pourquoi nous sommes passés de canaux de 0,4 mm à 0,2 mm de profondeur.

Kd	Kv (m/s)	Qaq=Qorg ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Résistance (%)			
			Aqueux	Interphase	Membrane	Organique
1000	1,00E-04	Qaq=1000 et Qorg=0,7	81,6	15,7	0,942	1,78
1000	1,00E-04	0,7	93,5	4,51	0,27	1,73
1000	1,00E-05	0,7	65,9	33,2	0,199	0,712
1000	3,00E-06	0,7	36,3	63,4	0,114	0,277
1000	1,00E-04	10	94,7	4,61	0,277	0,428
1000	1,00E-05	10	65,8	33,7	0,202	0,282
1000	3,00E-06	10	35,8	63,9	0,115	0,148
100	1,00E-04	0,7	80,3	4,03	2,42	13,2
100	1,00E-05	0,7	60,9	30,9	1,86	6,34
100	3,00E-06	0,7	35	61,3	1,1	2,66
100	1,00E-04	10	88,8	4,46	2,68	4,1
100	1,00E-05	10	62,9	32,5	1,95	2,71
100	3,00E-06	10	34,9	62,5	1,12	1,45
30	1,00E-04	0,7	61,7	3,34	6,68	28,3
30	1,00E-05	0,7	51,4	26,7	5,33	16,7
30	3,00E-06	0,7	32,1	56,5	3,39	8,05
30	1,00E-04	10	75,6	4,07	8,14	12,2
30	1,00E-05	10	56,4	29,6	5,91	8,16
30	3,00E-06	10	32,9	59	3,54	4,56
10	1,00E-04	0,7	38,4	2,4	14,4	44,7
10	1,00E-05	0,7	36,3	19,7	11,8	32,1
10	3,00E-06	0,7	26	46,4	8,36	19,2
10	1,00E-04	10	50,9	3,14	18,9	27,1
10	1,00E-05	10	43,2	23,5	14,1	19,2
10	3,00E-06	10	28,1	50,9	9,17	11,8
5	1,00E-04	0,7	24,2	1,71	20,5	53,7
5	1,00E-05	0,7	25,3	14,5	17,4	42,8
5	3,00E-06	0,7	20,2	36,9	13,3	29,6
5	1,00E-04	10	32,6	2,27	27,2	37,9
5	1,00E-05	10	31,4	18	21,6	29,1
5	3,00E-06	10	22,9	42,2	15,2	19,6
2	1,00E-04	0,7	10,9	0,901	27	61,2
2	1,00E-05	0,7	12,8	8,18	24,6	54,4
2	3,00E-06	0,7	12	23	20,7	44,2
2	1,00E-04	10	14,6	1,19	35,8	48,3
2	1,00E-05	10	16,5	10,5	31,4	41,7
2	3,00E-06	10	14,5	27,9	25,1	32,5
2	3,00E-06	Qaq=0,7 et Qorg=1000	18,7	35,8	32,2	13,3
0,5	1,00E-04	0,7	2,77	0,264	31,7	65,3
0,5	1,00E-05	0,7	3,23	2,57	30,9	63,3
0,5	3,00E-06	0,7	3,63	8,08	29,1	59,2
0,5	1,00E-04	10	3,65	0,346	41,5	54,5
0,5	1,00E-05	10	4,23	3,33	40	52,4
0,5	3,00E-06	10	4,65	10,3	37	48,1

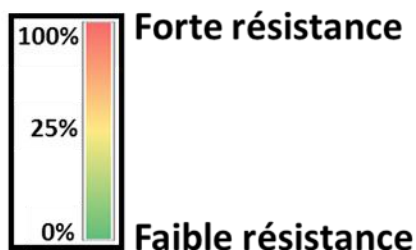


Figure 56: Simulation des résistances, membrane d'épaisseur 30 μm , profondeur des canaux 0,4 mm

2.7 ETUDE DU SYSTEME D'EXTRACTION SYNERGIQUE DMDOHEMA-HDEHP

2.7.1 INTRODUCTION

Dans cette étude, le système d'extraction synergique entre le DMDOHEMA (N,N'-diméthyl-N,N'-dioctyl-2-(2(hexyloxy)éthyl)-malonamide) et le HDEHP (Bis(2-éthylhexyl) phosphate) est investigué à l'aide de l'outil microfluidique (Figure 57). L'étude de la synergie s'intéresse à l'effet de la présence de deux extractants sur l'extraction des ions.^{20,85-88} L'influence de la fraction molaire d'extractant et de l'acidité de la phase aqueuse sont analysées.

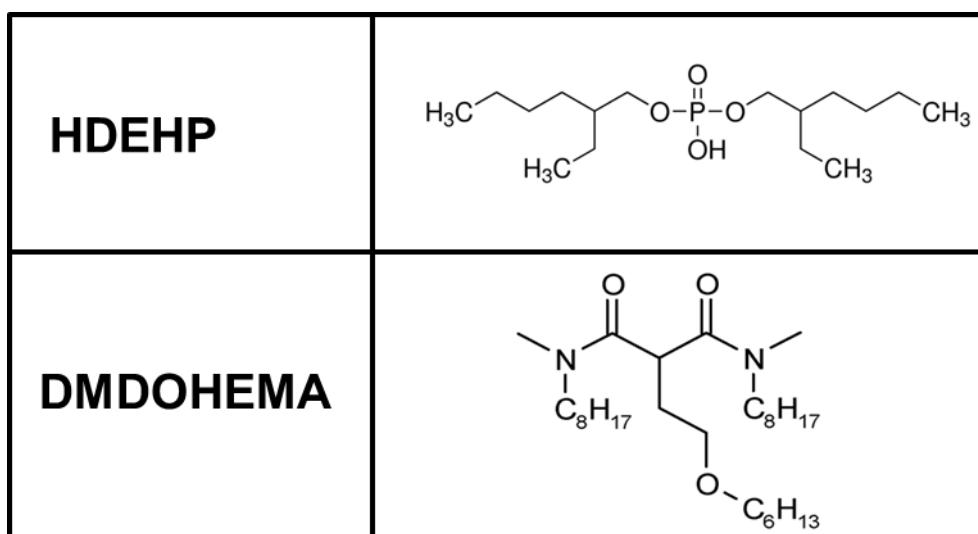


Figure 57: Schéma des molécules extractantes HDEHP et DMDOHEMA, extait et adapté^{87,89}

2.7.2 PROTOCOLE

Le circuit microfluidique d'extraction de troisième génération est utilisé avec une contrepression de 200 mBar en phase aqueuse (description partie 2.3.1). Les concentrations en acide nitrique des phases aqueuses sont 0,03 ; 0,3 et 3 M. Le ratio molaire d'extractants varie de 0 à 1 par pas de 0,25 pour une concentration totale de 0,9 M. Pour chacun des points le protocole décrit partie 2.4.1 est utilisé et des extractions batch sont effectuées. L'ensemble du matériel a été placé dans une enceinte thermostatée à 25 +/- 0,1 °C (IPP750+, Memmert). Les phases sont analysées par ICP (aqueux) et XRF (aqueux et organique).

2.7.3 PREPARATION DES PHASES D'EXTRACTION

2.7.3.1 Phase aqueuse

La phase aqueuse est constituée de :

- nitrates de lanthanides $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$: La 10 mM, Nd 10 mM, Eu 100 mM, Dy 100 mM et Yb 10 mM
- nitrates de Fer : 10 mM

- eau ultra-pure : 18,2 MΩ.cm
- acide nitrique : 0,03 M, 0,3 M et 3 M

Les solutions sont préparées par pesée de nitrates de lanthanides et de fer puis par dilution dans des fioles jaugées. L'acidité des phases est contrôlée au pH-mètre.

2.7.3.2 Phase organique

Les phases organiques sont composées des extractants DMDOHEMA et HDEHP aux fractions molaire, 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1 pour une concentration totale de 0,9 M dilué dans de l'Isane IP175 (C₁₂, Total).

2.7.4 RESULTATS

2.7.4.1 Cinétiques

À 0,03 M lorsque le ratio de DMDOHEMA augmente, le taux d'extraction diminue. La comparaison des données à l'équilibre sur puce microfluidique et en mode batch montre que les équilibres thermodynamiques ont bien été atteints (voir la correspondance entre les rectangles colorés en batch Figure 58 et en microfluidique Figure 59).

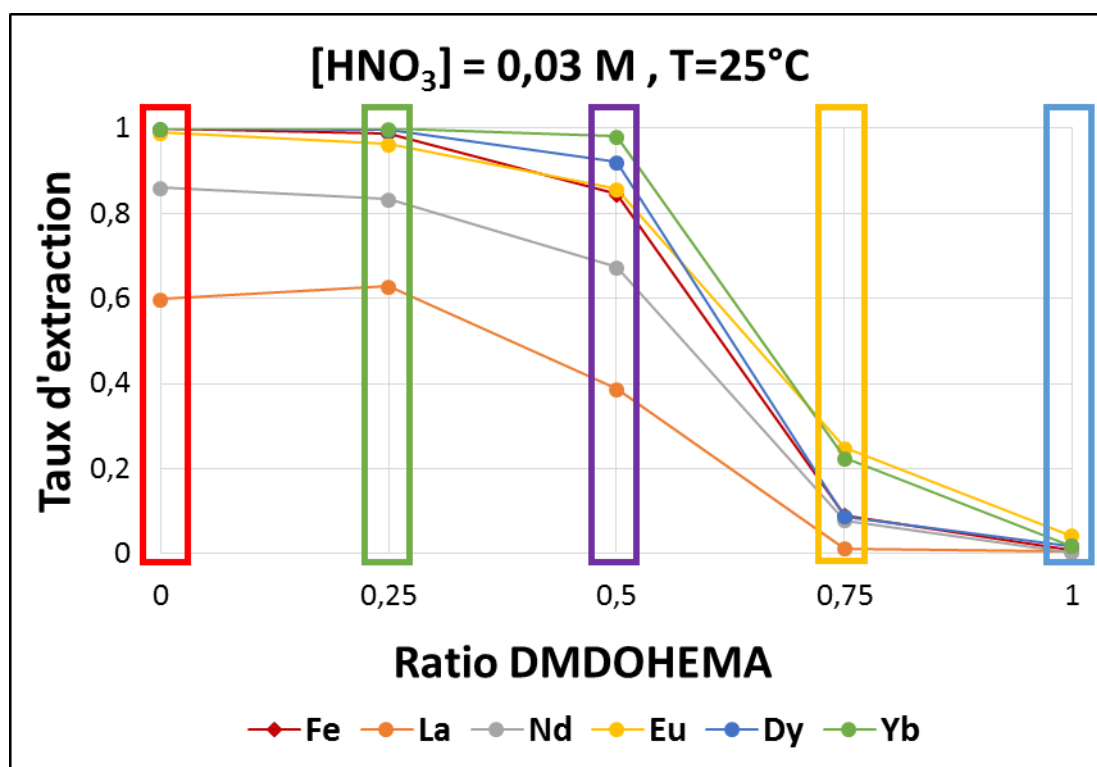


Figure 58: Taux d'extraction en fonction du ratio de DMDOHEMA obtenu en Batch, [HNO₃]=3M, T=25°C, mesures ICP

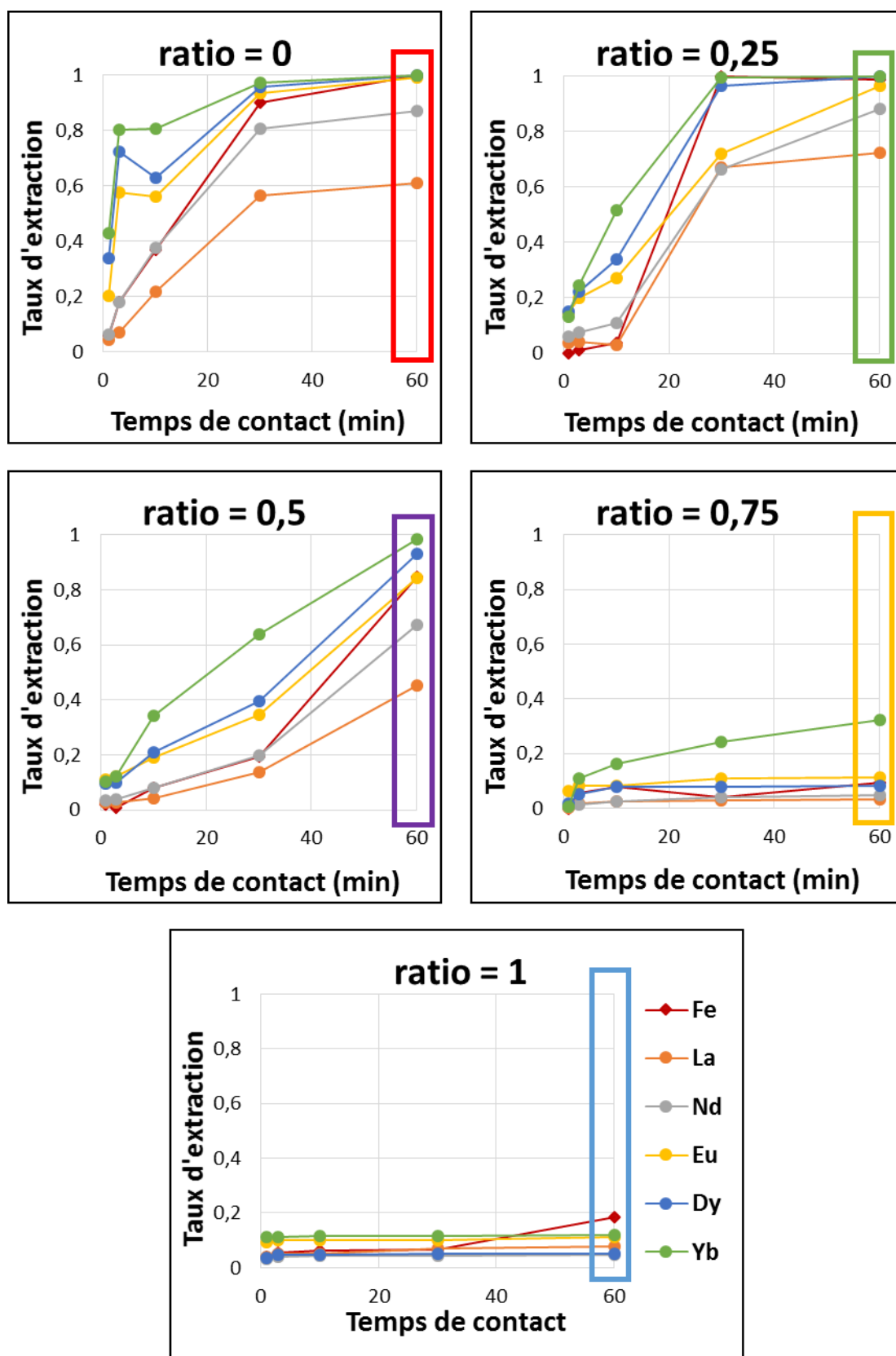


Figure 59 : Cinétiques d'extractions en fonction du ratio de DMDOHEMA obtenues en microfluidique, $[HNO_3]=3M$, $T=25^\circ C$, mesures ICP

2.7.4.2 Acidité

Les variations des taux d'extraction en fonction du ratio molaire d'extractant et de l'acidité de la phase aqueuse sont présentées Figure 60. L'extractant HDEHP utilisé seul extrait mieux à pH faible avec une sélectivité entre les lanthanides fonction de la masse atomique des éléments, un comportement déjà reporté dans la littérature.⁸⁹ L'extractant DMDOHEMA extrait mieux à forte acidité conformément aux résultats publiés.^{90,91}

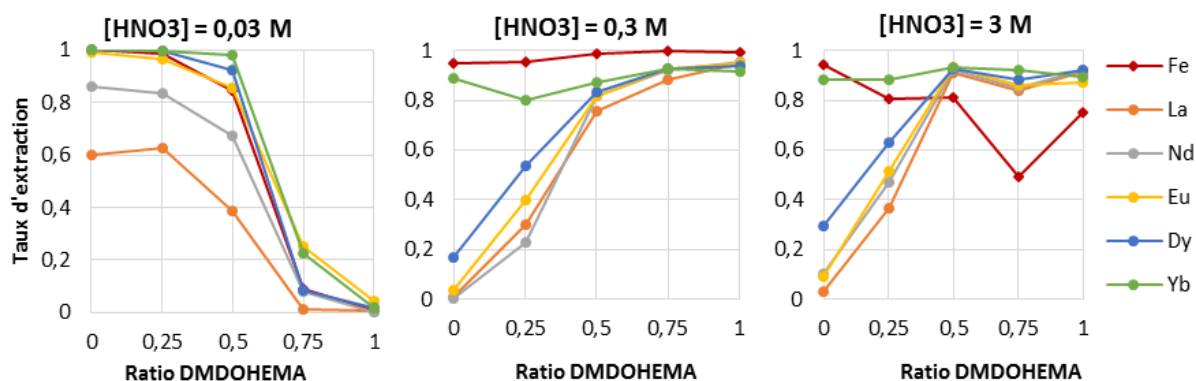


Figure 60: Variation de l'énergie libre de transfert en fonction de l'acidité et du ratio molaire de DMDOHEMA

2.7.4.3 Synergie

La synergie est définie quand l'extraction obtenue par l'association de deux molécules extractantes donne un résultat supérieur à la valeur attendue par l'extrapolation linéaire calculée à partir des valeurs d'extraction des deux molécules prises séparément. Le point de synergie est défini à l'écart maximum entre la courbe ΔG (Ratio molaire) et l'extrapolation linéaire des deux extractants purs (ligne pointillée, Figure 61A). Pour ce système d'extraction, une synergie est observée à une acidité de 3 M au ratio molaire d'extractant 0,5 et à une température de 25°C (Figure 61B). Une comparaison avec la littérature est proposée dans la partie 3.4.

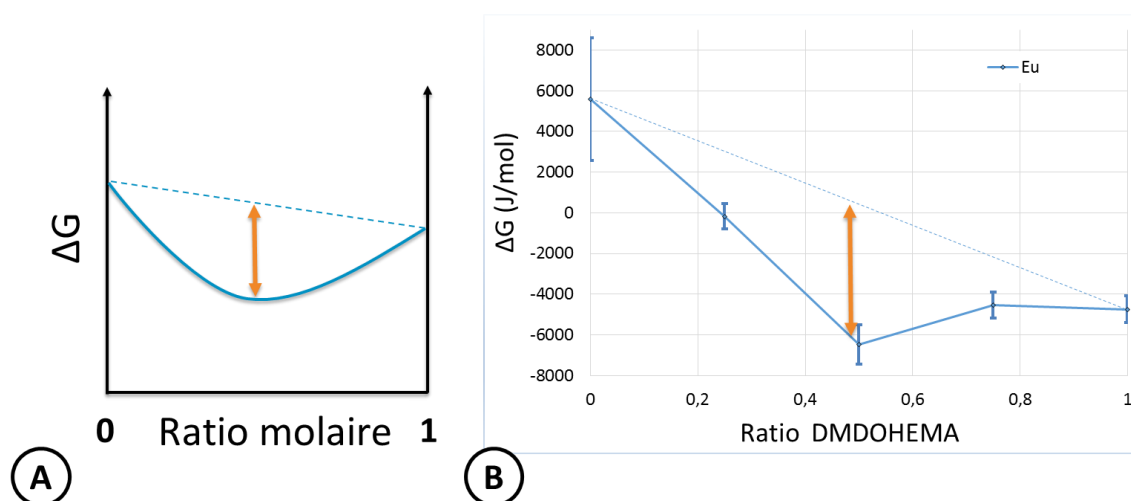


Figure 61: A, définition de la synergie ; B, Synergie du système d'extraction DMDOHEMA/HDEHP, $[HNO_3]=3M$, $T=25^\circ C$, mesures ICP

2.7.5 CONCLUSION

Comme dans la première étude, l'équilibre thermodynamique atteint en microfluidique et en batch est identique et démontre le bon dimensionnement du dispositif d'extraction. Dans ce chapitre les énergies de transfert ΔG sont calculées à partir des concentrations des phases aqueuses avant et après extraction mesurées par ICP. Dans le but d'intégrer cette mesure en ligne du dispositif d'extraction et de réduire l'erreur, une méthode basée sur l'analyse par fluorescence X des deux phases d'extraction a été développée. Cette méthode est présentée dans le chapitre 3 et testée à l'aide de ce système synergique.

2.8 CONCLUSION

Le développement d'un système microfluidique pour l'extraction liquide-liquide est un premier pas pour des études plus rapides des systèmes physico-chimiques. Trois générations ont été développées pour obtenir le dispositif final. La première modification en passant à un assemblage vissé a permis une meilleure intégration de la membrane et une étanchéité des connexions fluidiques face aux fluides utilisés. Ensuite la réduction de la profondeur des canaux a diminué le temps de diffusion éliminant la limitation de l'extraction par ce facteur diffusif. Enfin, l'ajout d'une contrepression en phase aqueuse a stabilisé l'interface évitant l'intrusion de la phase organique dans le canal aqueux. Ces améliorations facilitent l'utilisation et réduisent drastiquement les problèmes liés aux fuites de liquides. Ainsi, deux campagnes de mesures ont pu être menées avec le dispositif en étudiant l'extractant TODGA et la synergie entre le DMDOHEMA et le HDEHP. La comparaison entre les résultats en batch et en microfluidique démontre le bon fonctionnement du dispositif développé. La comparaison à un modèle numérique a permis d'étudier l'effet de la membrane et de la géométrie des canaux. Étonnement, la diffusion des ions dans le canal aqueux est une étape plus limitante que la diffusion dans la membrane. Dans ce cas la réduction de la profondeur des canaux est essentielle. Mais, pour tirer pleinement partie du dispositif, l'intégration de moyens d'analyses en ligne de la puce microfluidique est indispensable pour automatiser la mesure et obtenir un gain de temps.

Chapitre 3 : Mesure de l'énergie de transfert par XRF

3.1 INTRODUCTION

L'énergie de transfert d'une extraction liquide-liquide mesure la variation des potentiels chimiques des ions entre la phase aqueuse et organique lorsque l'équilibre est atteint et renseigne sur l'efficacité de l'extraction.

Ce chapitre présente les travaux réalisés pour l'intégration de la mesure d'énergie de transfert en ligne sur un dispositif microfluidique. Dans un premier temps le concept intégrant une spectroscopie par fluorescence de rayons X sur un dispositif microfluidique est présenté. Ensuite la méthode de traitement spectral développée est décrite et testée sur le système d'extraction DMDOHEMA/HDEHP à l'aide d'un spectromètre XRF commercial. Enfin les développements préliminaires du banc expérimental XRF-microsystème sont présentés.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Mme Béatrice Baus-Lagarde, Technicienne principale à l'ICSM.

3.2 ENERGIE DE TRANSFERT D'UNE EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

3.2.1 DEFINITION

Dans une extraction liquide-liquide, une phase aqueuse contenant des ions est mise en contact avec une phase organique contenant des molécules extractantes. Lors de la mise en contact, les potentiels chimiques des ions i en phase organique, μ_{aq_i} et en phase aqueuse, μ_{org_i} évoluent pour atteindre un équilibre.⁹² A l'équilibre, les potentiels chimiques des ions dans les deux phases deviennent égaux (Figure 62, équation (23)). La variation du potentiel chimique lors de cette extraction est l'énergie libre de transfert, notée ΔG (équation (24)). L'énergie de transfert est définie pour chacun des ions i en présence. Cette énergie de transfert est en fait la somme énergétique des mécanismes mis en œuvre pour extraire les ions comme par exemple l'énergie de formation des micelles ou encore l'énergie de transfert à l'interface.⁸⁶

$$\mu_{aq_i}^{eq} = \mu_{org_i}^{eq} \quad (23)$$

$$\Delta G_{transfert}^i = \mu_{org_i}^0 - \mu_{aq_i}^0 = -RT \ln \left(\frac{C_{org_i}}{C_{aq_i}} \right) \quad [J/mol]$$

Pour un ion i

$$R = 8,314 \text{ [J/mol/K]} \text{ constante des gaz parfaits} \quad (24)$$

T température [K]

$$R \cdot T = kT \cdot N_a = 2479 \text{ [J/mol]} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

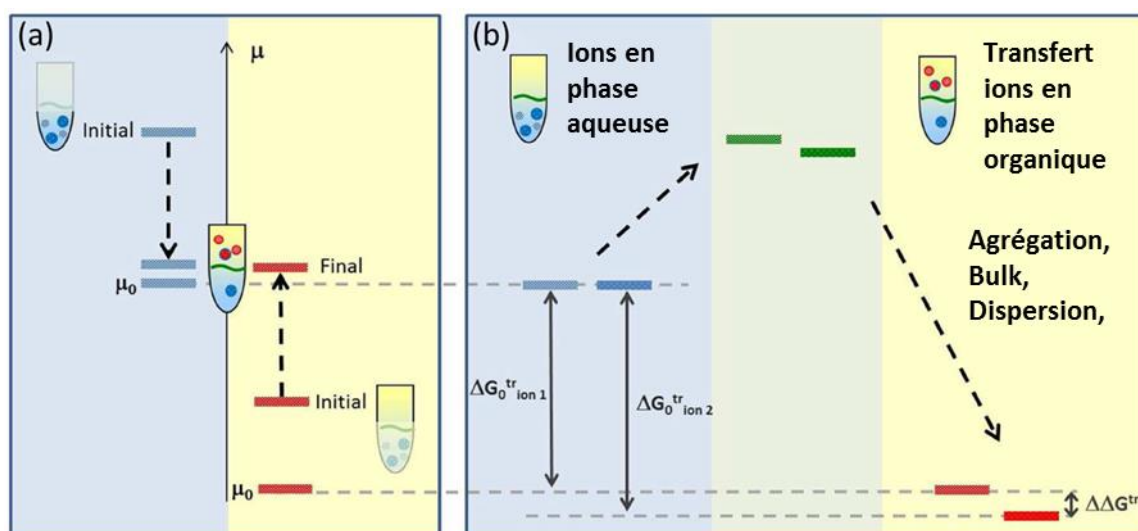


Figure 62: Représentation de l'évolution du potentiel chimique et de l'énergie de transfert lors d'une extraction liquide-liquide, adapté et extrait ²⁰

3.2.2 CONCEPT DE LA MESURE EN LIGNE

Le concept du dispositif développé est d'analyser quantitativement les ions présents dans les deux phases d'extractions par une spectroscopie de fluorescence des rayons X (Figure 63). Un tube à rayons X permettra d'exciter les couches électroniques des atomes dans les canaux microfluidiques tandis qu'un détecteur permettra d'observer les fluorescences résultantes. L'étude des spectres permettra alors de quantifier les ions en présence et de calculer l'énergie de transfert. Cette approche permet un gain de temps sur l'analyse d'un système d'extraction grâce à l'automatisation de l'extraction couplée à son analyse. La mesure des deux phases de l'extraction est aussi un point clef du concept.

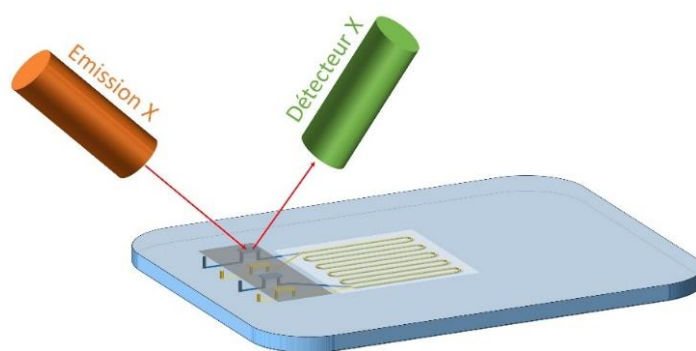


Figure 63: Schéma de concept de la mesure de l'énergie de transfert en ligne

En effet dans la littérature les études des systèmes d'extractions mesurent les énergies de transfert par la mesure de la concentration des ions en phase aqueuse avant et après extraction par titration ou ICP (Spectromètre, Inductively Coupled Plasma).^{93,94} La loi de conservation de masse est utilisée pour calculer l'énergie de transfert à partir de la seule quantification de la phase aqueuse (équation (25)). Mais lorsque l'extraction a bien fonctionné

les concentrations d'ions restantes en phase aqueuse tendent vers zéro tandis que les concentrations en phase organique sont maximales (équation (26)). Dans ce cas la mesure de la phase aqueuse tendra vers la limite de détection de l'appareil de mesure et sera donc entachée d'une erreur importante. La solution choisie dans notre cas est d'analyser aussi la phase organique. Les mesures XRF des deux phases prévues avec ce dispositif d'analyse présentent un grand intérêt pour gagner en temps mais aussi en précision sur la détermination des énergies de transfert.

$$C_{aq_0}^i = C_{aq}^i + C_{org}^i \quad (25)$$

$$\Delta G_{transfert}^i = -RT \ln \left(\frac{C_{aq_0}^i - C_{aq_{ex}}^i}{C_{aq_{ex}}^i} \right) \text{ [J/mol]} \quad (26)$$

Pour un ion i , avant extraction indice 0 et après extraction indice ex

Pour intégrer une mesure XRF en ligne avec un dispositif microfluidique, un tube à rayons X miniaturisé a été commandé. Mais en France l'utilisation d'un tube à rayons X est réglementée et nécessite des certifications avant sa mise en service. Les certifications n'ont malheureusement pu être finalisées qu'en Janvier 2018. Les parties suivantes portent sur le développement de la méthode d'analyse des spectres grâce aux mesures d'échantillons effectuées avec un spectromètre XRF commercial « ex situ ». Des tests préliminaires en vue de l'intégration future du dispositif XRF-microfluidique ont pu être menés.

3.3 MATERIEL ET METHODE

3.3.1 ANALYSE XRF

3.3.1.1 Principe

La spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) consiste à mesurer l'intensité du flux de photons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie suite à l'irradiation par une source de rayons X.^{95,96} L'émission d'un photon caractéristique se produit lorsqu'un électron d'une couche interne de l'atome est éjecté par un photon émis par la source de rayons X. Cela crée un trou dans la couche interne de l'atome qu'un électron d'une couche externe va venir combler pour restaurer l'état électronique nominal. L'énergie de l'électron de la couche externe étant plus grande que celui éjecté de la couche interne, le surplus d'énergie est dégagé sous forme d'un photon de fluorescence X caractéristique des niveaux d'énergie électroniques de l'atome en question (Figure 64, Annexe 2). Les intensités observées pour un atome donné sont, en première approximation, fonction de la quantité de cet élément présent dans l'échantillon. En réalité, avant d'atteindre un atome, le photon parcourt une distance dans l'échantillon et le signal est alors partiellement absorbé. De plus la fluorescence résultante d'un atome peut venir exciter un atome voisin avant de ressortir de l'échantillon, on parle de fluorescence secondaire. Ces deux effets sont nommés « effets de matrice ». La

matrice dans laquelle se trouvent les atomes joue donc un rôle dans l'intensité de la fluorescence mesurée par le détecteur. Dans notre cas, la matrice est le solvant aqueux ou organique. A concentration d'atome égale, l'intensité de la fluorescence observée sera différente en milieu aqueux et en milieu organique et nécessite une calibration différente.

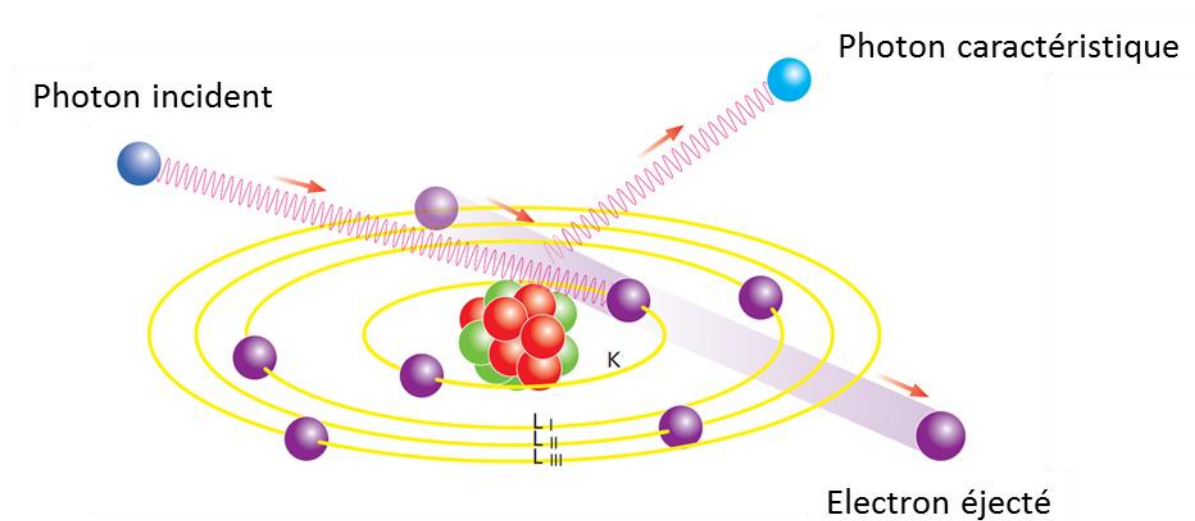


Figure 64: Schéma, effet de la radiation sur l'atome lors de la spectrométrie de fluorescence X

3.3.1.2 Spectromètre XRF

Le spectromètre XRF commercial utilisé est de modèle SPECTRO XEPOS (AMETEK). C'est un spectromètre XRF avec un détecteur à analyse dispersive en énergie (ED-XRF) qui utilise la perte d'énergie du photon X dans un matériau silicium pour déterminer le spectre par un traitement du signal adapté. En sortie du tube, les rayons X excitent des cibles secondaires qui réémettent un signal avec une énergie différente vers l'échantillon. Les cibles secondaires permettent de réduire le bruit de fond comparé au signal sortant du tube et améliore la détection des fluorescences. Les échantillons liquides sont placés dans des coupelles de diamètre 6 mm dont la base est constituée d'un film de prolène™ de 4 µm d'épaisseur. Le prolène™ est un matériau à haute transmission des rayons X commercialisé par la société Ethicon Inc. Le spectromètre XRF permet d'analyser une série de onze coupelles grâce à un carrousel rotatif qui positionne les échantillons au-dessus de la partie optique inversée. L'optique inversée permet l'analyse des liquides car la zone illuminée par les rayons X est alors plane. Dans cet instrument il est possible de placer des coupelles d'analyse de diamètres 25 mm pour illuminer une surface plus grande et ainsi récupérer un signal de fluorescence plus important, ce qui est utile dans le cas d'échantillons fortement dilués. Dans l'optique de préparer l'intégration d'une mesure sur un dispositif microfluidique, notre choix s'est porté sur les coupelles de diamètre 6 mm plus proche des dimensions d'un dispositif microfluidique.

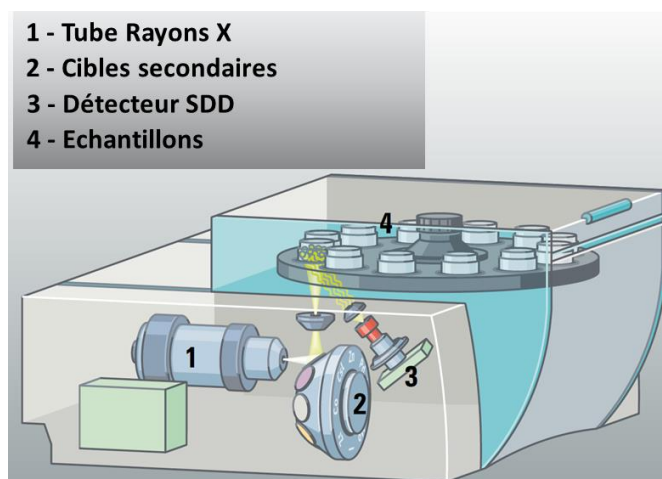


Figure 65: Schéma du spectromètre XEPOS

3.3.2 TRAITEMENT SPECTRAL

3.3.2.1 Présentation

Les systèmes modèles utilisés pour les études d'extractions présentés dans cette thèse sont composés d'un mélange de six lanthanides : le La, Nd, Eu, Dy, Yb et Fe à la concentration de 10 mM. En présence d'un faisceau de rayons X, ces éléments émettent une fluorescence à des énergies comprise entre 4 et 10 keV. Le système de détection du spectromètre présente une dispersion en énergie qui ne permet pas d'observer l'énergie discrète émise par les ions mais un signal de la forme d'une gaussienne centrée sur les énergies discrètes de fluorescence. Les deux raies d'émissions les plus intenses de chacun des éléments étudiés sont représentées dans la Figure 66 avec la largeur typiquement observée dans les spectres issus du spectromètre XRF utilisé. Les pics de fluorescence des différents éléments se superposent sur l'ensemble du domaine énergétique. Un logiciel livré avec la machine permet d'analyser quantitativement les spectres et intègre des fonctionnalités pour corriger certains effets comme les effets de matrice, dus aux excitations de fluorescences inter-éléments, qui induisent des non linéarités entre les concentrations et les intensités observées.⁹⁵ Le programme prend alors en compte les matériaux et la géométrie de l'instrument pour calculer les concentrations à partir des spectres et des étalons. L'objectif était de développer notre propre outil de traitement spectral pour le banc expérimental XRF car le logiciel du spectromètre ne pouvait pas être adapté à notre banc de mesure. Le logiciel gratuit PyMca pourrait être utilisé sur le banc mais il implique de connaître la géométrie et les matériaux traversés par le faisceau ce qui n'est pas encore le cas sur la machine XRF utilisée.⁹⁷ Une recherche bibliographique a permis de trouver des articles traitant de l'analyse quantitative des lanthanides par XRF avec une méthode de régression PLS (Partial Least Square).⁹⁸⁻¹⁰¹ C'est cette approche qui a été implémentée car elle est applicable à notre banc expérimental.

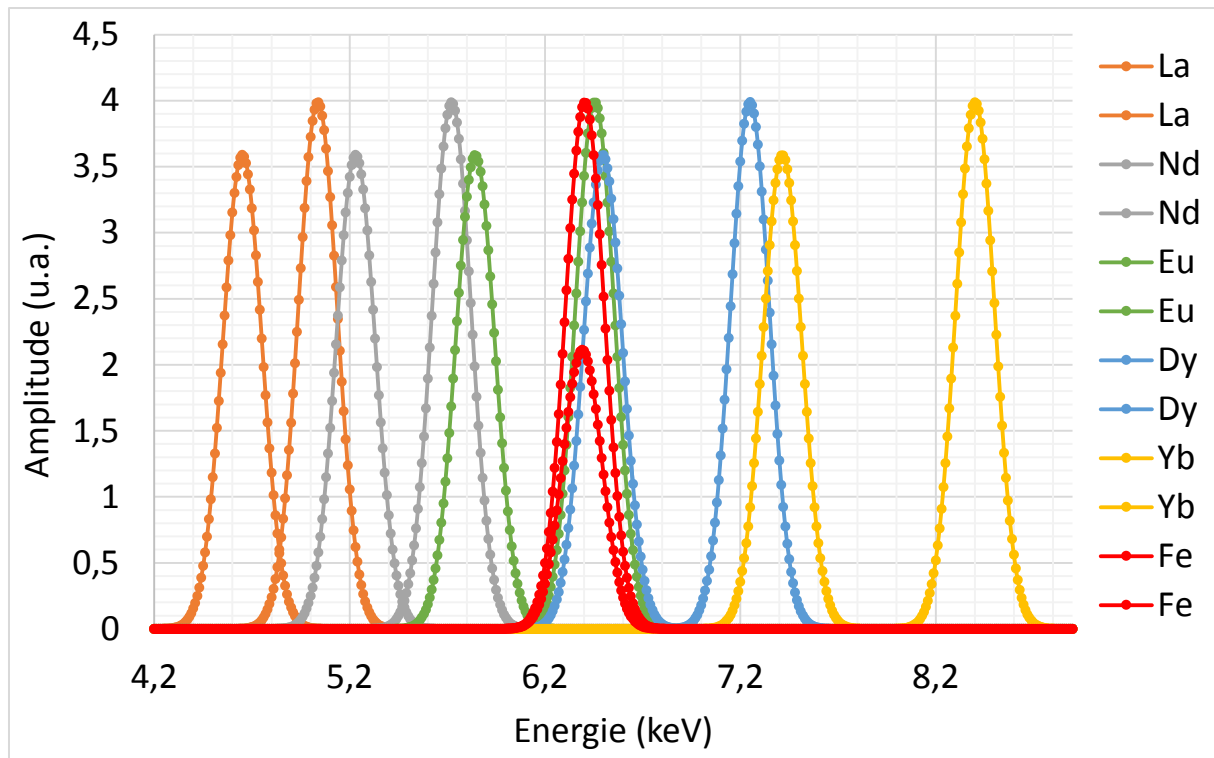


Figure 66: Illustration des superpositions des émissions de fluorescences les plus intenses pour les différents ions mesurés

3.3.2.2 La régression PLS

3.3.2.2.1 Principe

Dans le domaine de la chimiométrie, la régression PLS est utilisée pour extraire les informations souhaitées, comme les concentrations, des résultats physiques observés par exemple les spectres infrarouges ou XRF. L'algorithme de la PLS s'appuie sur une série de prédicteurs stockés dans une matrice X dont le but va être de prédire les variables qu'on cherche à expliquer qui sont stockées dans une matrice Y pour un même nombre d'observations.^{102,103} La régression PLS cherche une matrice de régression B qui explique au mieux la relation entre X et Y. Pour cela la PLS va rechercher une série d'éléments, appelés variables latentes, qui accomplissent simultanément une décomposition de X et Y en maximisant la corrélation entre les deux matrices. Le résultat de la régression est stocké dans la matrice B.

Dans notre cas les prédicteurs vont être une série de solutions étalons à des concentrations connues réparties uniformément sur la gamme de concentrations que l'on souhaite mesurer. Les variables à calculer sont les concentrations des six ions et les observations correspondent aux intensités des spectres pour chaque canal d'énergie. Au final l'algorithme fournit une matrice de régression B permettant le calcul direct des concentrations C par multiplication avec les intensités par canaux d'énergies de chaque spectre X (équation (27)).

$$[C] = [X] * [B] \quad (27)$$

Les publications de *Kirsanov et al.* décrivent l'utilisation de l'algorithme PLS pour mesurer les concentrations des lanthanides par XRF. Le premier article décrit l'algorithme développé pour définir les concentrations des différents ions dans les étalons de calibration.⁹⁹ Le second article présente la mesure des étalons par XRF et l'utilisation de l'algorithme PLS.⁹⁸

3.3.2.2.2 Préparation des étalons

Les étalons préparés sont adaptés aux extractions liquide-liquide étudiées au laboratoire par microfluidique. Le système est composé d'une phase aqueuse en milieu nitrique contenant le La, Nd, Eu, Dy, Yb et Fe à une concentration de 10 mM et d'une phase organique contenant l'extractant dilué dans l'Isane IP175.

3.3.2.2.3 Aqueux

Le programme fourni par Kirsanov et al. a été utilisé pour définir 42 étalons aux concentrations variables des six éléments sur une gamme allant de 0,2 mM à 12,5 mM (Annexe 3). La limite basse de la gamme est choisie à la limite de quantification estimée par le rapport signal sur bruit du pic de lanthane. La limite haute est définie au-dessus de la concentration maximale des ions.

Des phases mères à 75 mM de chacun des éléments ont été préparées par dilutions de nitrates de lanthanides et de fer dans de l'acide nitrique 3 M. Ensuite les 42 étalons ont été préparés par dilutions avec des micropipettes. Une propagation des incertitudes sur la formule de dilution (équations (28) et (29)) en prenant en compte les certificats d'étalonnages des micropipettes a permis d'étudier l'incertitude complète u_c obtenue pour la concentration la plus basse de 0,2 mM (équation (30)).¹⁰⁴

$$C_i = \frac{C_m V_p}{V_{tot}} \quad (28)$$

C_m : concentration mère, V_p : volume prélevé

$$u_c(C_i) = \sqrt{C_i^2 \left(\frac{u^2(V_p)}{V_p^2} + \frac{u^2(V_{tot})}{V_{tot}^2} \right)} \quad (29)$$

$$C_{0,2 \text{ mM}} = 0.20 \pm 0.01 \text{ mM} \quad (30)$$

3.3.2.2.4 Organique

Les concentrations des étalons organiques sont présentées en Annexe 4. Les solutions mères de chacun des éléments ont été préparées par extraction liquide-liquide dont les paramètres sont récapitulés dans le Tableau 5. Les phases aqueuses ont été préparées par dilution des nitrates de lanthanides et fer pesés. L'hydratation des nitrates a été préalablement déterminée par une mesure ICP. Les phases organiques ont été préparées par pesées de l'HDEPH diluée dans de l'Isane IP175. Les phases ont été mises en contact pendant une heure à 25°C dans des tubes placés horizontalement et agités de façon planétaire. Ensuite les phases ont été séparées par centrifugation à 15025 G pendant 10 minutes. Puis les phases ont été

prélevées et les valeurs des concentrations extraites ont été mesurées par ICP. Enfin les dilutions des phases mères ont été effectuées avec des micropipettes.

Tableau 5: Récapitulatif des conditions d'extractions liquide-liquide pour la préparation de solutions mères organiques

Elément	Phase aqueuse	Concentration	Phase organique	Extractant	Concentrations extraites
La	Eau MilliQ	250 mM	Isane IP175	HDEHP 1 M	72,0 mM
Nd	Eau MilliQ	250 mM	Isane IP175	HDEHP 1 M	97,8 mM
Eu	Eau MilliQ	100 mM	Isane IP175	HDEHP 1,5 M	86,4 mM
Dy	Eau MilliQ	100 mM	Isane IP175	HDEHP 1,5 M	93,9 mM
Yb	Eau MilliQ	100 mM	Isane IP175	HDEHP 1,5 M	98,5 mM
Fe	HNO ₃ 2%	250 mM	Isane IP175	HDEHP 1 M	215,1 mM

3.3.2.3 Mesures XRF

Les 84 étalons préparés ont été mesurés avec le spectromètre XRF SPECTRO. Pour cela un volume de 100 µL de chacun des étalons a été placé dans des micro-coupelles d'analyse pour une durée de 40 minutes. La puissance du faisceau principal est de 40 kV pour une intensité de 0,160 mA. La cible secondaire de Zirconium a été sélectionnée car l'énergie résultante entre 15 et 17 keV permet de visualiser les fluorescences de l'ensemble lanthanides et du fer : entre 4 keV et 10 keV (Figure 67).

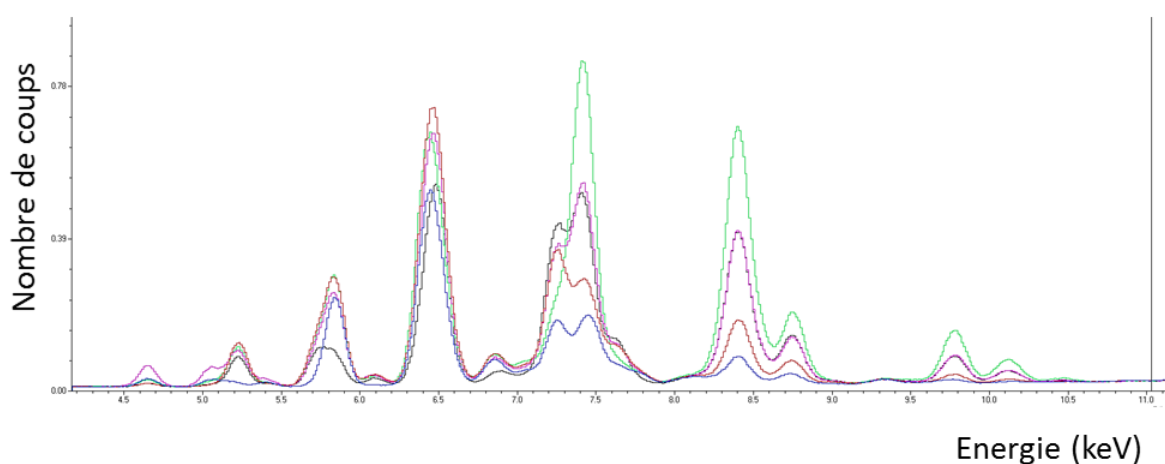


Figure 67: Spectres de fluorescence de cinq étalons en phase aqueuse

3.3.2.4 Test de l'algorithme PLS

Les matrices de régression sont calculées à partir des 32 étalons. Les matrices obtenues sont alors testées avec les 10 étalons restant pour calculer le RMSEP (Root Mean Square of Error Prediction) qui renseigne sur l'erreur de la mesure en comparant les concentrations mesurées par la PLS à celles préparées (équation (31)). Les sous-parties suivantes présentent les résultats obtenus pour les deux gammes d'étalons préparées.

$$RMSEP = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(c_i^{PLS} - c_i^{\text{étalon prep}})^2}{n}} \quad (31)$$

n : nombre d'étalons de test

3.3.2.4.1 Aqueux

Dans l'idéal les concentrations calculées avec la matrice de régression doivent être égales aux concentrations des étalons préparés. Le graphique de la concentration mesurée en fonction de la concentration de l'étalon préparé doit donc présenter des points alignés sur une droite de pente unitaire passant par l'origine (Figure 68).

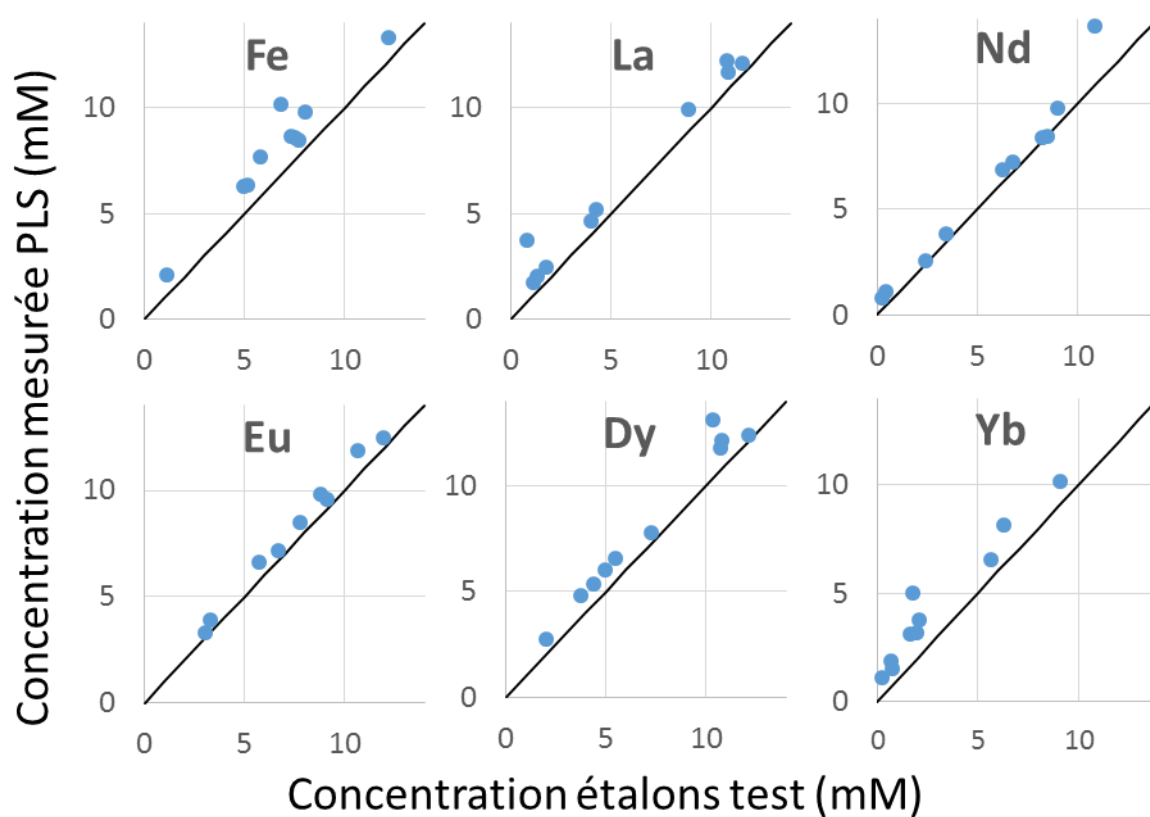


Figure 68: Test de la matrice de régression en milieu aqueux

Tableau 6: RMSEP pour la matrice aqueuse

Calculs RMSEP (mM)					
Fe	La	Nd	Eu	Dy	Yb
1,63	1,25	1,01	1,07	1,26	1,59

3.3.2.4.2 Organique

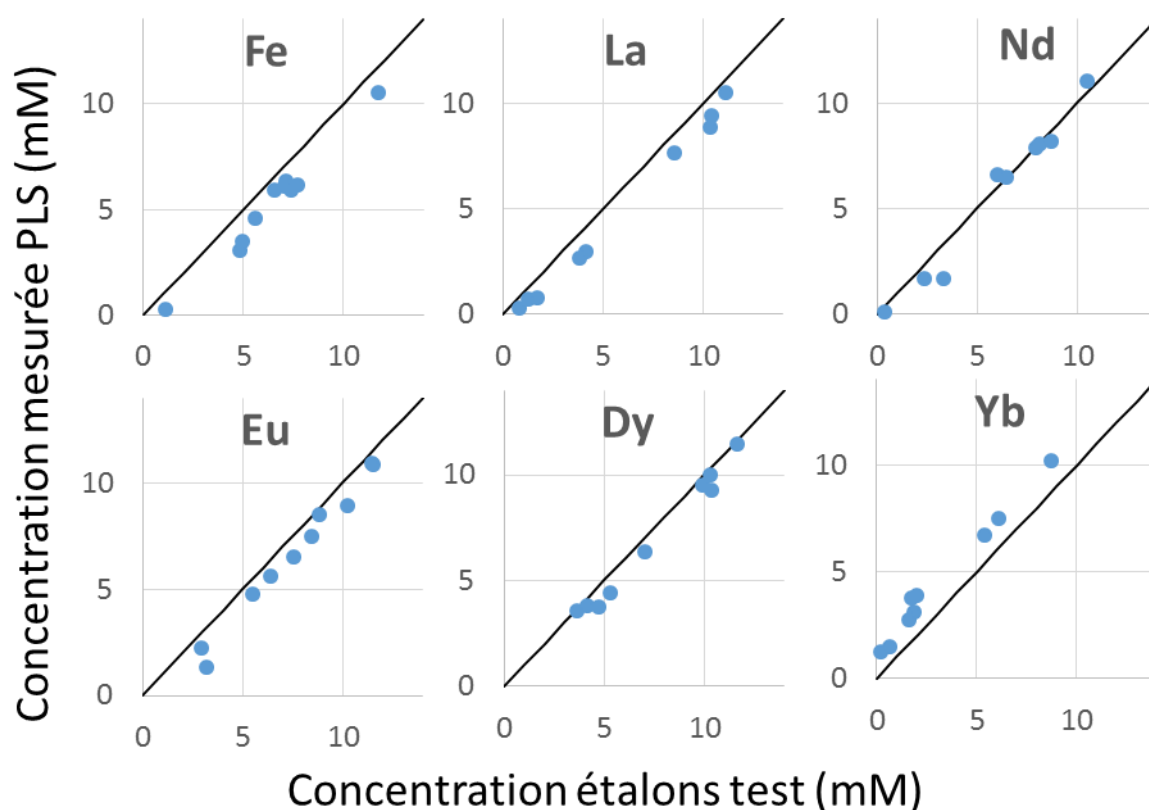


Figure 69: Test de la matrice de régression en milieu organique

Tableau 7: RMSEP pour la matrice organique

Calculs RMSEP (mM)					
Fe	La	Nd	Eu	Dy	Yb
1,22	1,24	0,71	0,97	0,99	1,38

3.3.2.4.3 Conclusion

Les étalons de test ont permis de mettre en évidence une erreur variant de 0,7 mM à 1,6 mM représentant de 7 à 16 % d'erreur pour une concentration de 10 mM. L'incertitude sur les volumes pipetés est faible et ne permet pas d'expliquer cette erreur. En revanche, la régression PLS ne prend pas en compte les possibles effets de matrices où la fluorescence d'un atome vient exciter son voisin qui fluoresce à son tour. Une correction de type « paramètres fondamentaux » améliorerait le résultat.⁹⁵ Cette correction pourrait être ajoutée au programme existant. Une autre solution consisterait à utiliser le logiciel PyMCA dans le cadre du développement du banc expérimental XRF où la configuration du tube sera alors connue. PyMCA utilise la géométrie et les matériaux du banc expérimental pour déterminer les concentrations des éléments, sans étalonnage, à partir du spectre de fluorescence.

3.3.3 CALCUL DE L'ÉNERGIE DE TRANSFERT

Dans le cadre de la thèse, une nouvelle méthode a été inventée pour calculer les énergies de transfert à partir des concentrations dans les deux phases d'extractions et des erreurs associées. La probabilité de mesure peut être représentée par une gaussienne bidimensionnelle fonction des concentrations et des écarts types correspondant (équation (32)). Cette gaussienne peut être tracée dans un espace tridimensionnel en fonction de la concentration dans l'eau et dans l'huile (Figure 70).

$$p(C_{aq}, C_{org}) = \frac{1}{2\pi \sigma_{aq} \sigma_{org}} e^{-\frac{1}{2} \left[\left(\frac{C_{aq} - C_{aq}^{mesure}}{\sigma_{aq}} \right)^2 + \left(\frac{C_{org} - C_{org}^{mesure}}{\sigma_{org}} \right)^2 \right]} \quad (32)$$

σ_{aq} : Ecart type sur les concentrations aqueuses

σ_{org} : Ecart type sur les concentrations organiques

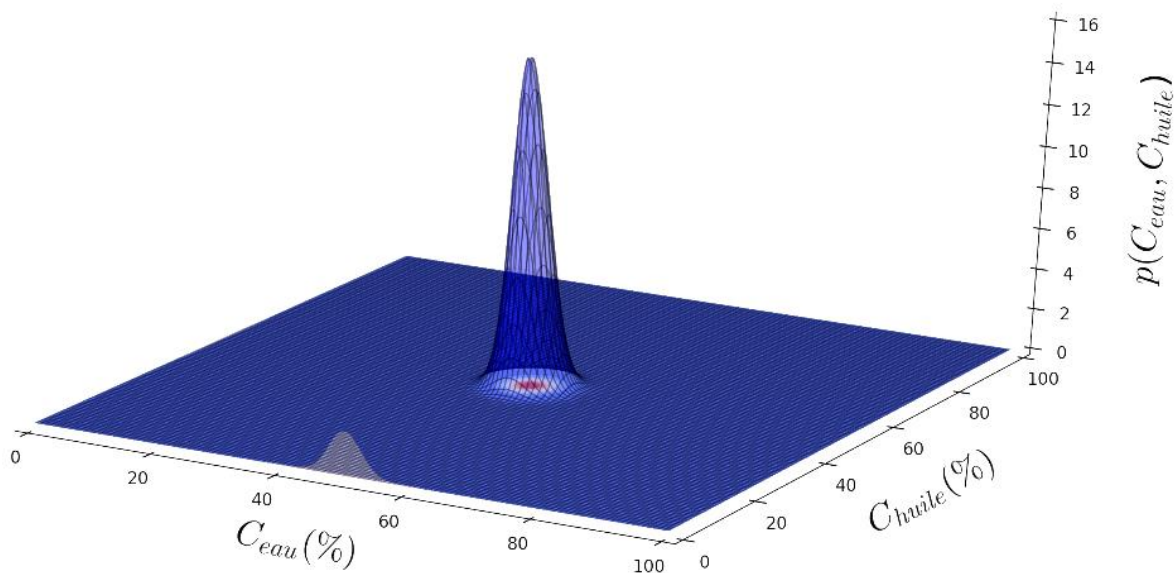


Figure 70: Représentation 3D de la probabilité des concentrations aqueuses et organiques

Au cours d'une extraction liquide-liquide la concentration totale reste constante. Dans le domaine tridimensionnel défini, cette propriété est traduite par un plan que la gaussienne 2D devrait couper en son centre (Figure 71). En réalité, la mesure présente une certaine incertitude et le point (C_{aq}, C_{org}) n'appartiendra généralement pas exactement à ce plan. Dans ce cas l'énergie de transfert la plus probable se situera à l'intersection entre le plan et la gaussienne 2D.

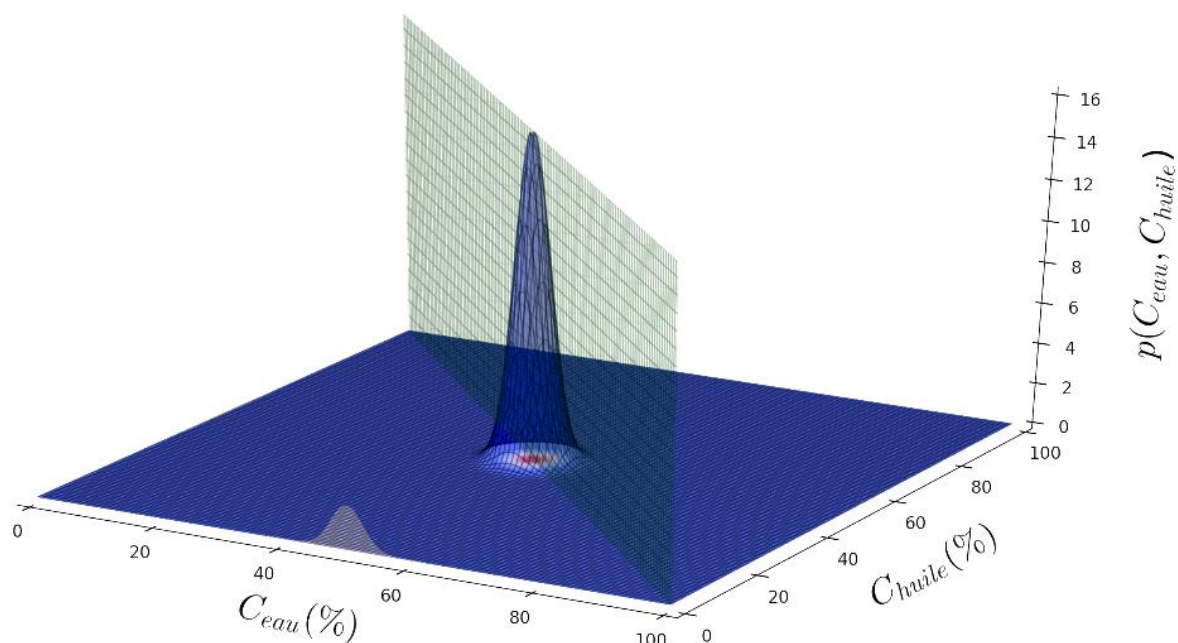


Figure 71: Représentation 3D de la probabilité avec le plan de conservation de masse

Pour déterminer l'énergie de transfert la plus probable, la courbe d'intersection entre le plan et la gaussienne 2D est calculée. Le maximum de probabilité correspond au ΔG le plus probable. L'erreur est définie par la largeur à mi-hauteur. Dans la Figure 72, la courbe d'intersection obtenue avec $(C_{aq}, C_{org}) = (50\%, 50\%)$ est tracée. Mais en réalité, ce cas est peu probable avec des écarts comme par exemple $(C_{aq}, C_{org}) = (55\%, 50\%)$.

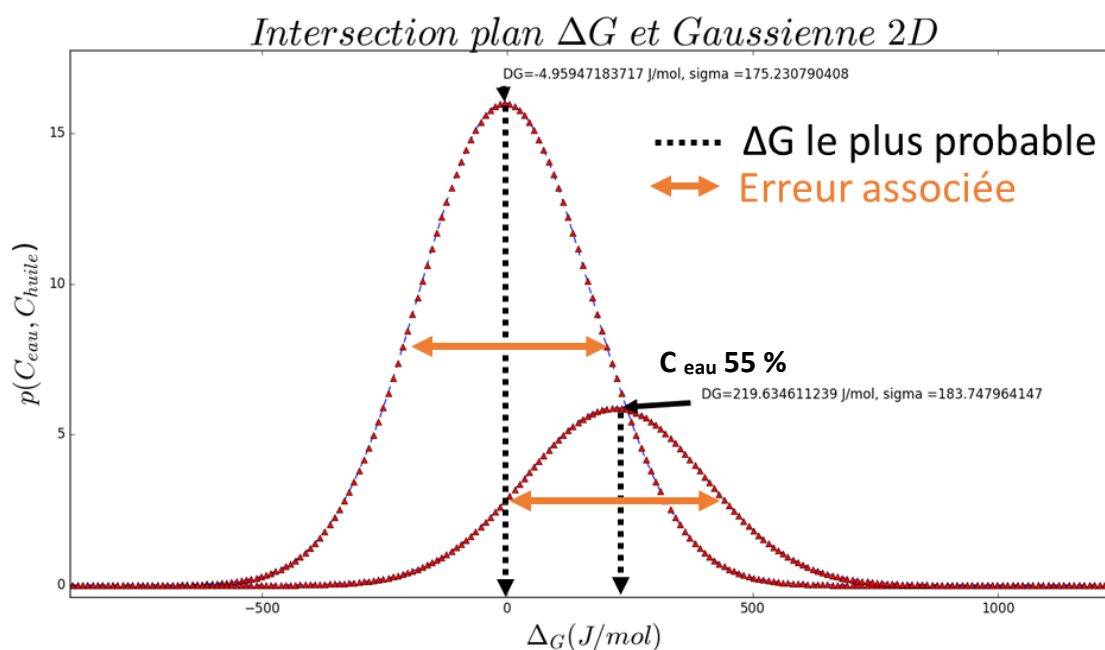


Figure 72 : Energie libre la plus probable dans le cas idéal puis avec une concentration dans l'eau supérieur 55%.

Cette méthode utilise les concentrations des ions dans les deux phases et la loi de conservation de matière pour déterminer les énergies de transfert les plus probables associées à leurs incertitudes.

3.3.4 PROGRAMME D'ANALYSE DES SPECTRES

Pour traiter les spectres un programme a été développé pour déterminer les énergies de transfert. L'environnement de développement ANACONDA2 - Spyder (Scientific Python Development EnviRonment) sous Python version 2.7 a été utilisé.

Un schéma du programme est proposé Figure 73. Le programme est composé de trois grandes étapes. La première étape est de calculer les matrices de régressions PLS à partir des 32 étalons. La bibliothèque PLS version 1.0.3 développée par Avinash Kak selon l'algorithme de Abdi est utilisée.^{102,105} La seconde étape utilise la matrice de régression calculée et dix étalons de test pour mesurer l'erreur RMSEP. Enfin les énergies de transfert les plus probables sont déterminées à partir des spectres échantillons.

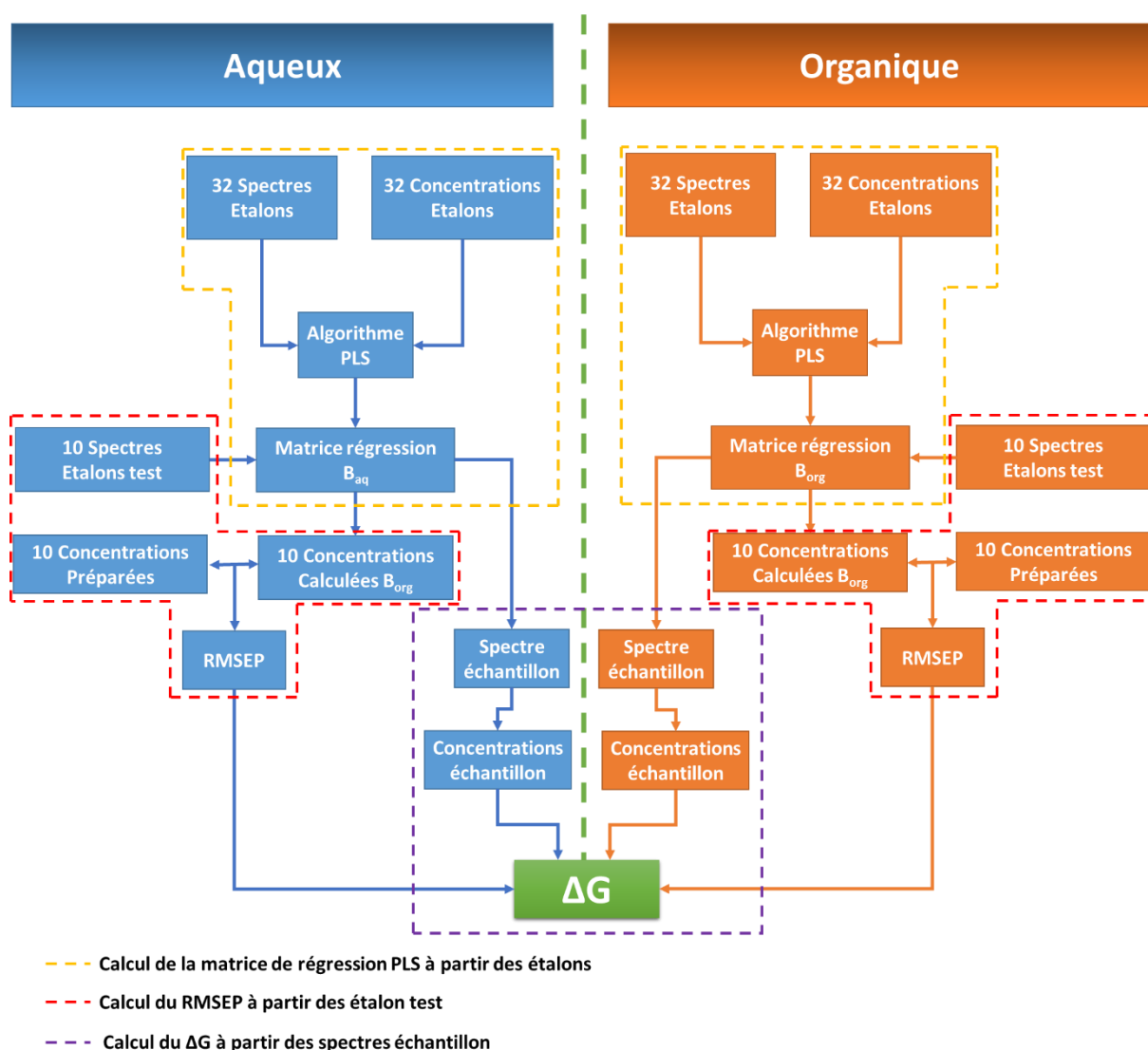


Figure 73: Schéma des différentes étapes du programme de traitement spectral sous Python

3.4 APPLICATION A L'ETUDE D'UN SYSTEME SYNERGIQUE

3.4.1 INTRODUCTION

Pour tester la méthode développée, le système d'extraction synergique DMDOHEMA/HDEHP étudié avec la puce microfluidique dans le chapitre 2 ont été utilisés. Les spectres XRF des phases issues du dispositif microfluidique ont été mesurés et les énergies libres ont été calculées selon la méthode décrite partie 3.3.

3.4.2 METHODOLOGIE

Les spectres XRF des phases d'extractions ont été mesurés par XRF selon les paramètres décrits partie 3.3.2.3. Pour chacun des points mesurés, les gaussiennes bidimensionnelles représentant l'évolution de la probabilité en fonction des concentrations dans les deux milieux sont tracées (Figure 74). La conservation de matière est représentée par la ligne rouge sur chacun des graphiques. L'intersection entre la gaussienne et le plan de conservation de matière permet de déterminer l'énergie de transfert la plus probable (Figure 75).

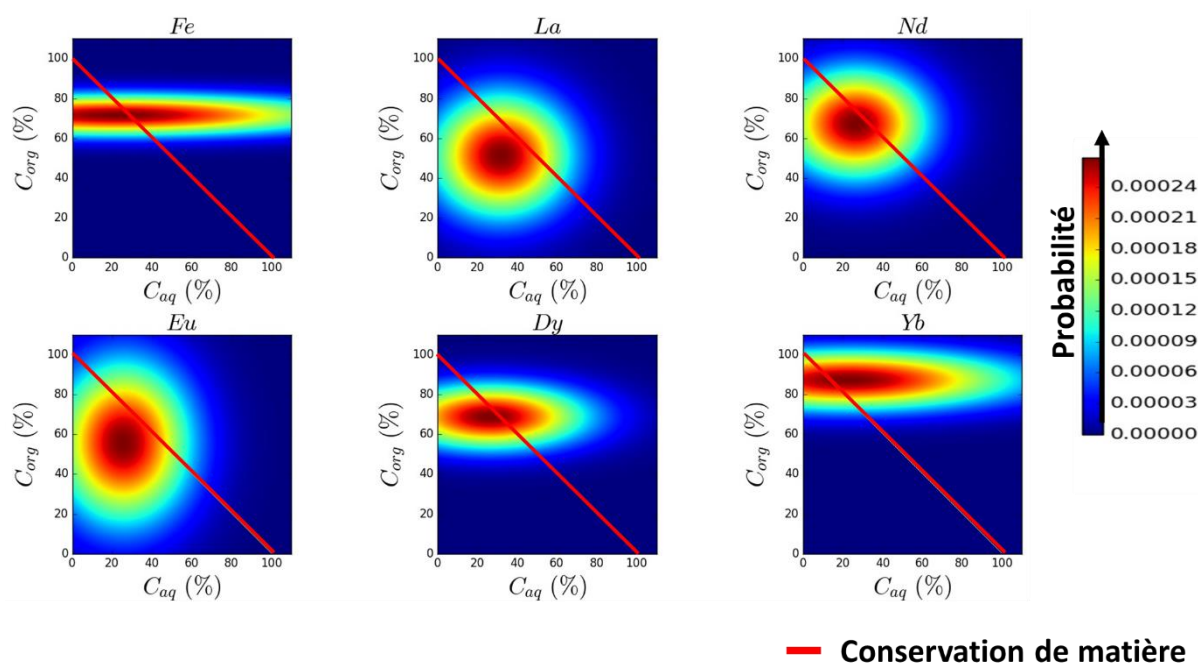


Figure 74: Concentrations aqueuses et organiques mesurées associées à la probabilité de mesure définie par la gaussienne bidimensionnelle, point extraction microfluidique 60 minutes, 50% DMDOHEMA/HDEHP, HNO_3 3M

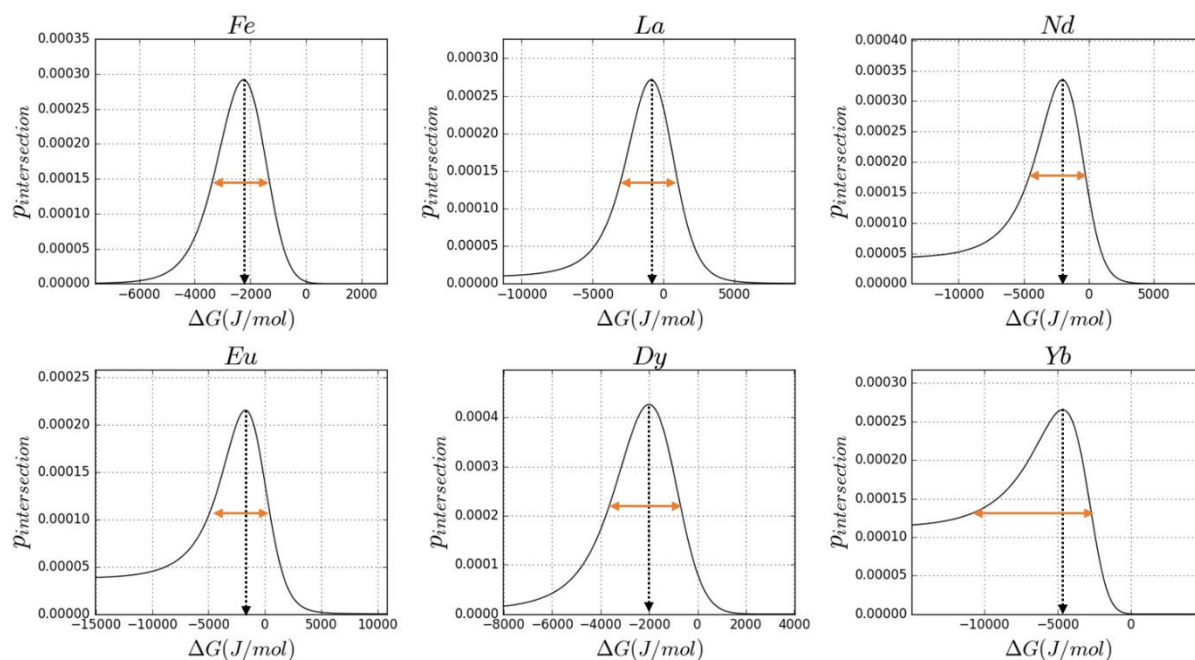


Figure 75: Courbe d'intersection en le plan de conservation de matière et la gaussienne bidimensionnelle, mesure du ΔG à la probabilité maximale et erreur associée définie par la largeur à mi-hauteur (flèche orange), point extraction microfluidique 60 minutes, 50% DMDOHEMA/HDEHP, HNO_3 3M

L'énergie de transfert est déterminée à la probabilité maximale de la courbe d'intersection entre la gaussienne et le plan de conservation de matière (Figure 75, flèche noir). L'erreur sur l'énergie de transfert est alors définie par la largeur à mi-hauteur (Figure 75, flèche orange).

3.4.3 RESULTATS

Les résultats obtenus avec la méthode développée sont comparés à ceux obtenus par la mesure ICP dans la Figure 76. Les barres d'erreur pour les mesures ICP correspondent à l'incertitude calculée à partir de l'équation (33). L'erreur sur les concentrations en ICP est estimée avec les écarts-types des concentrations des étalons. Une erreur fixe de 1 % et une erreur proportionnelle de 3 % sur la concentration ont été observées. Dans les deux cas, l'extraction augmente lorsque le ratio d'extractant augmente mais quantitativement les résultats sont difficilement comparables. Les écarts entre XRF et ICP peuvent provenir d'un problème lors des dilutions des échantillons en ICP. Les volumes disponibles n'ont pas permis de faire plusieurs dilutions par échantillon ce qui aurait pu mettre en évidence une erreur de manipulation.

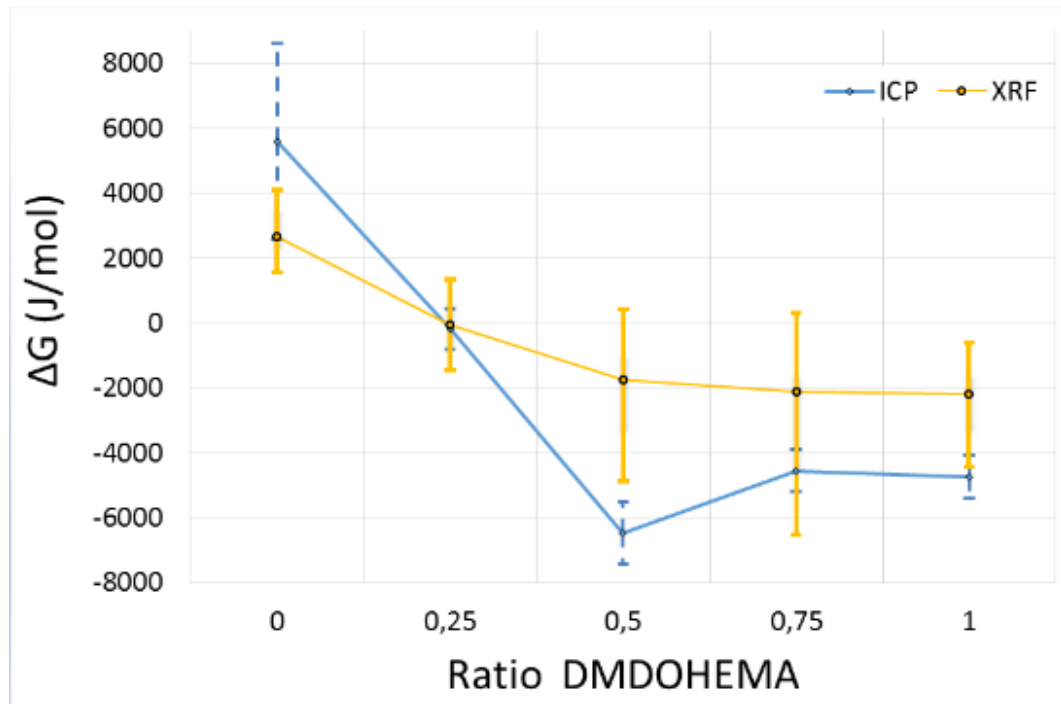


Figure 76 : comparaison des ΔG obtenus par ICP à la méthode développée XRF, DMDOHEMA/HDHP $[\text{HNO}_3]$ 3M, 25°C

$$u_c^2(\Delta G)_{ICP} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial C_{aq_0}} \right)^2 u^2(C_{aq_0}) + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial C_{aq}} \right)^2 u^2(C_{aq}) \quad (33)$$

$$u_c^2(\Delta G)_{ICP} = (RT)^2 \left[\left(\frac{1}{C_{aq_0} - C_{aq}} \right)^2 u^2(C_{aq_0}) + \left(\frac{C_{aq_0}}{C_{aq}(C_{aq_0} - C_{aq})} \right)^2 u^2(C_{aq}) \right] \quad (34)$$

Deux études du système DMDOHEMA/HDEHP décrites dans la littérature portent sur l'extraction de l'euprémium mais avec des paramètres expérimentaux différents (Tableau 8). Le résultat obtenu par la méthode XRF développée est comparé à ces deux études (Figure 77).

Tableau 8: Paramètres expérimentaux de l'étude comparative

Paramètres expérimentaux			
Etude	Microfluidique	J.MULLER ⁹¹	J.REY ^{85,86}
[HNO₃] (M)	3	1	1
Eléments	5 Lanthanides + Fe	Eu avec ajout de Lithium	Eu
[Eléments] (M)	0,01	10 ⁻¹²	0,05
Extractants	DMDOHEMA HDEHP	DMDOHEMA HDEHP	DMDOHEMA HDEHP
[Extractant]_{tot} (M)	0,9	0,6	0,6

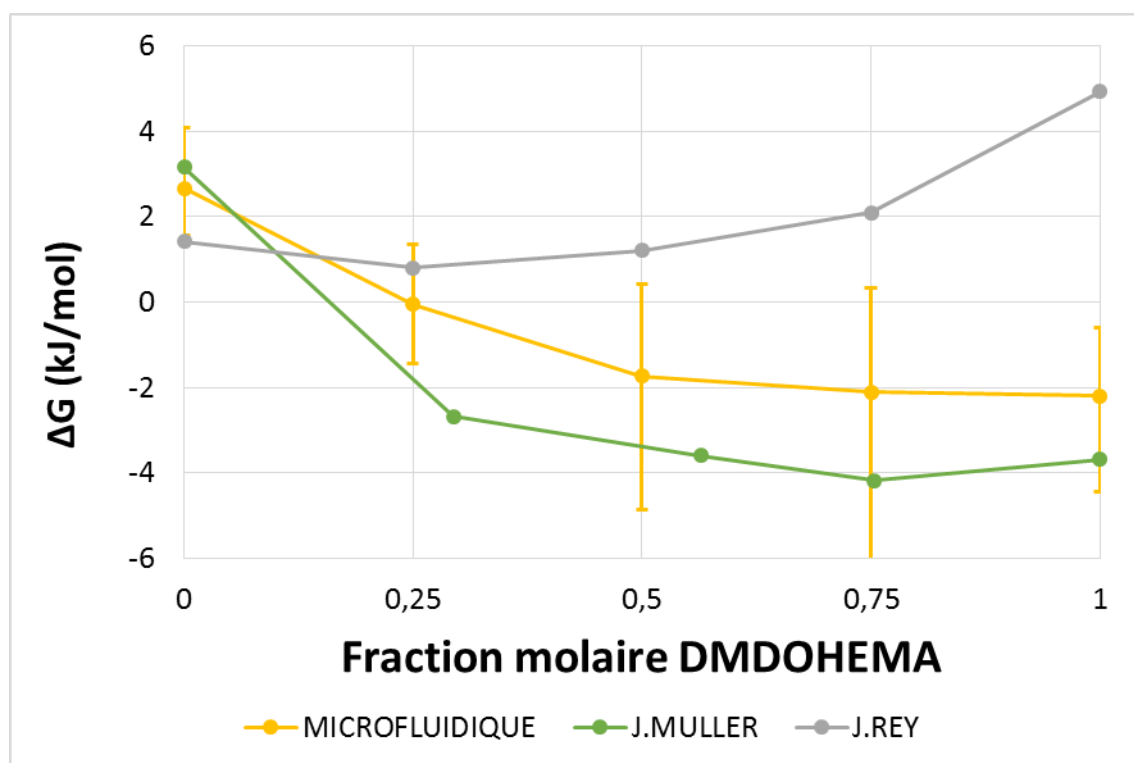


Figure 77: Comparaison du système d'extraction DMDOHEMA/HDHEP [HNO₃] 3M, XRF, aux données de la littérature, J.MULLER⁹¹, J.REY^{85,86}

Dans l'étude du Dr J. Muller, l'euporium est davantage extrait que dans nos mesures. Cette différence peut provenir de l'ajout de lithium dans la phase aqueuse qui modifie le potentiel chimique sans modifier l'acidité de la phase aqueuse augmentant alors la performance de l'extraction. Dans le cas d'étude du Dr. J. Rey, l'extraction est moins performante mais l'euporium est cinq fois plus concentré que dans notre étude. L'énergie de transfert mesure l'équilibre énergétique entre les deux phases d'extraction et ne quantifie pas les concentrations extraites. La concentration initiale des ions en phase aqueuse peut dépasser la capacité de l'extractant et la quantité d'ions en phase aqueuse devient supérieure à celle en phase organique. L'énergie de transfert résultante augmente. L'évolution de l'énergie de transfert déterminée par la méthode XRF est cohérente avec la physico-chimie. Mais les barres d'erreurs semblent être surestimées car elles dépassent l'amplitude de la variation. L'estimation de l'erreur par le RMSEP semble donc pessimiste et une autre estimation pourrait être considérée à l'avenir. De plus l'algorithme PLS pourrait être optimisé avec un algorithme gérant les variables latentes.

3.5 DEVELOPPEMENT DU DISPOSITIF DE MESURE EN LIGNE

3.5.1 SPECTROSCOPIE XRF

Dans le cadre de la certification du tube à rayons X un support du tube et du détecteur a été développé par le Dr. J. Theisen (Figure 78). Ce support est conçu pour placer la carte microfluidique sous le tube et le détecteur afin de mesurer des spectres XRF. Des dispositifs d'analyse XRF en microfluidique existent déjà avec des caractéristiques adaptées aux systèmes étudiés.^{56,106} Les matériaux utilisés ne doivent pas interférer avec les fluorescences de l'échantillon tout en résistant chimiquement aux fluides analysés. La géométrie de la zone d'analyse doit être ajustée en fonction des concentrations à analyser et des caractéristiques du tube et du détecteur à rayons X.

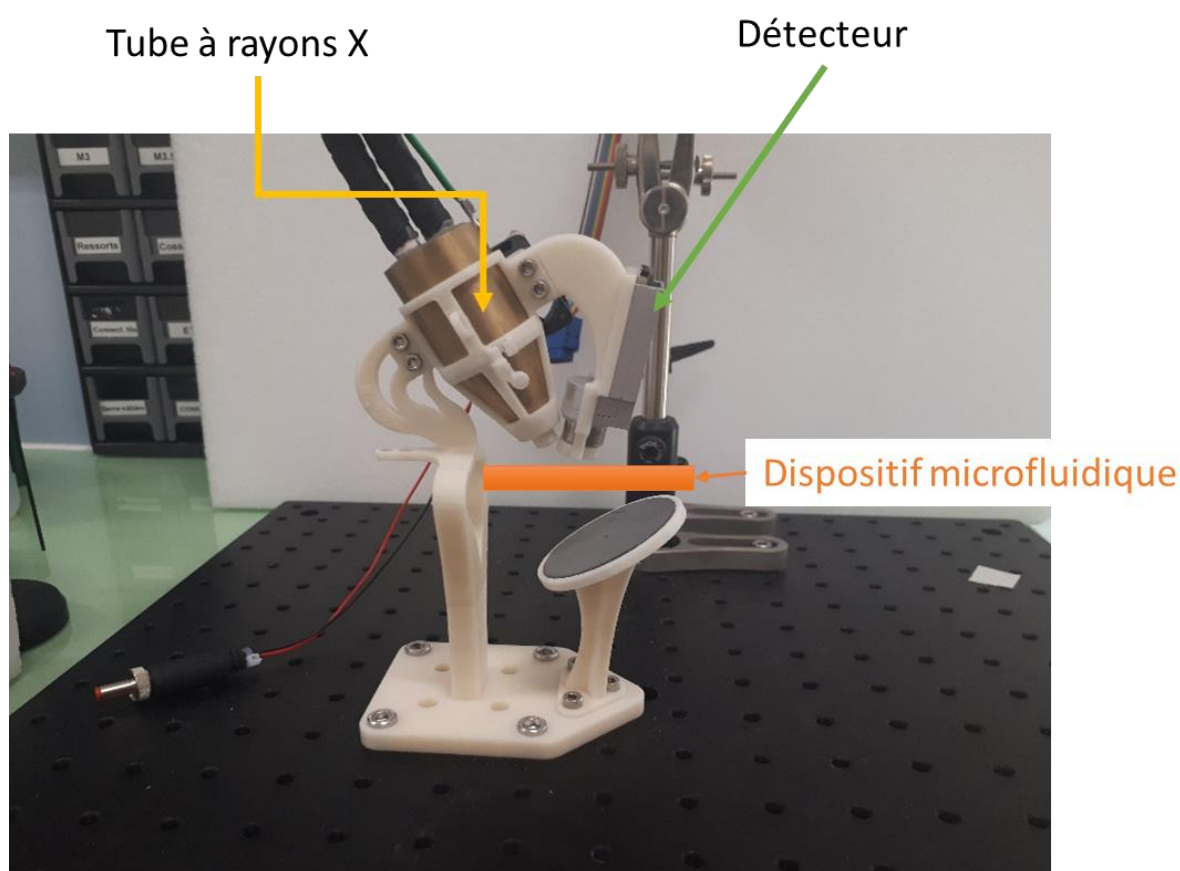


Figure 78: Photo du tube à rayons X et de son détecteur montés sur un support

3.5.2 INTEGRATION MICROFLUIDIQUE

Pour concevoir le futur dispositif microfluidique, des tests préliminaires ont été réalisés. Le premier est un test de la fluorescence X du PMMA utilisé pour confectionner les circuits microfluidiques. Le second développement est une carte microfluidique pour l'analyse SAXS qui a permis de tester une méthode d'intégration d'un film de prolène™ de 4 μm transparent aux rayons X.

3.5.2.1 Fluorescence du PMMA

Les dispositifs sont usinés dans du PMMA dont la fluorescence éventuelle ne doit pas perturber celle de l'échantillon. Des spectres de fluorescence de PMMA 10 mm surfacé par une fraise de 3 mm de diamètre métallique et sans usinage ont été mesurés sur la machine XRF commerciale. Les échantillons ont été exposés durant 20 minutes avec la cible secondaire de Zirconium (Figure 79). Les deux échantillons de PMMA ne présentent pas de pics de fluorescence supplémentaires par rapport à un échantillon d'acide nitrique.

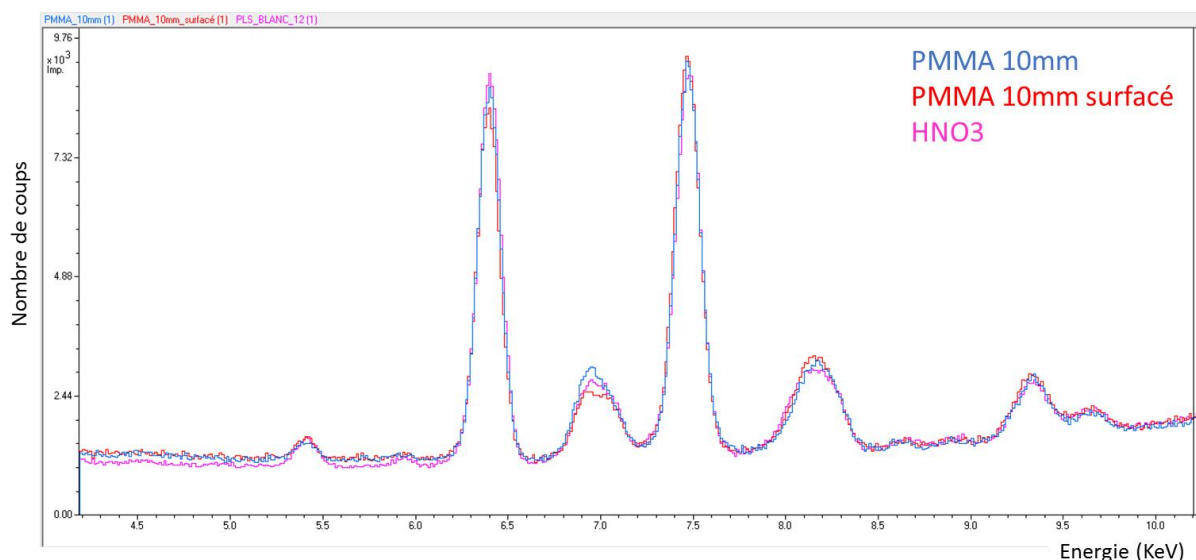


Figure 79: Spectres de fluorescence X du PMMA usiné ou non usiné

3.5.2.2 Intégration d'un film de prolène™

3.5.2.2.1 Présentation

Pour développer l'intégration d'un film de prolène™ de 4 μm d'épaisseur, un dispositif doté de zones d'analyses pour SAXS a été fabriqué. Le design est une modification du circuit d'extraction avec l'ajout d'une zone d'analyse par rayons X. Il consiste à rajouter un puits d'analyse traversant qui est fermé à ses deux extrémités par un film de prolène™.

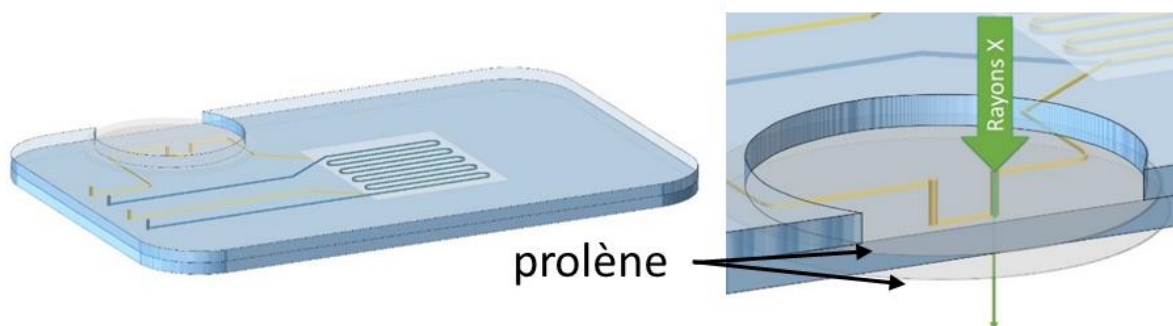


Figure 80: à gauche : Puce microfluidique avec zone pour analyse par rayons X ; à droite : zoom sur la partie d'interaction rayons X / échantillon

En plus du dépôt de membranes pour la partie extraction, il faut maintenant coller deux films de prolène™ de part et d'autre de la carte (Figure 80). Trois étapes de sérigraphie sont donc nécessaires pour l'assemblage de cette nouvelle carte. Tout d'abord une sérigraphie sur la carte inférieure pour coller le film de prolène™ intérieur. Une cuve pour l'analyse en fluorescence X d'une machine commerciale, composée de deux cylindres permettant de tendre un film de prolène™, a été utilisée afin de déposer le film bien tendu. Ensuite sur la carte supérieure une sérigraphie permet de coller la membrane pour l'extraction et les cartes entre-elles. La dernière sérigraphie permet de coller le film sur le dessous de la carte. Une colle époxy avec réticulation UV (Katiobond 4594, Delo) est utilisée.

Le dispositif microfluidique SAXS a été testé à l'aide du montage SAXS de l'ICSM, par les Drs. Olivier DIAT et Julien REY. Dans un premier temps, le circuit a été fixé sur l'instrument et aligné pour que le puits d'analyse et le faisceau de rayons X soit centrés (Figure 81). Puis la puce microfluidique a été remplie des solutions tests avec une seringue :

- dodécane
- dodécane + TODGA + terres rares

Par contrainte de fabrication, le dispositif dispose de deux puits d'analyses mais un seul est nécessaire et de fait, le faisceau X n'en traverse qu'un seul.

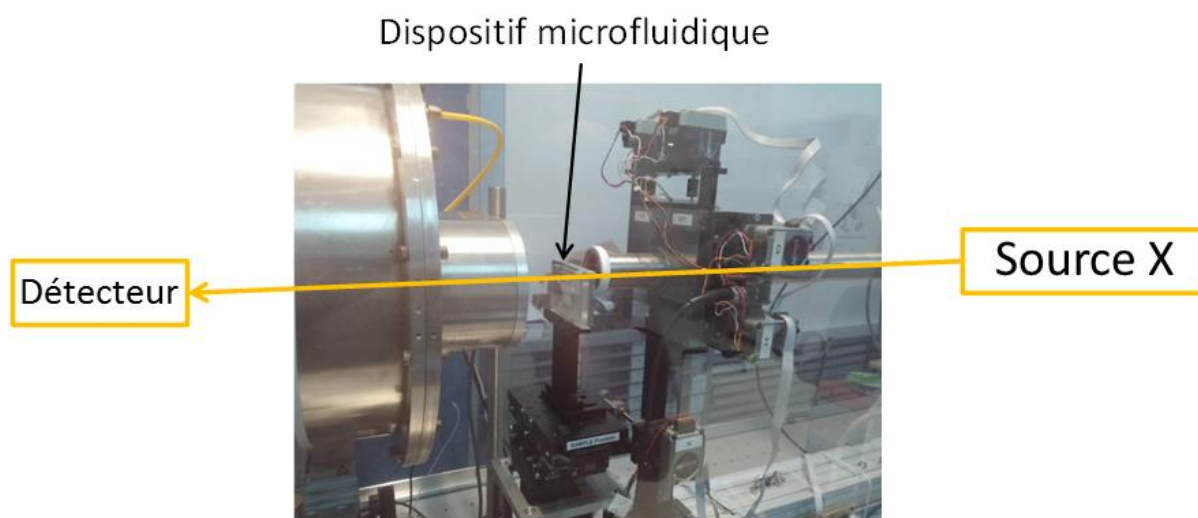


Figure 81: Test du dispositif microfluidique sur le SAXS de l'ICSM

3.5.2.2.2 Alignement du faisceau X

Quand le faisceau est aligné par rapport aux puits, l'intensité transmise au détecteur est maximale. Le déplacement par translation du dispositif microfluidique perpendiculairement à l'axe des puits permet de repérer ces maxima d'intensités. Les puits sont clos par deux films de prolène quasi-transparents aux rayons X, donc l'intensité transmise est importante, ici 99%, quand le faisceau est bien aligné par rapport au puits (Figure 82). Cette intensité transmise est comparable aux capillaires en verre borosilicate (paroi de 50 μm d'épaisseur) dédiées aux études sous rayons X. Les tests s'effectuent donc sur l'une de ces deux positions.

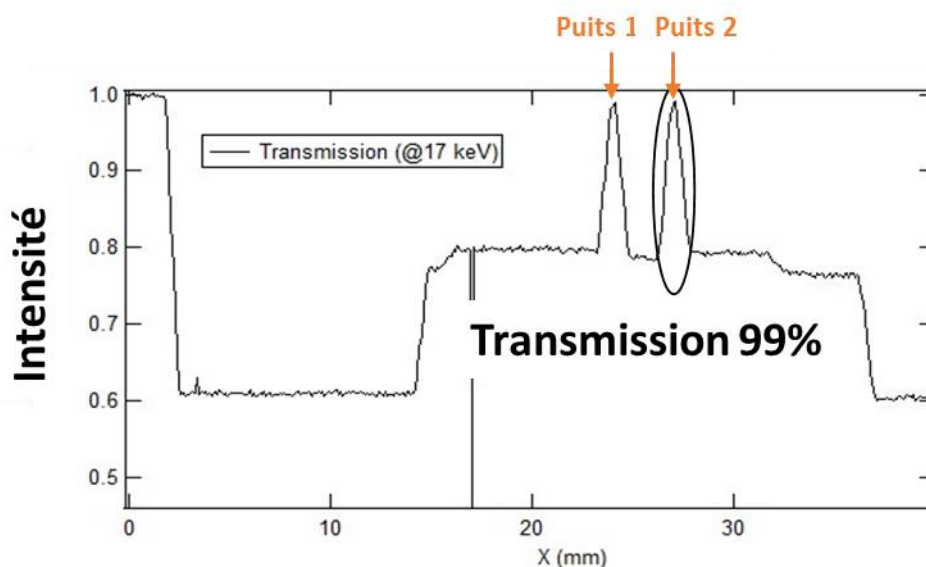


Figure 82: Alignement des puits d'analyse par rapport au faisceau X

3.5.2.2.3 Test des puits d'analyses

Les puits d'analyses sont testés avec les composés usuels : dodécane puis dodécane avec agrégat TODGA/REE. L'image produite par le détecteur représente un coup du faisceau X par un point noir. Donc plus une zone est noire, plus l'intensité est importante. Quand la chambre microfluidique est vide, il n'y a pas de diffusion (Figure 83), le puits est donc transparent aux rayons X (Figure 83A). La tâche centrale est présente dans les trois cas et correspond seulement au centre du détecteur. Avec du dodécane, un anneau apparaît et correspond à la diffusion du solvant (Figure 83B). Puis, lors de l'ajout du TODGA et de terres rares, les agrégats formés diffusent le faisceau et créent une tâche au centre de l'anneau précédent (Figure 83C).

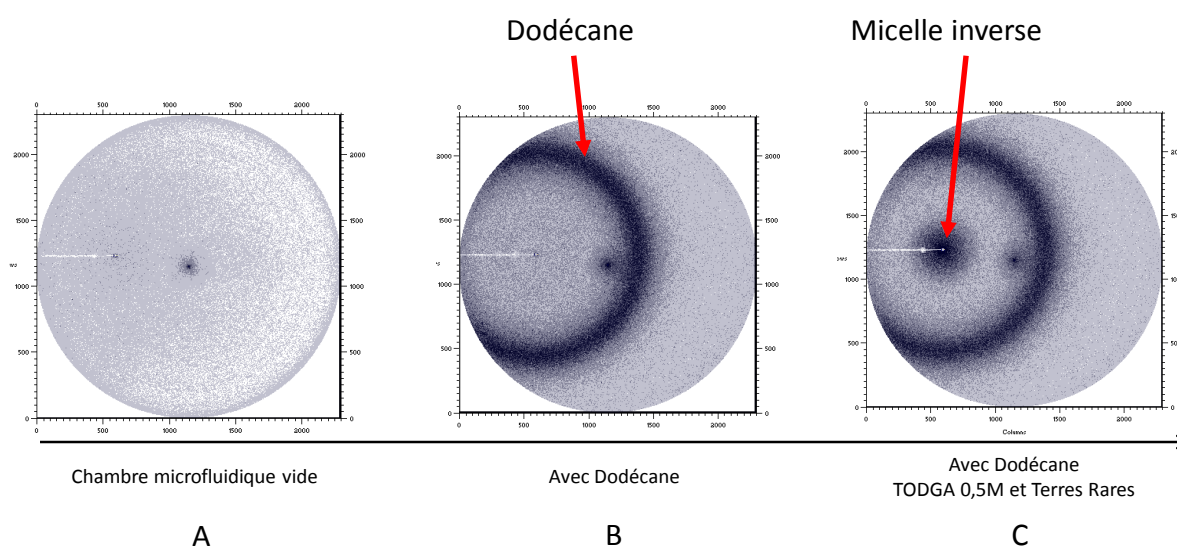


Figure 83: Images 2D du détecteur

Le traitement des données acquises par le détecteur permet d'obtenir l'intensité diffusée I en fonction du vecteur de diffusion q caractéristique de la taille de l'élément diffusif (Figure 84) :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (35)$$

Avec θ l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Lorsque la cavité est vide aucune diffusion importante n'est repérée (Figure 84, A). A $0,4 \text{ \AA}^{-1}$, un petit pic apparaît dû aux rayons X diffusés par le plastique de la carte microfluidique. Si la cavité n'est pas centrée, alors la diffusion liée au plastique apparaît très nettement. Lorsque le dodécane est ajouté, un pic de diffusion apparaît autour de $1,8 \text{ \AA}^{-1}$. L'ajout de TODGA et d'ions de terres rares entraînent une remontée du signal aux petits angles entre $0,002$ et $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui est lié aux agrégats TODGA / ions terres rares avec une forme cylindrique ou ellipsoïdale (Figure 85C.).

En temps normal, les mesures sur SAXS sont effectuées avec des échantillons injectés dans des capillaires en verre. Un test comparatif a été effectué avec le même échantillon dans un capillaire puis dans le dispositif microfluidique. Les courbes obtenues sont similaires avec une intensité légèrement supérieure dans le cas du circuit microfluidique (Figure 84B). Il est possible d'expliquer cette différence par l'épaisseur de solution traversée qui peut varier d'un dispositif à l'autre. Dans la puce microfluidique, la profondeur du puits peut varier en fonction de la variabilité de l'épaisseur de la plaque de PMMA utilisée. Dans le cas du capillaire, selon la hauteur ou d'un capillaire à l'autre, l'épaisseur de solution parcourue par les rayons X varie. Aussi les matériaux que traverse le faisceau X peuvent influencer. Dans le cas du capillaire en verre, l'épaisseur traversée est d'environ $100 \text{ \mu m}$ alors que le puits du dispositif microfluidique est seulement clos par 2 films de prolène™ d'épaisseur totale égale à $8 \text{ \mu m}$.

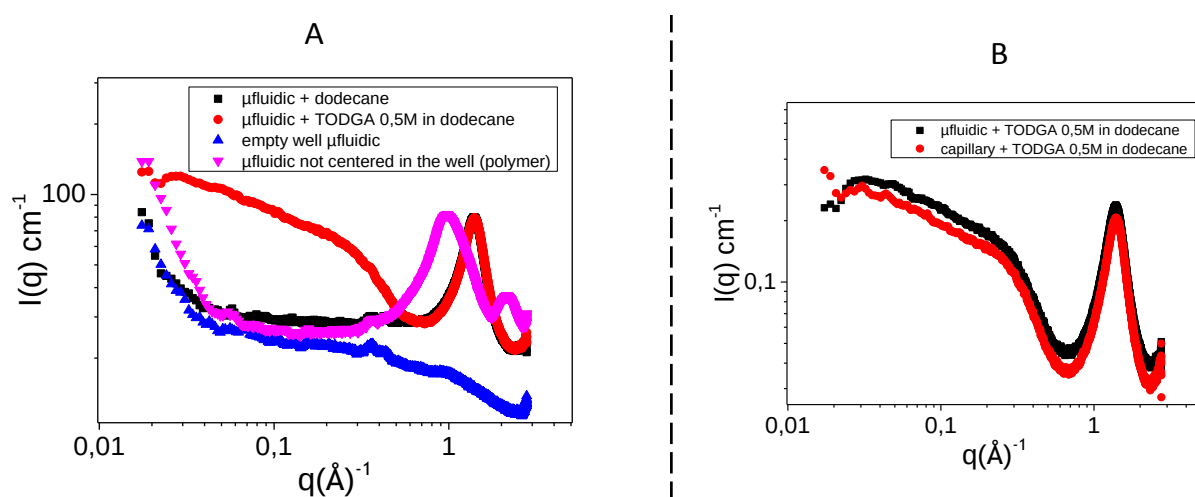


Figure 84: Résultats de la diffusion aux petits angles sur des solutions tests

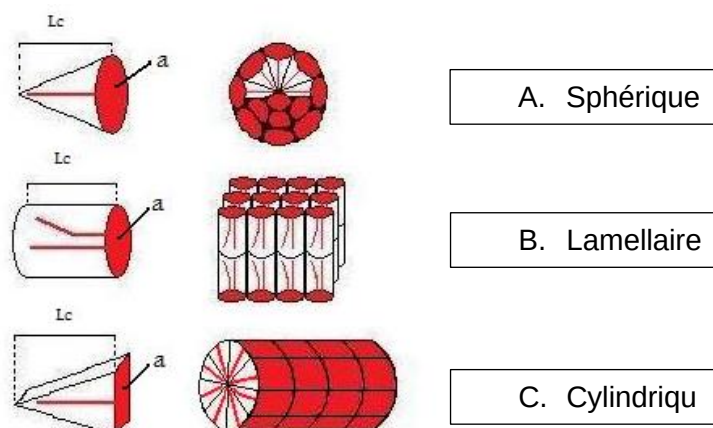


Figure 85: Forme des objets agrégés

3.6 CONCLUSION

La mesure de l'énergie de transfert nécessite de connaître les concentrations des ions dans les deux phases. Les mesures présentées dans la littérature portent uniquement sur l'analyse de la phase aqueuse avant et après extraction pour déterminer la concentration en phase organique. Mais lorsque les ions ont bien été extraits, leur concentration en phase aqueuse est faible à l'inverse de la phase organique. L'analyse des deux phases doit donc permettre de gagner en précision sur la mesure de l'énergie de transfert en analysant aussi la phase où la concentration est la plus grande. Pour réaliser cette mesure en ligne, la spectroscopie de fluorescence des rayons X a été retenue. Cette technique permet de quantifier les ions en phase aqueuse et organique et peut s'intégrer en ligne d'un dispositif microfluidique.

La méthode de traitement développée permet de déterminer l'énergie de transfert associée à une erreur à partir des concentrations aqueuses, organiques et de la loi de conservation de matière au cours de l'extraction. La méthode a été testée sur le système d'extraction synergique DMDOHEMA/HDEHP. La comparaison avec la littérature permet d'expliquer le résultat obtenu mais l'erreur semble être surestimée. L'erreur sur les concentrations mesurées est calculée avec le RMSEP et pourrait faire l'objet d'une étude approfondie. La méthode de traitement développée pourra s'adapter facilement à d'autres techniques d'analyses qui permettent de doser quantitativement des ions dans les deux phases.

Les tests préliminaires pour l'intégration d'une zone d'analyse en ligne sur un dispositif microfluidique en PMMA permettront de concevoir un premier dispositif microfluidique fonctionnel.

Chapitre 4 : Mesure de l'activité chimique par une spectroscopie FTIR

4.1 INTRODUCTION

L'activité chimique est un paramètre utilisé pour décrire la réactivité d'une espèce dans des domaines variés de la biologie cellulaire à la chimie de l'extraction. Dans le domaine de l'extraction liquide-liquide l'activité du solvant organique contenant un extractant va varier suivant que la phase a extrait ou non des ions. Cette modification d'interactions impacte donc l'activité dont le suivi en temps réel peut offrir de précieuses informations. Pourtant les instruments de mesure en ligne de l'activité chimique sont inexistantes. Les instruments hors ligne utilisés nécessitent généralement de grands volumes d'échantillons et ne permettent pas la mesure de l'activité de plusieurs composés simultanément et en ligne. L'objectif du dispositif présenté dans ce chapitre est de pouvoir suivre l'activité chimique en ligne de la puce d'extraction en microfluidique. Cela permettra un gain de temps sur l'analyse des extractions liquide-liquide en évitant le prélèvement d'échantillons nécessaires pour des mesures hors ligne.

Le chapitre débute par une définition de l'activité chimique et l'enjeu de son suivi pour l'extraction liquide-liquide. La méthode d'analyse de référence utilisée dans le domaine de l'extraction liquide-liquide est ensuite présentée avant de s'attarder sur les autres méthodes existantes. Par la suite le concept du système développé alliant microfluidique et guide d'onde optique infrarouge ainsi que sa fabrication est décrit. Puis les mesures réalisées avec le dispositif développé sont présentées. Enfin les problématiques découvertes et solutions apportées sont exposées car elles témoignent de la démarche scientifique utilisée.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire du Professeur Docteur Boris Mizaikoff (IABC Université Ulm, Allemagne) et ses doctorants Andreas Wilk et Vjekoslav Kokoric.

4.2 PRESENTATION

4.2.1 DEFINITION DE L'ACTIVITE CHIMIQUE

En thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs G , est une fonction d'état qui lie la température T , la pression p et le nombre de moles n d'un composé chimique i (équation (36)).¹⁰⁷

$$G = G(T, p, n_i) \quad (36)$$

Le potentiel chimique μ_i est la dérivée partielle de G par rapport à n_i avec T et p constants.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} \quad (37)$$

L'activité chimique exprime le potentiel chimique μ_i des composants en solution. Par convention l'activité d'un composé pur est égal à un.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (38)$$

μ_i^0 : potentiel chimique référence

R : constante des gaz parfait

Si la solution est idéale, c'est-à-dire sans interactions additionnelles entre les espèces par rapport à celles présentes dans les composés purs, l'activité chimique est égale à la fraction molaire x .

$$a_i = x_i \quad (39)$$

En solution les espèces chimiques en présence peuvent interagir entre-elles (soluté-soluté) et avec le solvant (soluté-solvant). L'activité diffère alors de la fraction molaire. Pour prendre en compte l'écart d'activité chimique par rapport au comportement d'une solution idéale des coefficients sont introduits :

- Le coefficient d'activité γ_i dans le cas d'une phase liquide l , fraction molaire x_i
- La fugacité φ_i dans le cas d'une phase gazeuse v , fraction molaire y_i

$$a_{i,l}(x_i) = \gamma_i x_i \quad (40)$$

$$a_{i,v}(y_i) = \varphi_i y_i \quad (41)$$

4.2.2 ENJEU DU SUIVI DE L'ACTIVITE DU SOLVANT POUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Dans un système d'extraction liquide-liquide le suivi de l'activité renseigne sur le nombre d'agrégation, c'est-à-dire le nombre de molécules extractantes nécessaires pour extraire un ion.¹⁰⁸ La phase organique est constituée de molécules extractantes diluées dans un solvant organique (Figure 86). Il y a donc une interaction entre les molécules extractantes et le solvant. Quand des ions sont extraits de la phase aqueuse vers la phase organique, les molécules extractantes créent des agrégats constitués principalement de l'ion et de plusieurs molécules extractantes. La quantité de molécules extractantes non agrégées en phase organique diminue. De même les interactions entre le solvant organique et l'extractant diminuent provoquant une augmentation de l'activité du solvant organique. Le suivi de l'activité permet alors de déterminer le nombre d'agrégation et d'en savoir d'avantage sur les mécanismes moléculaires mis en jeu.

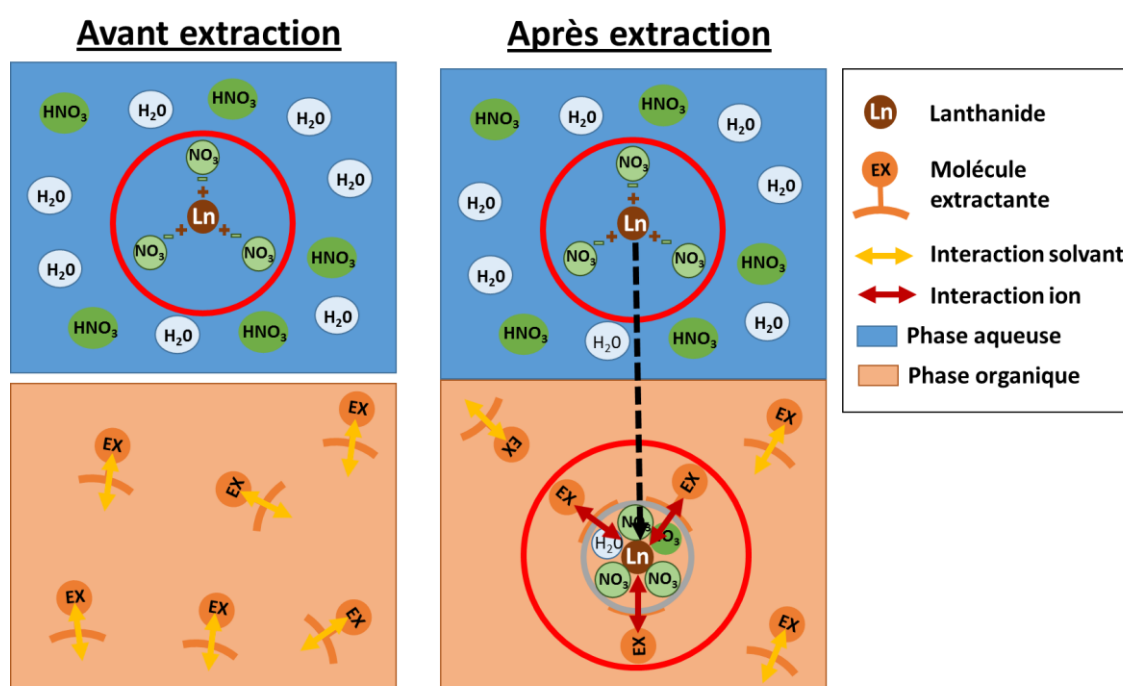


Figure 86: Illustration des interactions solvant-extractant lors d'une extraction liquide-liquide, à gauche avant extraction, à droite après extraction

4.2.3 MESURE DU NOMBRE D'AGREGATION PAR L'ACTIVITE CHIMIQUE

Dans le cadre de l'extraction liquide-liquide la mesure du nombre d'agrégation s'effectue principalement par une technique nommée VPO (Vapour Pressure Osmometry, Osmomètre à Pression de Vapeur).⁸⁸ Cette technique fait appel à une des trois lois de Raoult, la loi de la tonométrie.^{109,93} Cette loi indique que l'abaissement relatif de la pression de vapeur p_s est proportionnel à la fraction molaire du soluté (équation (42)).

$$p_s = p_s^0 \cdot x_s$$

p_s : pression de vapeur du solvant
 p_s^0 : pression de vapeur du solvant pur
 x_s : fraction molaire du solvant

(42)

Le Tonomètre de Knauer ou VPO (Figure 87) utilise la différence de pression de vapeur du solvant pur et du solvant contenant l'extractant pour mesurer l'activité chimique. L'appareil est composé d'une cuve thermostatée contenant deux thermistances. Une goutte du solvant pure est déposée sur la première thermistance et une goutte de l'échantillon à mesurer sur la seconde. Au fond de la cuve de l'appareil, du solvant pur liquide est déposé. Ainsi l'atmosphère de la cuve est saturée par le solvant pur. Le solvant pur gazeux se condense alors sur la goutte d'échantillon et fait tendre la pression de vapeur de l'échantillon à celle du solvant pur. Cette condensation va générer une augmentation de température sur la thermistance. Le nombre d'agrégation est ensuite calculé par comparaison avec des mesures d'étalons dont le nombre d'agrégation est connu. Cette mesure nécessite une grande stabilité en température de la cuve (10^{-3}°C) et son intégration en ligne semble difficilement réalisable. Dans le prochain paragraphe, d'autres techniques de mesures d'activité existantes seront présentées.

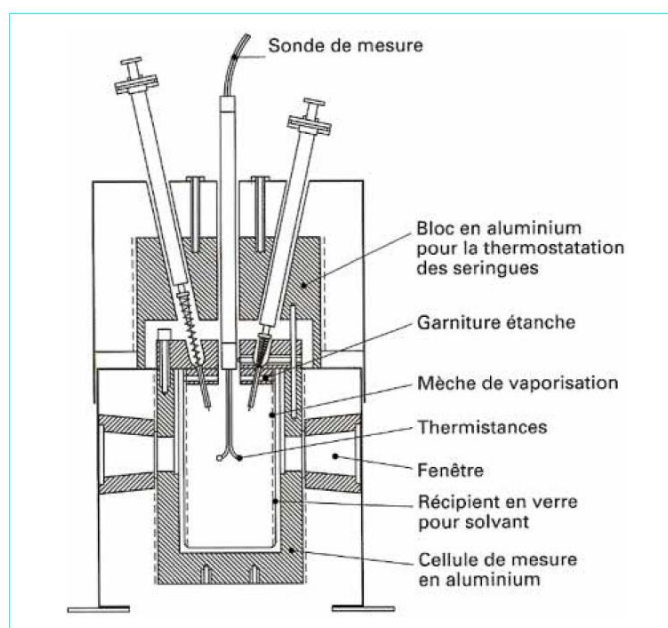


Figure 4 – Tonomètre thermoélectrique Knauer (publié avec autorisation)

Figure 87 : Tonomètre de Knauer, schéma¹⁰⁹

4.2.4 AUTRES METHODES DE MESURES DE L'ACTIVITE CHIMIQUE

La VPO permet de mesurer l'activité et le nombre d'agrégation moyen mais il existe d'autres méthodes de mesures de l'activité appliquées à d'autres domaines, en agroalimentaire par exemple avec la mesure de l'activité de l'eau.

4.2.4.1 Mesures de l'activité de l'eau par un hygromètre

En agroalimentaire le suivi de l'activité de l'eau permet de suivre la qualité des aliments dans le temps et les possibles proliférations de micro-organismes. Son suivi est donc essentiel pour garantir la conservation des aliments.



Figure 88: à gauche, appareil Pawkit et à droite, vue en coupe

L'appareil portable Decagon Pawkit (Figure 88) mesure l'activité de l'eau par un capteur d'humidité capacitif. L'échantillon est placé dans une coupelle fermée sous l'instrument. Le capteur vient mesurer l'humidité de l'atmosphère au-dessus de l'échantillon. Par étalonnage, l'instrument fournit une valeur d'activité de l'eau à l'utilisateur. Ce dispositif permet de suivre spécifiquement l'activité de l'eau.

4.2.4.2 Mesure de l'activité de l'eau avec un manomètre de pression de vapeur

Cette méthode utilise un manomètre pour mesurer la pression de vapeur. Dans son article de 1945, Makower¹¹⁰ décrit le fonctionnement de l'appareil. Il est composé d'un manomètre à huile en forme de U et de deux ballons : à droite pour l'échantillon et à gauche pour le vide de référence. Des vannes permettent d'isoler ou mettre en commun les deux ballons (Figure 89). La première étape de la mesure consiste à placer sous vide l'ensemble du dispositif tout en maintenant l'échantillon dans le ballon de droite à -80°C afin d'empêcher l'évaporation des constituants. Ensuite une vanne isole les deux parties. La partie de gauche reste sous vide tandis que dans la partie droite l'échantillon est réchauffé à la température de mesure. Les constituants de l'échantillon s'évaporent et la pression de vapeur est lue directement par la différence de niveau de l'huile dans le manomètre en U. Le temps d'équilibre et la lecture du résultat nécessite 3 à 4 heures.

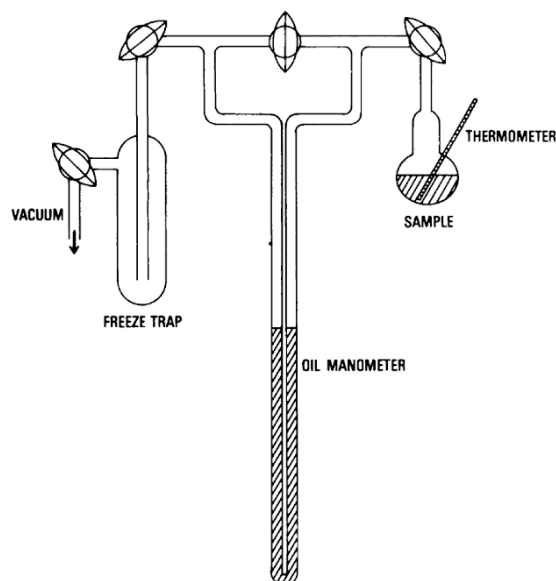


Fig. 2.1. Vapor pressure manometer.

Figure 89: Manomètre de pression de vapeur¹¹¹

4.2.4.3 Mesure de la pression de vapeur/activité par un tube à vent¹¹²

Dans son article, O'hare et al.¹¹² décrit une expérience pour mesurer la pression de vapeur d'un mélange binaire Ethanol-Eau. La pression de vapeur est directement liée à l'activité par une loi de Raoult (équation (48)). L'échantillon liquide est placé dans une cuve. Dans la cuve, à l'interface liquide-gaz, un flux continu d'air circule dans une partie nommée tube à vent. L'ensemble du banc expérimental est thermostaté. La quantité de liquide évaporée est suivie au cours du temps par le niveau de liquide dans la cuve tandis que la composition du mélange est suivie par un densimètre. En fonction de la vitesse du flux dans le tube à vent le taux d'évaporation est déterminé. Les mesures permettent alors de remonter au diagramme binaire du mélange Ethanol-Eau (Figure 91). Un contrôle très précis de la température et du flux de gaz est nécessaire pour la mesure.

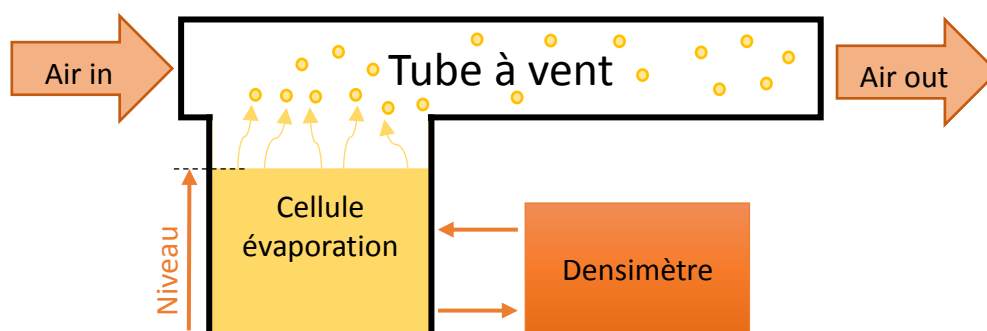


Figure 90: Tube à vent, O'Hare et al.

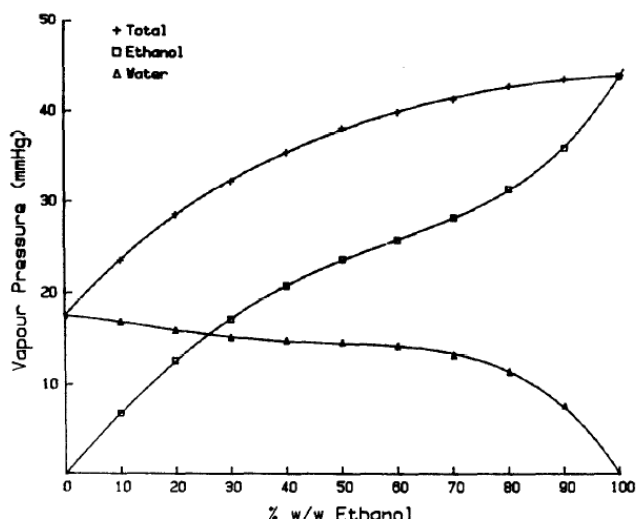


Fig. 9. Vapour pressure against the ethanol concentration (percentage weight for weight) at 20 °C and 1 atm, for ethanol–water mixtures.

Figure 91: pression de vapeur du mélange binaire éthanol/eau, O'Hare et al.

4.2.4.4 Mesure de l'activité par chromatographie gazeuse¹¹³

Louis *et al.*¹¹⁴ décrit une méthode de mesures d'activités par chromatographie en phase gazeuse (HS-GC). La HS-GC permet de déterminer la nature d'un gaz et sa concentration. L'échantillon liquide est placé dans une fiole hermétique (Figure 92A). Quand l'équilibre liquide-vapeur est atteint le système d'injection développé perce le couvercle et injecte un gaz pour pressuriser la fiole (Figure 92B). Une fois la fiole pressurisée, les vannes du dispositif dirigent la phase gazeuse vers la colonne d'analyse (Figure 92C). Le gaz est analysé par la chromatographie HS-GC et le résultat permet de déterminer la nature et la quantité de moles de gaz en présence. La comparaison aux mesures des solvants purs permet de remonter aux activités du liquide grâce à la loi de Raoult. La récupération de la phase vapeur pour l'analyse ne doit pas affecter le résultat et nécessite une attention particulière. Ainsi la quantité de liquide dans la fiole et la pression injectée dans la fiole pour transférer le gaz vers la colonne doivent être calibrées avec précision.

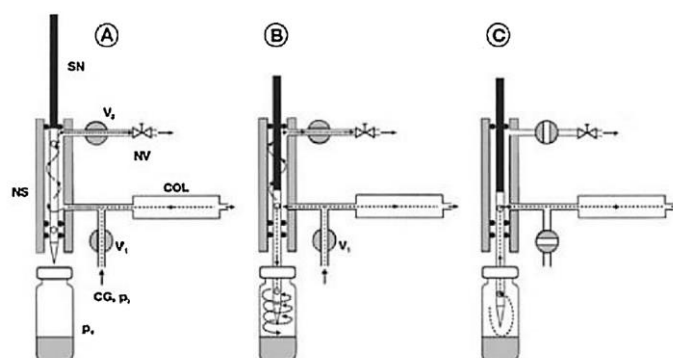


Fig. 1. Schematic of the automated balanced pressure system (published with permission) [23]; (a) equilibration; (b) pressurization; (c) sample transfer. CG = carrier gas, V = on/off solenoid valves, SN = movable sampling needle, NS = needle shaft, NV = needle valve, COL = column, p_i = column inlet pressure, p_i = original headspace pressure in the vial.

Figure 92: Système d'équilibre liquide / vapeur et d'injection à la colonne du chromatographe¹¹⁴

4.2.4.5 Mesure de la pression de vapeur avec une cellule de Knudsen

La cellule à effusion de Knudsen a été développée par le chercheur Danois Martin Knudsen (1871-1949). L'échantillon est placé dans une cuve thermostatée composés d'un trou plus petit que le libre parcours moyen des molécules évaporées en mouvement dans la cuve. Ainsi la pression de vapeur est déterminée par la vitesse d'évaporation (équation (43)). Différents systèmes de mesures peuvent être utilisés pour suivre la cinétique d'évaporation des molécules. Une balance peut être placée sous la cellule pour suivre la perte de masse due à l'évaporation. La quantité de vapeur peut aussi être suivie à l'aide d'un spectromètre de masse.¹¹⁵

$$p_i = \frac{A_0 N_A}{vitesse * \sqrt{2\pi MRT}}$$

A_0 : aire de l'ouverture

N_A : nombre d'Avogadro (43)

M : masse molaire

T : température

π : nombre Pi

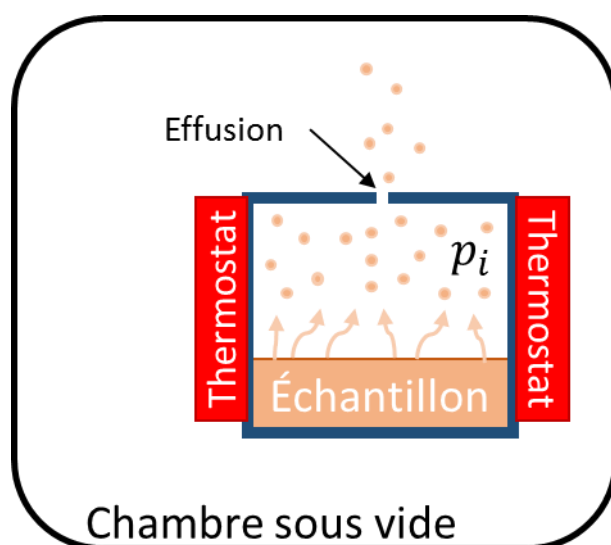


Figure 93: schéma d'une cellule de Knudsen¹¹⁵

4.2.5 CONCLUSION

L'activité chimique est un paramètre primordial pour suivre les mécanismes d'extractions liquide-liquide et comprendre les interactions entre les molécules d'extractants, les ions et les molécules de solvants. La concentration des éléments image seulement la quantité de matière physiquement dans l'échantillon sans renseigner sur les possibles interactions ou coordinations. En extraction liquide-liquide la technique VPO est une référence pour la détermination du nombre d'agréation et d'activité du solvant. D'autres techniques de

mesures de l'activité sont rapportées dans la littérature. Les développements instrumentaux sont basés sur l'analyse d'un équilibre entre l'échantillon et sa phase vapeur afin de déterminer l'activité. Dans l'ensemble, ces mesures nécessitent un contrôle de la température et les temps d'équilibrage peuvent être longs, plusieurs heures pour le manomètre à pression de vapeur. Les techniques de la littérature semblent difficilement intégrables. La prochaine partie abordera le concept inventé pour la mesure d'activité en ligne.

4.3 CONCEPT DE LA MESURE

4.3.1 INTRODUCTION

L'objectif est de mesurer en ligne l'activité du solvant avant et après extraction pour suivre les mécanismes mis en œuvre (Figure 94). Les études d'extractions liquide-liquide sont aujourd'hui réalisées par une mise en contact des deux phases dans des tubes. Les phases sont ensuite séparées par centrifugation et prélevées pour des analyses hors ligne par exemple par ICP^f et VPO. Cette procédure, nommée couramment extraction « batch », requiert de nombreuses manipulations et aucune automatisation n'est présente. Comme indiqué dans la partie précédente, l'extraction liquide-liquide sur puce microfluidique permet de mettre en contact les phases sans mélange et donc sans la nécessité d'une séparation ultérieure par centrifugation. L'automatisation du banc d'extraction est ainsi réalisable et la mesure en ligne est le chaînon manquant pour automatiser complètement la mesure et obtenir un gain temps comparé à la méthode batch.

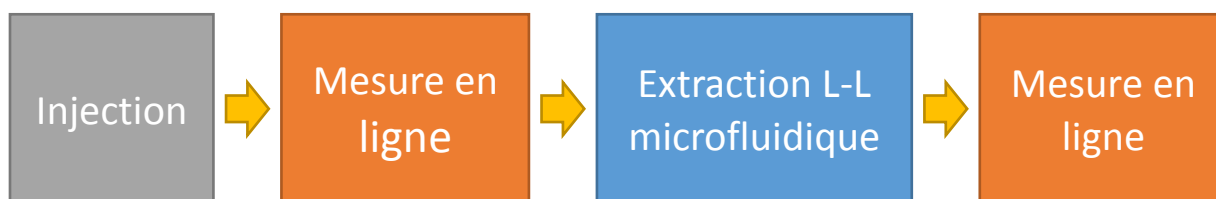


Figure 94: Schéma d'intégration du capteur autour du dispositif d'extraction liquide-liquide

4.3.2 OBJECTIFS

La mesure en ligne doit permettre d'analyser l'activité des phases avant et après extraction sur la puce microfluidique. Cela implique déjà différentes contraintes de développement. Tout d'abord, l'extraction étant réalisée avec les deux phases à débit constant, la mesure doit s'effectuer dynamiquement sans perturber les débits. Ensuite l'utilisation de microsystème engendre une faible quantité de liquide disponible pour la mesure, de l'ordre de la dizaine de microlitre. La mesure doit aussi pouvoir s'adapter aux solvants du système d'extraction choisi. Enfin la mesure doit être automatisable afin de synchroniser les mesures et les extractions.

^f ICP : Spectromètre, Inductively Coupled Plasma

4.3.3 LE CONCEPT INVENTÉ

Pour répondre aux contraintes du cahier des charges, un nouveau concept a été inventé. La structure (Figure 95) est composée d'un canal microfluidique contenant la phase liquide à analyser qui circule en dessous d'une cavité où les composés volatils de la phase liquide s'évaporent. L'équilibre entre le liquide et sa vapeur permet, grâce à la loi de la tonométrie (équation (42), loi de Raoult), de remonter à l'activité chimique de ces composés dans la phase liquide. Pour déterminer l'activité, il faut donc analyser la phase vapeur au sein de la cavité supérieure et mesurer la concentration des différents composés (voir partie 4.3.6).

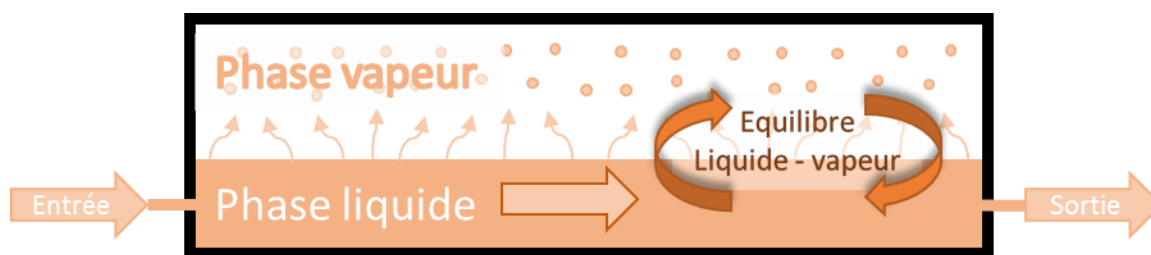


Figure 95: Schéma en coupe du concept de mesure d'activité chimique de composés volatils en ligne par système microfluidique

4.3.4 LA DETECTION EN PHASE VAPEUR

Différentes techniques permettent l'analyse d'échantillons gazeux comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie à diodes laser (TDLS) ou la spectroscopie sur plasma induit par laser.¹¹⁶ La spectroscopie FTIR analyse les absorptions dues aux vibrations des liaisons entre les atomes des molécules afin de détecter et quantifier les éléments de l'échantillon. La technique repose sur un interféromètre de Michelson permettant d'utiliser une transformée de Fourier pour établir le spectre infraouge en longueur d'onde à partir de l'intensité reçue sur le détecteur et du déplacement d'un miroir de l'interféromètre. La mesure d'absorbance est réalisée en comparant le spectre avec et sans échantillon dans la cellule d'analyse. Les cellules d'analyses existantes pour les gaz, comme les cellules de Herriot ou de White, sont souvent volumineuses et requièrent un volume d'échantillon conséquent jusqu'à quelques litres (Figure 96). Par conséquent, les temps d'équilibrages augmentent et rendent leur utilisation difficile pour une mesure en temps réel.¹¹⁷ Plus récemment la technologie iHWG (guide d'onde creux intégré) a été développée pour permettre l'analyse rapide d'échantillons gazeux de quelques centaines de microlitre (Figure 96).¹¹⁸ Le chemin optique des photons est optimisé pour obtenir une grande sensibilité sur une cellule de petite dimension (quelques centimètres carrés). Les guides d'onde iHWG ont fait l'objet de nombreux développements ces dernières années.^{116,118} Ils peuvent notamment être couplés avec des fibres optiques, des lasers à cascades quantiques et les géométries peuvent varier pour s'adapter à l'application.¹¹⁹⁻¹²¹ Dès le début de la conception du dispositif microfluidique, la technologie iHWG a été choisie par mon directeur de thèse pour sa possibilité d'intégration avec un dispositif microfluidique, de part la taille du guide d'onde (faible encombrement) et pour ses performances (sensibilité et sélectivité) d'analyses des gaz.



Figure 96: à gauche cellule d'analyse gaz Herriot et à droite guide d'onde iHWG¹¹⁸

4.3.5 LA STRUCTURE iHWG/MICROSYSTEME

L'architecture inventée est composée de trois parties. La partie basse est composée d'un canal microfluidique où circule l'échantillon. Au-dessus du canal, la partie interconnexion permet aux molécules qui s'évaporent de l'échantillon, de diffuser vers le guide d'onde d'analyse qui est la troisième partie. L'interconnexion doit permettre aux composés volatils de s'évaporer et de diffuser vers le guide d'onde tout en retenant le liquide dans le canal liquide et ce sans modifier l'équilibre thermodynamique.

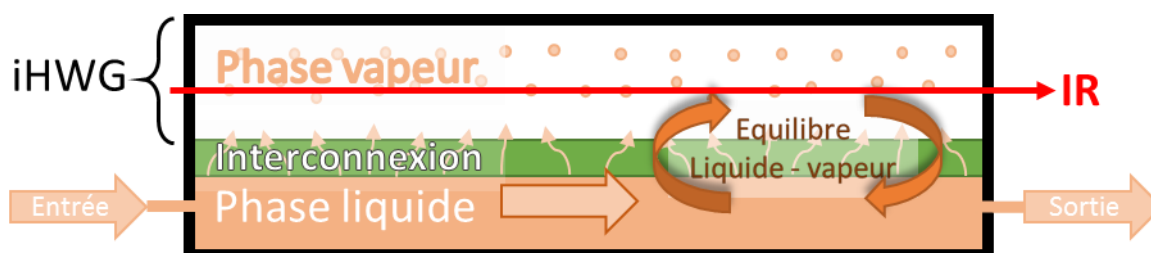


Figure 97: Schéma conceptuel et ses trois parties : canal microfluidique, interconnexion et guide d'onde iHWG

4.3.6 THEORIE : LIEN ENTRE ABSORBANCE ET ACTIVITE

Cette partie vise à expliquer comment l'activité d'une phase liquide peut être déterminée à partir de l'absorbance des composants volatils en phase vapeur.

A l'équilibre thermodynamique entre une phase liquide (l) et une phase vapeur (v), à une pression p et une température T , l'énergie libre de Gibbs, G , est à un minimum local concernant le transfert de masse à l'interface l/v.¹⁰⁷

$$(dG/dx_i)_{p,T} = 0 \quad (44)$$

Avec x_i caractérisant la fraction molaire d'un composé i . Dans cette condition, le potentiel chimique μ est identique dans les deux phases.

$$\mu_{v,i} = \mu_{l,i} \quad (45)$$

L'activité chimique a_i des composants en phase liquide est liée à la fraction molaire x_i et au coefficient d'activité γ_i . Dans la phase vapeur l'activité est liée à la fraction molaire y_i et à la fugacité φ_i qui est égale à un pour un gaz pure ou dans le cas d'une solution idéale.

$$a_{i,l}(x_i) = \gamma_i x_i \quad (46)$$

$$a_{i,v}(y_i) = \varphi_i y_i \quad (47)$$

Pour les mélanges liquides non idéaux en équilibres avec leurs phases vapeurs, la loi de Raoult modifiée indique alors,¹²²

$$\gamma_i x_i / p = \varphi_i y_i / p_i^{\text{sat}}(T) \quad (48)$$

Où $p_i^{\text{sat}}(T)$, la pression de vapeur saturante dépendant de la température. De plus la loi de Beer Lambert lie l'absorbance à une longueur d'onde spécifique, A_λ , à la concentration d'un composé y_i par :

$$A_\lambda(y_i) = -\log\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \epsilon_\lambda l y_i \quad (49)$$

Avec ϵ_λ le coefficient d'atténuation molaire et l la longueur du chemin optique. En combinant les équations (48) et (49) on obtient:

$$a_i(x_i) = \gamma_i x_i = A_\lambda(y_i) \varphi_i \cdot \frac{p}{\epsilon_\lambda l p_i^{\text{sat}}(T)} = A_\lambda(y_i) \varphi_i \cdot K \quad (50)$$

Les paramètres restant peuvent être regroupés dans un facteur instrumental et environnemental, K , qui est constant si p et T sont constants. La mesure d'absorbance pour un composé pur, où l'activité est égale à un, $a = 1$, permet de déterminer K .

Par conséquent, l'équation (50) peut être utilisée pour calculer l'activité chimique d'un composé i pour une concentration molaire x_i à partir de l'absorbance A_λ .

4.4 MATERIELS ET METHODES

Cette partie présente le matériel et les méthodes mises en œuvre pour fabriquer, assembler et utiliser le dispositif. Le dispositif a fait l'objet de nombreuses améliorations itératives permettant de corriger les problématiques découvertes au fil des expériences. La dernière version existante du dispositif est présentée ici. Les problématiques et les solutions technologiques apportées seront abordées dans la partie 4.6.

4.4.1 DESCRIPTION

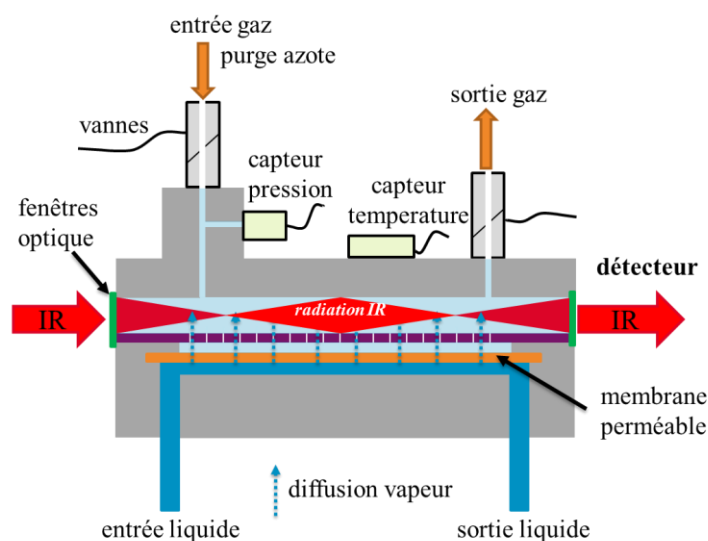


Figure 98: Schéma en coupe du dispositif

Dans la partie inférieure du dispositif un canal microfluidique de volume 22 μL est perfusé par un pousse-seringue avec un débit constant (Figure 98).

La partie interconnexion débute au-dessus du canal liquide où une membrane perméable est positionnée et constitue la partie supérieure du canal. Cette membrane permet d'établir une interface liquide-vapeur stable tout en laissant les molécules volatiles s'évaporer vers les parties supérieures. Au-dessus de la membrane, une pièce est dotée de petites ouvertures laissant diffuser la vapeur vers le guide d'onde optique. Cette pièce constitue la partie basse du guide d'onde et réfléchit les rayons infrarouges grâce à un film aluminium. Les ouvertures représentent 6% de la surface ouverte à la base du guide d'onde. Selon la simulation Monte-Carlo réalisée par Andréas Wilk (Université de Ulm), la transmission du faisceau est proche de 90% (Figure 99).

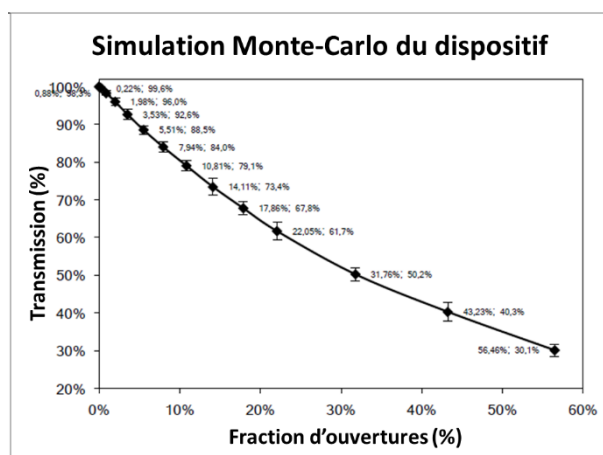


Figure 99: Evolution du taux de transmission du faisceau infrarouge en fonction de la fraction ouverte. Simulation Monte-Carlo réalisée par Andreas Wilk (Ulm).

Le guide d'onde est positionné au-dessus de la partie interconnexion. Deux fenêtres en BaF₂ (Barium fluoride) clôturent latéralement le guide d'onde et assurent une bonne transmission du faisceau infrarouge vers le détecteur. Des vannes permettent de purger le guide d'onde à l'aide d'azote afin de réaliser la mesure de référence sans échantillon. Quand les molécules de l'échantillon liquide s'évaporent puis diffusent dans le guide d'onde, le faisceau infrarouge est en partie absorbé par les modes roto-vibrationnels des liaisons moléculaires. Le spectromètre FTIR permet alors d'obtenir le spectre d'absorption de la phase vapeur en équilibre avec sa phase liquide dans le canal microfluidique. Des capteurs de température et de pression sont installés sur le guide d'onde pour suivre d'éventuelles variations au cours du temps.

4.4.2 METHODES DE FABRICATION

Le prototype est composé de différentes pièces fabriquées puis assemblées.

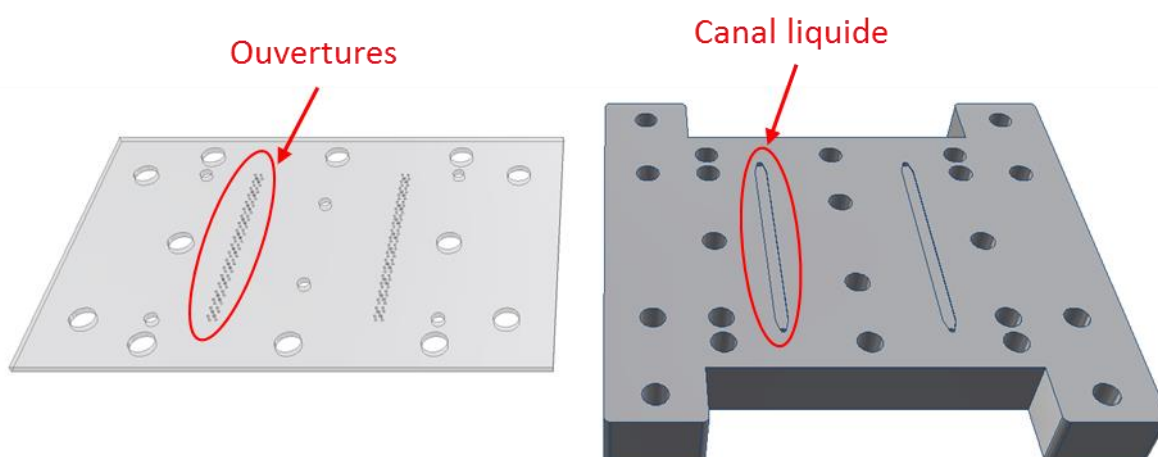


Figure 100: à gauche partie transfert de vapeur et à droite partie canal liquide

La partie transfert de vapeur et le canal liquide sont usinés à l'aide d'une fraiseuse numérique (Charly4U, MECAnuméric) dans des plaques de PMMA (Polyméthacrylate de méthyle coulé

transparent, Perspex) de 1 mm pour la partie transfert de vapeur et de 10 mm pour la partie canal liquide.

Le canal liquide est profond de 150 μm et son volume est de 22 μL . Les connexions fluidiques avec les tubes d'entrée et de sortie sont réalisées par des tubes de seringues d'un diamètre de 0.9 mm collés à la carte « canal liquide » (UV époxy Katiobond 4594, Delo).

Dans la partie transfert de vapeur les cinquante ouvertures de 0,4 mm de diamètre sont réalisées avec un foret.

La membrane poreuse en PTFE (épaisseur 190 μm , diamètre des pores 50 nm, porosité 70%, tortuosité 2) est positionnée au-dessus du canal microfluidique (PTFE oléophobe PMA20, Porex). Cette membrane a été choisie car son traitement oléophobe permet de maintenir une interface liquide-vapeur stable pour des composés aqueux mais aussi organiques. La membrane est découpée manuellement au cutter. Un joint d'étanchéité est positionné au-dessus de la membrane. Il est découpé avec la fraiseuse numérique dans une plaque de PTFE non poreux de 100 μm d'épaisseur.

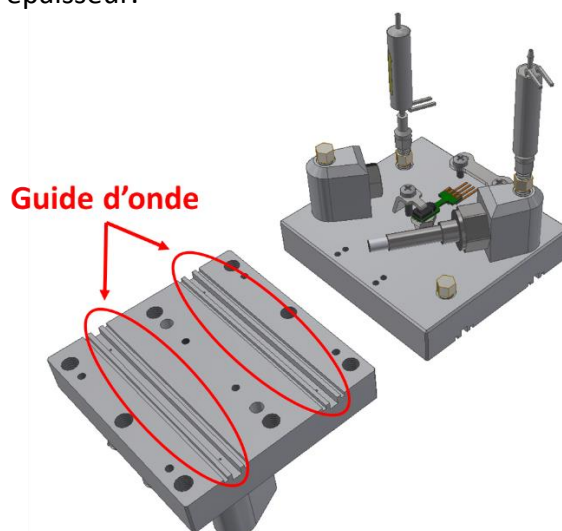


Figure 101: Guide d'onde en aluminium

La partie guide d'onde (Figure 101), de dimension 53,98 x 50 mm, est usinée avec une fraiseuse dans un bloc d'aluminium par l'atelier de l'Université d'Ulm.¹¹⁸ Les guides d'ondes ont une section de 2 x 2 mm² et une longueur d'absorption de 53,98 mm. Deux canaux d'analyses sont usinés sur le guide d'onde mais pour l'instant seulement un canal a été utilisé pour nos mesures. A l'avenir, le second canal pourrait être utilisé pour faire une mesure différentielle. Différents taraudages sont usinés pour réaliser un assemblage vissé du dispositif complet.

4.4.3 ASSEMBLAGE

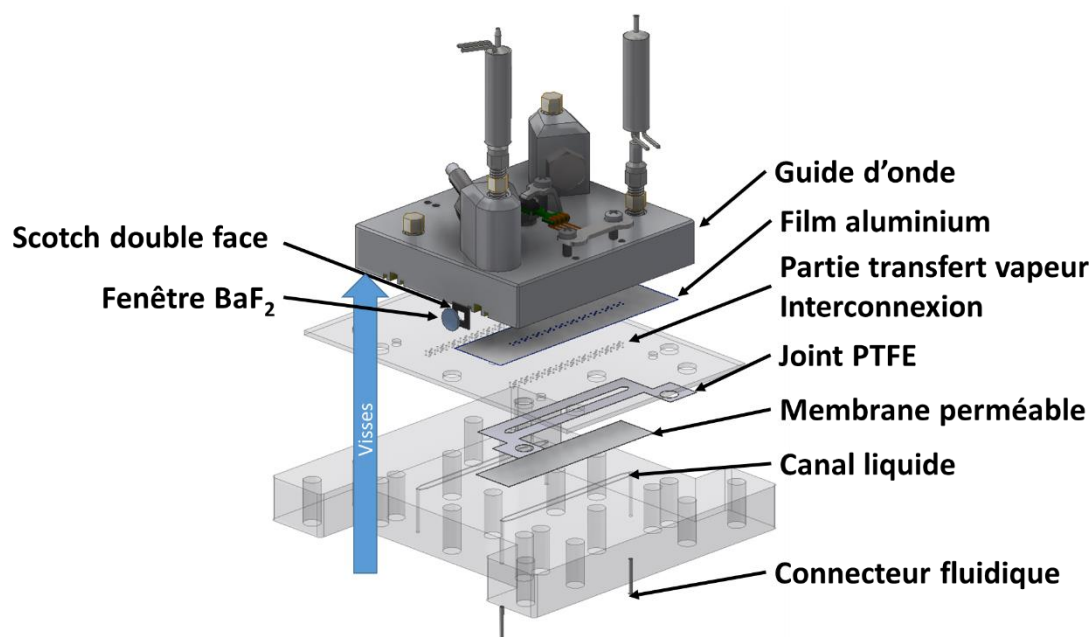


Figure 102: Assemblage du dispositif, vue en éclaté

Tout d'abord, les connecteurs fluidiques sont collés sur l'entrée et la sortie de la partie liquide. Le film aluminium est ensuite collé sur la partie supérieure de la plaque PMMA interconnexion et percé avec une aiguille pour conserver les ouvertures. La plaque interconnexion est vissée par des vis M2 au guide d'onde en aluminium en ajoutant du joint silicone pour l'étanchéifier latéralement. Puis la membrane et son joint sont positionnés sur la partie supérieure de la plaque liquide au-dessus du canal microfluidique. Des vis M4 permettent d'assembler les trois grandes parties entre-elles. Pour finir, le guide d'onde est clos de part et d'autre par deux fenêtres BaF₂ (diamètre 6,9mm, épaisseur 0,5 mm, OEC GmbH) collées par du scotch double face conducteur thermique (TCDT1, Thorlabs) comportant une ouverture carrée légèrement supérieure à la section du guide d'onde. La conduction thermique est importante pour réduire les problématiques de condensation (voir partie 4.6). L'assemblage réalisé peut alors être installé sur le banc expérimental afin de procéder à l'alignement du faisceau infrarouge pour l'analyse par spectrométrie infrarouge.

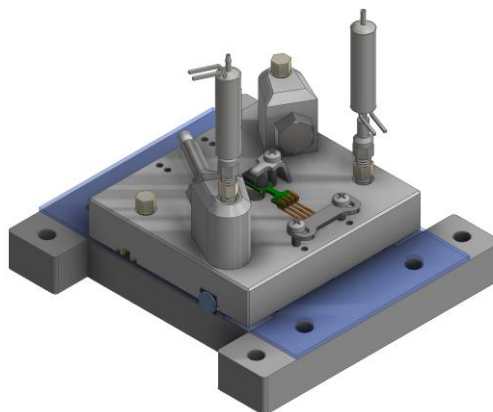


Figure 103: Vues 3D du micro-système, décomposition des éléments puis assemblé

4.4.4 LE BANC EXPERIMENTAL

Le dispositif assemblé est monté sur un banc expérimental autour de différentes parties. Le spectromètre FTIR et son détecteur permettent de réaliser une spectroscopie infrarouge dans la partie guide d'onde. Un miroir permet de focaliser le faisceau vers l'entrée du guide d'onde. Enfin des pousse-seringues permettent d'injecter les échantillons dans le canal liquide (Figure 104). Pour une meilleure intégration des composants, le banc expérimental est entièrement modélisé par CAO (Conception Assisté par Ordinateur) (Inventor, Autodesk).

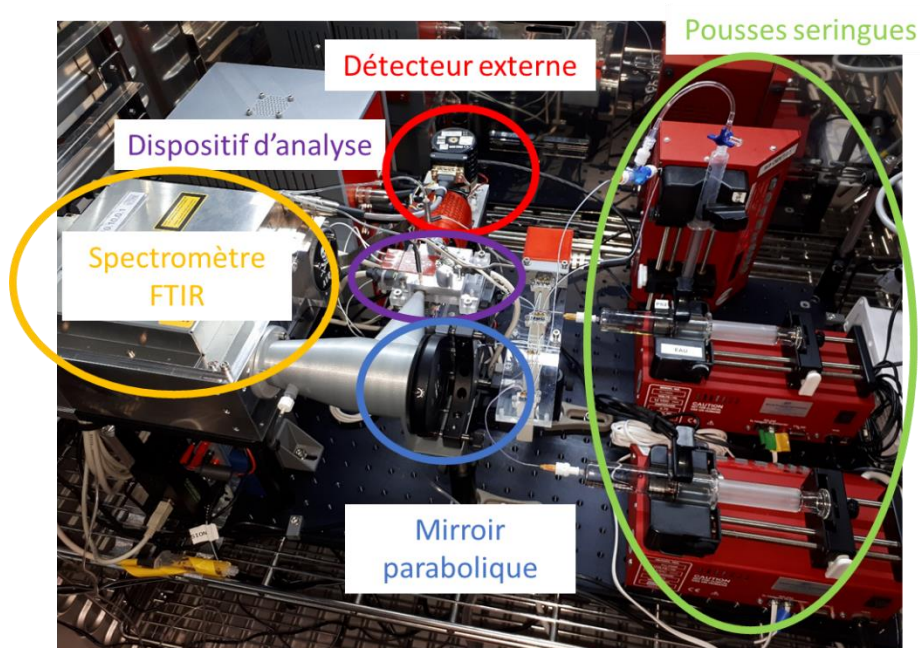


Figure 104: Photo du banc expérimental

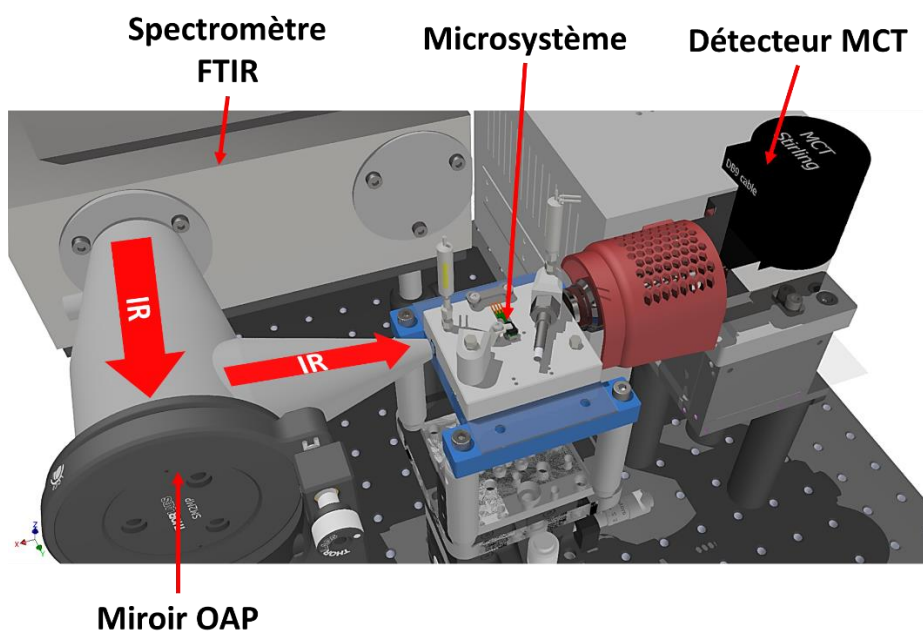


Figure 105: Vue 3D du banc expérimental

4.4.4.1 Spectrométrie FTIR

Le spectromètre FTIR (Bruker, Alpha OEM) est utilisé pour mesurer les absorptions infrarouges de la phase vapeur dans le guide d'onde optique. Ce sont les modes roto-vibrationnels des liaisons moléculaires qui absorbent une partie du faisceau infrarouge à des énergies discrètes suivant la nature des liaisons. En sortie de spectromètre le faisceau est dirigé à l'aide de miroirs paraboliques (MPD249-M01, Thorlabs) et de miroirs plans (PF20-03-M01, Thorlabs). Ces miroirs sont usinés avec une pointe diamant et métallisés avec une couche d'or permettant d'obtenir une réflectivité d'environ 97% (Figure 107). Le spectromètre est équipé d'un détecteur interne Deuterated L-Alanine-doped Triglycine Sulfate (DLATGS) mais il est aussi possible de connecter un détecteur externe. La configuration avec détecteur externe a finalement été retenue (Figure 106). Tout d'abord cette configuration réduit le nombre de réflexions de quatre à un réduisant ainsi l'atténuation due au miroir de 10% à 3%. Le trajet optique est divisé par cinq, réduisant aussi l'atténuation due aux milieux traversés. L'utilisation d'un détecteur IR Associates MCT (Mercury Cadmium Telluride) refroidi par un moteur de Stirling multiplie par cent la détectivité par rapport à celle d'un DLATGS. De plus la configuration avec capteur externe nécessite d'aligner un seul miroir ce qui facilite grandement l'opération car le faisceau infrarouge n'est pas visible à l'œil nu. Enfin le banc expérimental est plus compact.

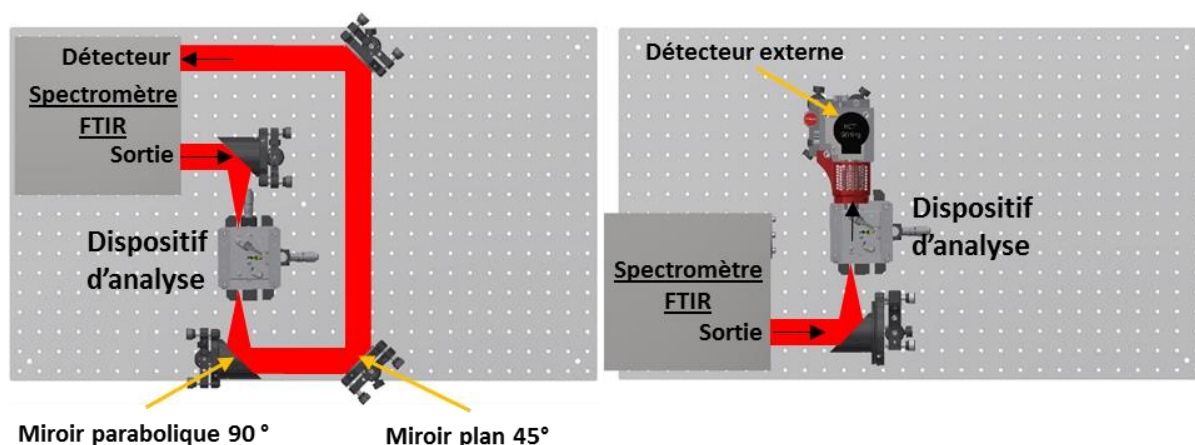


Figure 106: Trajet optique du faisceau infrarouge, vues du dessus sans et avec détecteur externe

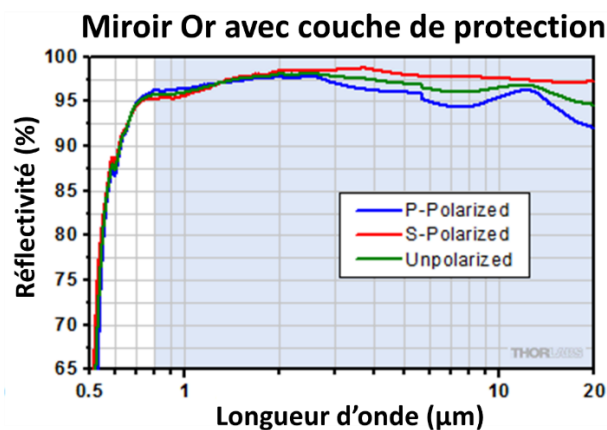


Figure 107: % Réflectivité infrarouge des miroirs utilisés (Thorlabs)

Entre le spectromètre et le dispositif d'analyse, le faisceau infrarouge parcourt un chemin dans l'air. Les absorptions infrarouges dues aux molécules d'eau présentes dans le trajet optique rendent alors impossible le suivi de l'eau à l'intérieur du guide d'onde. Pour solutionner ce problème, une pièce imprimée en 3D permet de purger le trajet optique continuellement en azote (Figure 108).

**Tube purge
azote**

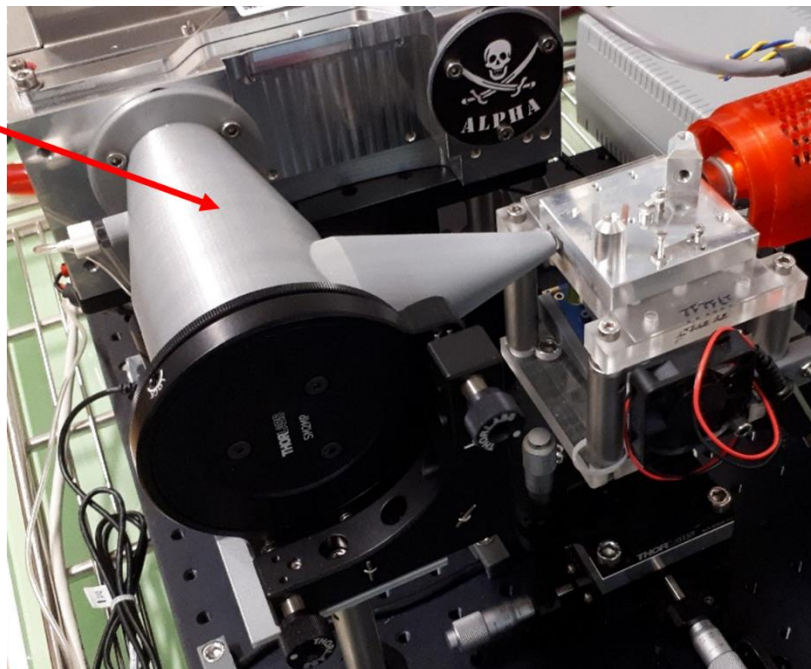


Figure 108: Pièce de purge faisceau IR par de l'azote

A l'intérieur du spectromètre une source infrarouges moyens ($500-6000\text{ cm}^{-1}$) est focalisée vers un interféromètre (Figure 109). L'intensité du signal infrarouge sur le détecteur en fonction du déplacement du miroir est enregistrée. Ce graphique est nommé interférogramme. A partir de l'interférogramme, la transformée de Fourier, outil mathématique, permet de déterminer le spectre. Dans le cas d'une onde monochromatique, le déplacement du miroir de l'interféromètre génère des interférences destructrices à chaque demi-longueur d'onde et permet de retrouver la longueur d'onde du signal optique. Dans le cas d'une onde polychromatique la méthode est la même et permet d'obtenir le spectre infrarouge en énergies (Figure 110).

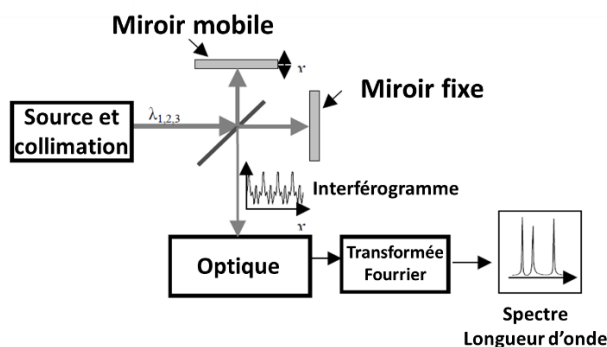


Figure 109: Schéma de fonctionnement d'un spectromètre FTIR, extrait et adapté¹²³

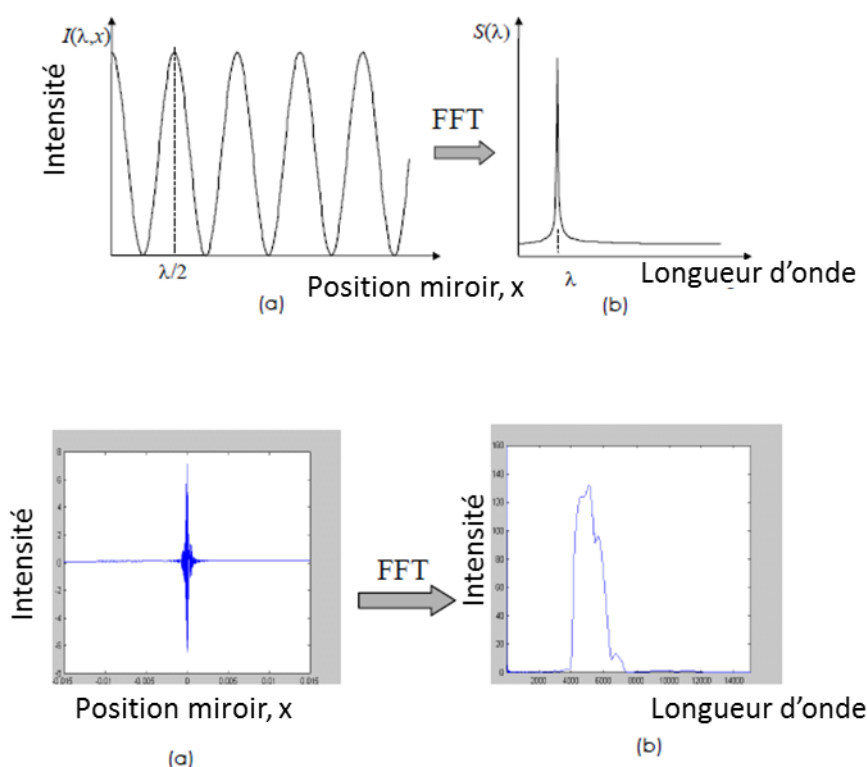


Figure 110: Principe de la transformée de Fourier, extrait et adapté¹²³

Le spectre de transmission infrarouge T est calculé par la mesure d'une référence sans échantillon I_0 puis avec échantillon I (équation (51)). Le spectre d'absorption A est ensuite calculé à partir de la transmission T (équation (52)). Des pics d'absorptions apparaissent aux énergies spécifiques d'excitations des liaisons moléculaires présentes dans le guide d'onde.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (51)$$

$$A = 10 \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (52)$$

4.4.4.2 Autres éléments

Des pousse-seringues permettent d'injecter les échantillons avec un débit constant. Des vannes trois voies peuvent être utilisées pour orienter les liquides vers le dispositif. Enfin l'ensemble du banc expérimental est placé dans une chambre thermostatée régulant la température de 5 à 80°C avec une précision de 0,1°C (Memmert GmbH, IPP750+).

4.4.5 METHODES

4.4.5.1 Alignement du faisceau infrarouge

Le faisceau infrarouge n'étant pas dans le domaine visible son alignement est délicat. Une procédure a été développée afin d'optimiser l'alignement. À la sortie du spectromètre, le faisceau mesure 21 mm de diamètre (donnée constructeur). L'objectif est de le focaliser sur l'entrée du guide d'onde d'une section carrée de 2 mm. Pour cela un miroir parabolique est utilisé. La procédure d'alignement du miroir utilise un obturateur doté d'une ouverture carrée de 2 mm (pièce orange, Figure 111). La procédure consiste à :

1. Installer l'obturateur à la place du guide d'onde
2. Positionner le détecteur derrière l'ouverture de l'obturateur
3. Ajuster la position du miroir à l'aide des vis de réglages pour obtenir l'amplitude maximale sur le détecteur
4. Vérifier l'alignement avec et sans obturateur. En cas de bon alignement l'amplitude sur le détecteur ne devrait pas varier, signe que le faisceau passe à travers l'ouverture. Dans la réalité, une variation de 30% d'amplitude est observée lorsque l'obturateur est retiré. Cette perte peut être attribuée au fait que le faisceau circulaire est focalisé sur une ouverture carrée
5. Ajuster le gain de l'amplificateur du détecteur en évitant les saturations qui s'observent par des passages en négatif dans le spectre
6. Installer le guide d'onde sur le banc expérimental à la place de l'obturateur

Cette méthode permet d'optimiser la quantité de photons transmise dans le guide d'onde afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit.

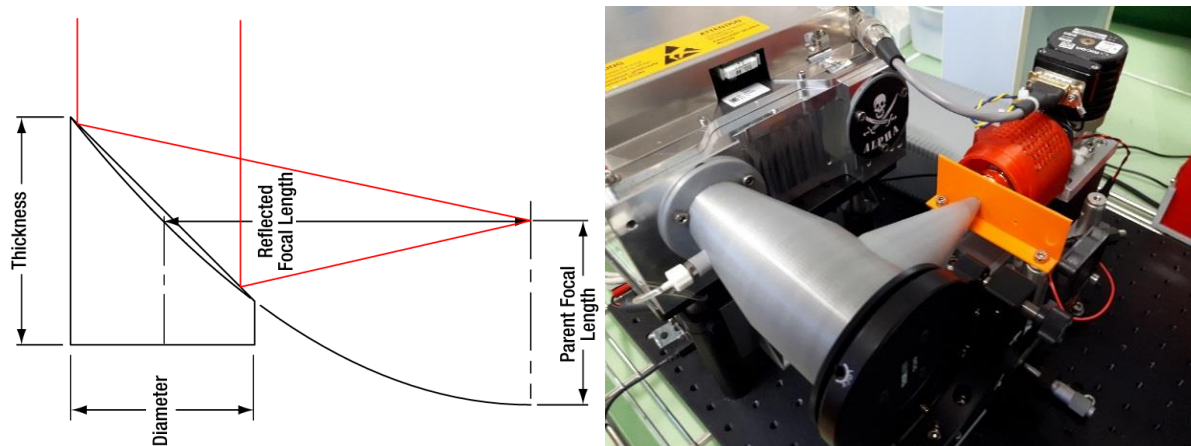


Figure 111: Alignement du faisceau infrarouge, focale d'un miroir parabolique, banc expérimental avec obturateur (orange)

4.4.5.2 Automatisation du banc expérimental par LabVIEW

L'automatisation est importante afin de créer un protocole de mesure reproductible. Les composants du banc expérimental ont donc été instrumentés. Un programme graphique développé sous LabVIEW (Version 2014, National Instrument) permet de contrôler l'ensemble des composants et assure une automatisation complète de la mesure selon le protocole

souhaité. Au lancement du programme, l'utilisateur entre les différents paramètres de l'expérience sur l'interface (Figure 112).

Figure 112: Interface utilisateur du programme LabVIEW

Le programme graphique intègre une structure séquence qui permet d'effectuer les étapes du protocole expérimental. La structure séquence est placée dans une boucle « for » pour effectuer automatiquement des répétitions de mesures (Figure 113).

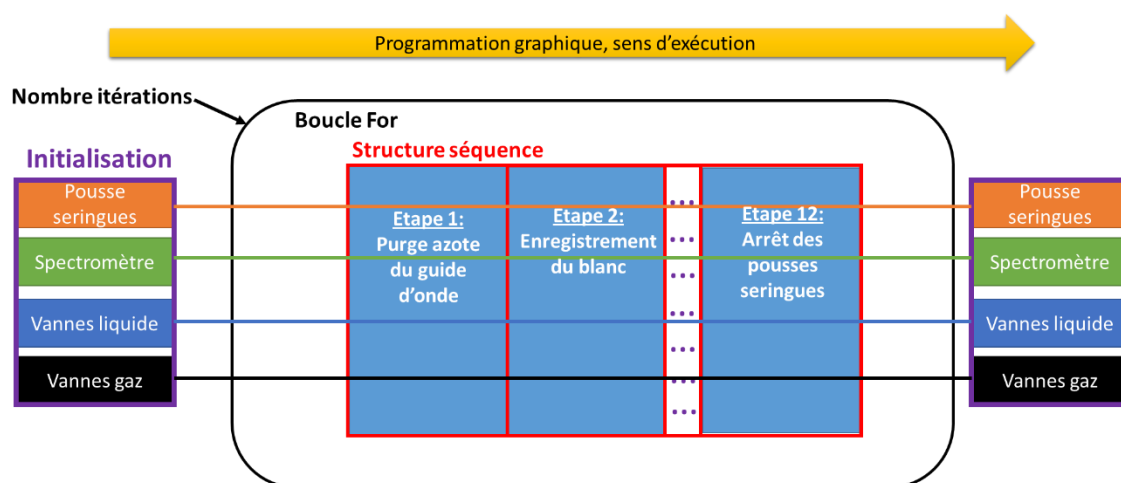


Figure 113: Structure du programme graphique LabVIEW

4.4.5.3 Protocole expérimental, principe

4.4.5.3.1 Protocole de mesure

Dans un premier temps le canal liquide est purgé avec le nouvel échantillon. Le temps de purge est adapté en fonction de la longueur des tubes qui relient les seringues au dispositif et du débit utilisé. Le guide d'onde est ensuite purgé durant cinq minutes pour pouvoir mesurer le spectre de référence. Quatre spectres d'absorbance sont ensuite réalisés sous flux d'azote dans le guide d'onde. Si la purge a bien été effectuée, les quatre premiers spectres présentent une ligne de base avec une absorbance à zéro. Ensuite le flux d'azote est coupé et la mesure des spectres continue jusqu'à la stabilisation des pics d'absorbance, signe que l'équilibre liquide vapeur est atteint.

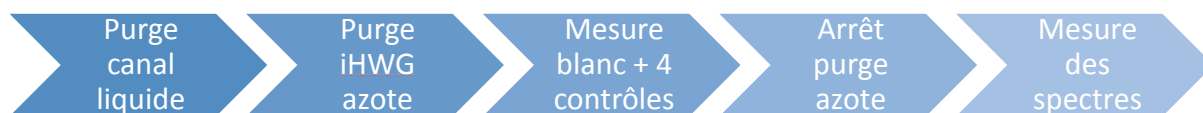


Figure 114: processus de mesure

4.4.5.3 Détermination de l'activité d'un composé

La détermination de l'activité chimique nécessite de mesurer le solvant pur puis l'échantillon (Figure 115). Les pics d'absorbances spécifiques du solvant à analyser sont ensuite intégrés. Lorsque les pics sont stabilisés, une valeur moyenne de l'aire intégrée est calculée pour le solvant pur A_0 et pour l'échantillon A_i . L'activité est ensuite calculée par le rapport des aires intégrées (équation (53)).



Figure 115: processus de détermination de l'activité

$$a_i(x_i) = \frac{A_i}{A_0} \quad (53)$$

L'incertitude associée à l'activité peut être calculée en utilisant la loi de propagation de l'incertitude (équation (54)). Dans notre cas l'incertitude sur l'aire est déterminée par l'écart type de la population des intégrales A_i et A_0 . Ainsi l'incertitude complète sur l'activité, $u_c(a_i)$ peut être calculée. Son incertitude élargie $U(a_i)$ utilise un facteur d'élargissement de 2 pour un niveau de confiance de 95,4 %, valeur standard dans les laboratoires¹⁰⁴.

$$u_c^2(a_i) = \left(\frac{\partial a_i}{\partial A_i}\right)^2 u^2(A_i) + \left(\frac{\partial a_i}{\partial A_0}\right)^2 u^2(A_0) \quad (54)$$

$$\begin{aligned} u(A_i) &= \sigma_0 \\ u(A_0) &= \sigma_i \end{aligned} \quad (55)$$

$$u_c(a_i) = \sqrt{a_i^2 \left(\frac{\sigma_i^2}{A_i^2} + \frac{\sigma_0^2}{A_0^2} \right)} \quad (56)$$

$$U(a_i) = 2 \cdot u_c(a_i) \quad (57)$$

$$a_i = a_{i\text{moy}} \pm U(a_i) \quad (58)$$

4.5 PREMIERS TESTS ET VALIDATION DU DISPOSITIF

4.5.1 EXPERIENCE INITIALE : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET ACTIVITES CHIMIQUES DU SOLVANT ORGANIQUE

La première expérience réalisée avec le dispositif avait pour but d'observer la variation d'activité du solvant organique lors de l'agrégation des extractants avec les ions. Le système d'extraction alors étudié au laboratoire a été retenu. Celui-ci est composé d'une phase aqueuse acide contenant les nitrates de lanthanides et d'une phase organique (dodécane), non miscible, contenant l'extractant TODGA dissous qui ne s'évapore pas. Dans ce système les lanthanides sont bien extraits. L'agrégation de TODGA en phase organique doit donc normalement modifier l'activité du dodécane. Quatre phases organiques différentes ont été préparées afin d'attribuer spécifiquement la variation d'activité à une agrégation avec les lanthanides :

- Dodécane
- Dodécane + TODGA 100 mM
- Dodécane + TODGA (contacté avec une phase aqueuse acide sans lanthanides)
- Dodécane + TODGA (contacté avec une phase aqueuse acide avec lanthanides)

4.5.1.1 Schéma du banc expérimental

Le banc expérimental est composé d'un pousse-seringue pour injecter l'échantillon dans le canal liquide, d'un spectromètre FTIR, d'un détecteur IR et du dispositif d'analyse. La purge en azote du guide d'onde est effectuée avec des vannes manuelles. Le banc est placé sur un plan de travail où la température n'est donc pas contrôlée (Figure 116).

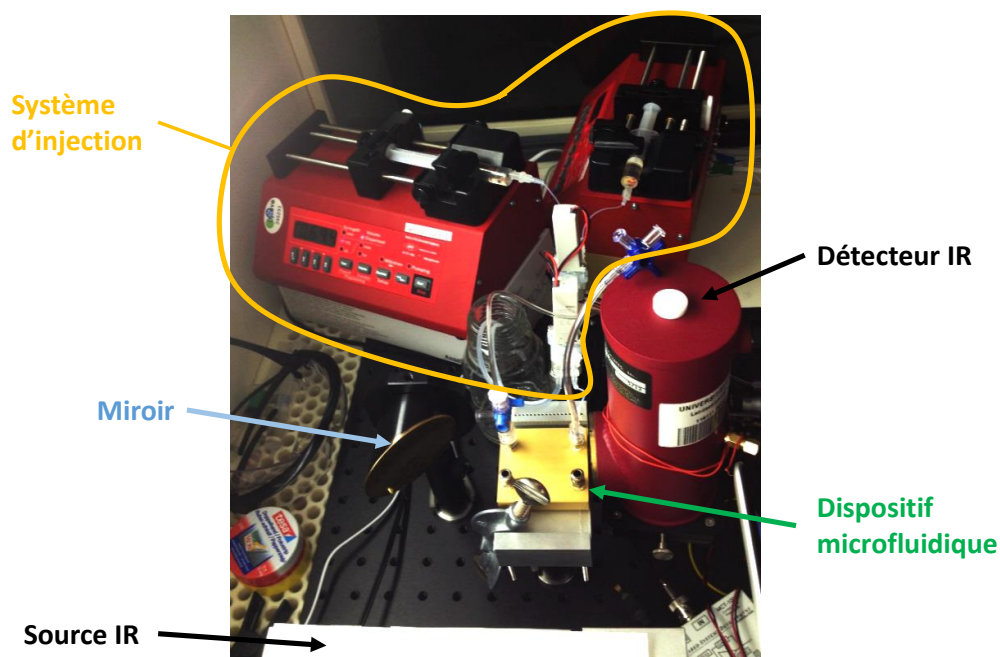


Figure 116: Dispositif expérimental FTIR avec système d'injection et puce microfluidique IR

4.5.1.2 Protocole de mesure

Tout d'abord, un spectre de référence « blanc », sans liquide dans le canal microfluidique est réalisé. Ensuite l'échantillon est injecté avec un débit constant de 20 $\mu\text{L}/\text{min}$. Puis le guide d'onde est purgé de toutes molécules gazeuses indésirables par l'injection d'un gaz inerte afin d'enregistrer le spectre référence. L'acquisition des spectres d'absorbance débute en maintenant le flux de gaz inerte pour vérifier si le blanc a été bien réalisé, c'est à dire avec l'obtention d'un spectre d'absorbance sans pics d'absorption. Le flux de gaz inerte est ensuite arrêté tout en poursuivant l'acquisition des spectres. L'acquisition est arrêtée lorsque les pics d'absorption sont stabilisés indiquant que l'équilibre est atteint. La même procédure est effectuée trois fois pour chaque échantillon. Enfin les pics correspondant au solvant, le dodécane, sont intégrés en fonction du temps pour les différents échantillons.

4.5.1.3 Résultats

L'aire des pics correspondant au dodécane a été intégrée en fonction du temps (Figure 117 et Figure 118). Pour chaque échantillon l'aire des pics du dodécane augmente au cours du temps signe que les molécules de dodécane s'évaporent du canal liquide et diffusent vers le guide d'onde. L'échantillon de dodécane pur semble avoir une activité plus faible que les trois autres échantillons. Pour les trois mélanges, la cinétique est identique et les barres d'erreurs ne permettent pas de conclure sur une possible variation d'activité. Seule la pression de vapeur du dodécane est plus faible qu'en présence des autres éléments ce qui n'est pas conforme, en première approximation, aux attentes au niveau de la physico-chimie où le solvant pur doit avoir la pression de vapeur maximale.

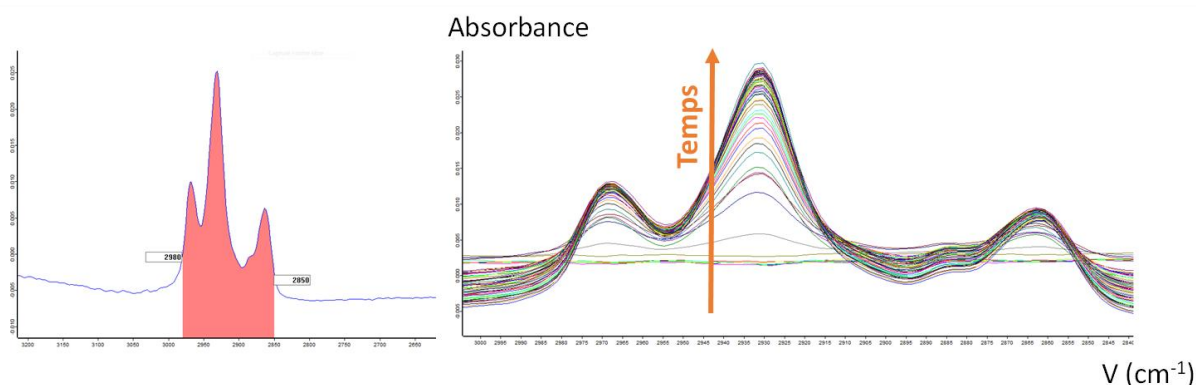


Figure 117: à gauche, intégration des pics correspondant au dodécane, à droite évolution de l'absorbance en fonction du temps

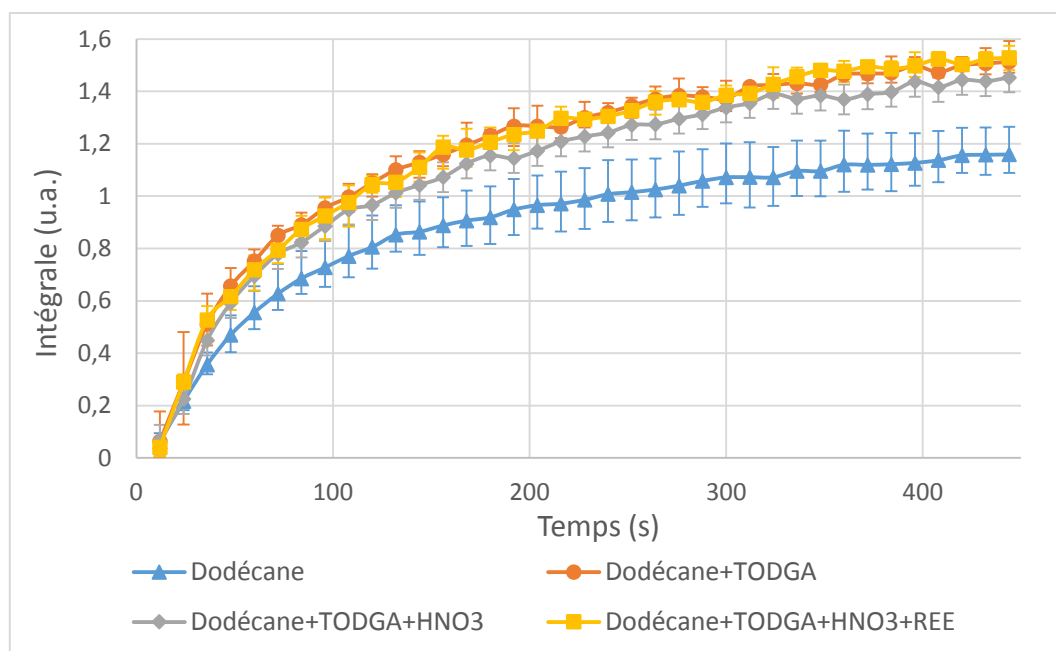


Figure 118: Suivi de l'absorbance de différents échantillons au cours du temps, Evolution de l'absorption au cours du temps pour différents échantillons

4.5.1.4 Conclusion

Dans le dodécane, l'extractant TODGA se structure sous forme de micelles. Selon la physico-chimie, cette structuration devrait engendrer une réduction de la pression vapeur, mais les résultats montrent l'inverse. Pour ce système, il n'y a pas de valeurs tabulées dans la littérature pour comparer les résultats. Ce comportement pourrait être causé par la température du banc expérimental qui n'est pas contrôlée.

Lors de ces premières expériences, le banc expérimental n'était pas automatisé et l'ensemble des opérations étaient effectuées manuellement comme l'ouverture et la fermeture des vannes mais aussi le lancement des spectres. Pour affiner la reproductibilité des résultats et diminuer les sources de bruits induites par l'approche manuelle, le banc expérimental a été instrumenté et automatisé.

4.5.2 MESURE DE L'ACTIVITE DE L'EAU DANS LE SYSTEME BINAIRE NaCl-EAU

Pour valider la preuve du concept du dispositif iHWG-microfluidique, un système de référence connu et simple à étudier a été choisi. Le mélange binaire NaCl-Eau a été retenu car les valeurs d'activité de l'eau sont tabulées dans la littérature avec une grande précision. De plus, ce mélange est composé d'un seul composé volatil : l'eau. Mais de telles mesures sont particulièrement difficiles en raison du court chemin optique dans le guide d'onde comparé à celui à l'extérieur. Par conséquent, toute vapeur d'eau parasite sur le trajet optique à l'extérieur du guide d'onde doit être évitée.

4.5.2.1 Description du banc expérimental

Le dispositif iHWG-microfluidique a été couplé optiquement au spectromètre FTIR en utilisant un miroir parabolique hors axe. Après propagation à travers le canal iHWG, le rayonnement IR en sortie a été guidé vers un détecteur DTGS interne par un autre miroir parabolique et deux miroirs plans (Figure 119). Les spectres IR ont été enregistrés dans la fenêtre spectrale de 4500 à 750 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} .

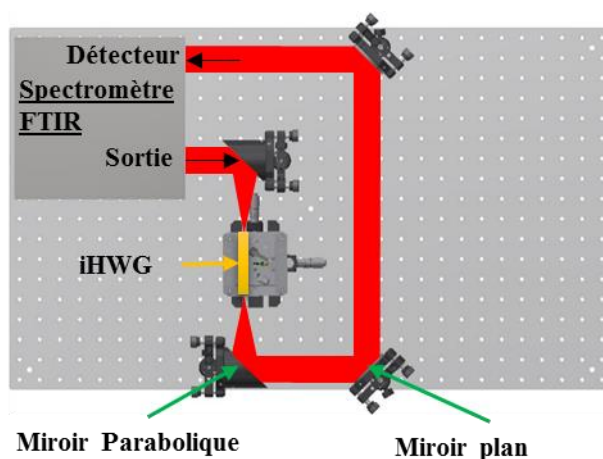


Figure 119: Vue de dessus du banc expérimental, trajet du faisceau IR représenté en rouge

Pour maintenir constante la température, l'ensemble de l'expérience a été placé dans la chambre thermostatisée réglée à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (Figure 120). De plus la chambre thermostatisée a été purgée continuellement par de l'azote pour éliminer l'humidité de l'air sur le trajet optique du faisceau infrarouge.

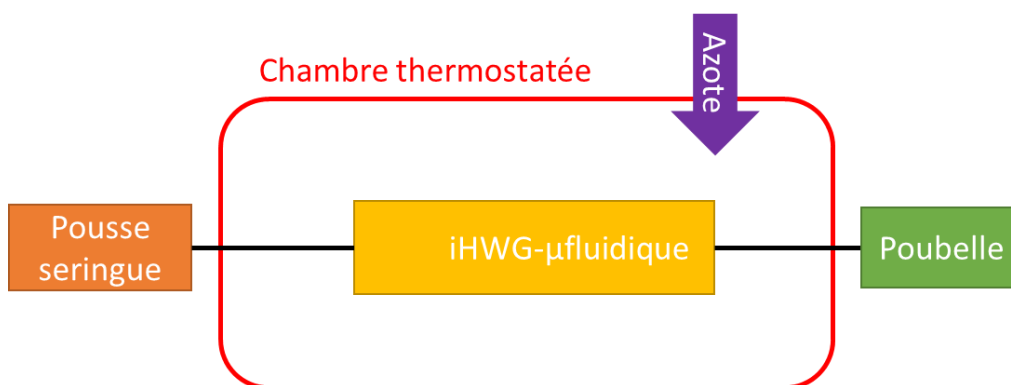


Figure 120: Schéma général du banc expérimental

Un pousse-seringue injecte l'échantillon à un débit constant de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les mélanges de NaCl-eau ont été préparés en dissolvant le NaCl dans de l'eau MilliQ. Des mélanges de concentration 100, 200 et 300 g/L en NaCl ont été mesurés.

4.5.2.2 Protocole de mesure

Un protocole a été développé pour la mesure de différents mélanges NaCl-Eau. Tout d'abord, 2 ml de l'échantillon sont injectés à l'intérieur du canal pour purger l'échantillon précédent. Ensuite, le guide d'onde est purgé avec de l'azote à un débit constant pendant 5 min, assurant une purge complète du volume gazeux. Alors que le guide d'onde est encore purgé avec de l'azote, un spectre de référence est enregistré. Ensuite, quatre spectres d'absorbance sont enregistrés tout en continuant la purge du guide d'onde pour le contrôle de la référence. Finalement, la purge en azote est stoppée et les mesures FTIR des vapeurs de l'échantillon sont initiées tout en perfusant l'échantillon à un débit de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les mesures d'eau pure ont été répétées cinq fois et chaque mélange trois fois dans un ordre aléatoire.

4.5.2.3 Analyse

Les spectres d'absorbance enregistrés montrent plusieurs pics dus aux absorptions des molécules d'eau. Les pics correspondants ont été intégrés en utilisant des frontières d'intégration de 3900-3600 cm^{-1} et 1875-1350 cm^{-1} . Les intégrales des pics d'eau augmentent au cours du temps et atteignent un plateau lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Les valeurs des plateaux diminuent lorsque la concentration de sel augmente.

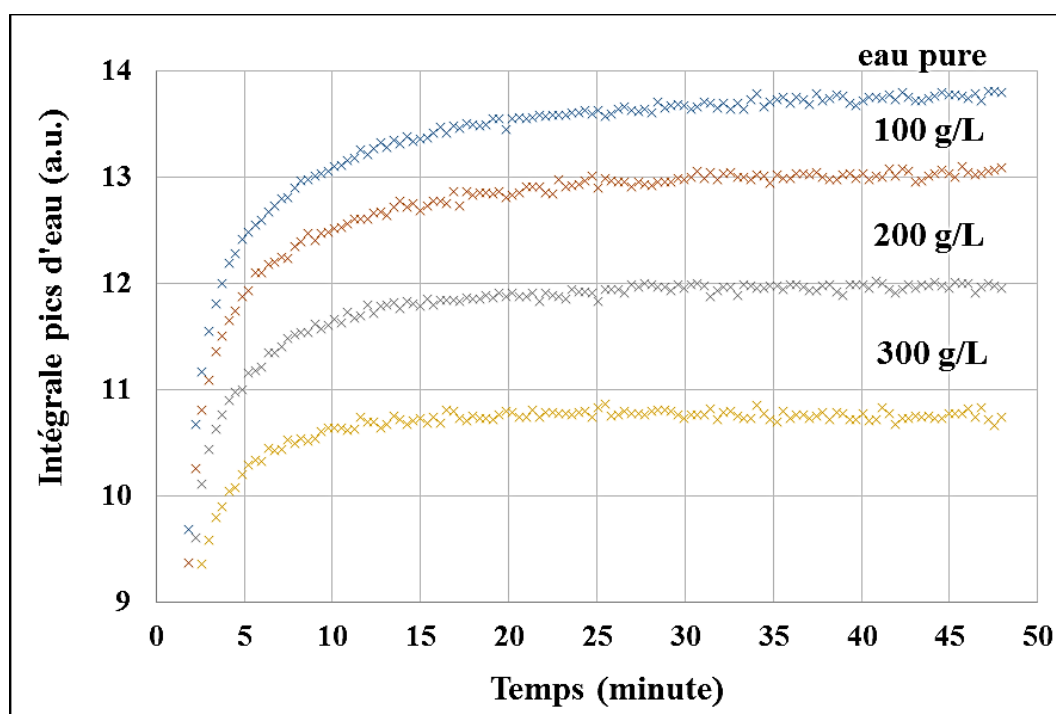


Figure 121 : Intégrale des pics d'eau en fonction du temps et de la concentration en NaCl à 25°C

La Figure 122 montre l'évolution de l'activité de l'eau en fonction de la molarité en NaCl. Les activités des mélanges étudiés ont été obtenues en divisant les intégrales des pics d'eau des mélanges par l'intégrale de l'eau pure (équation (53)). Les vingt derniers points de chaque

mesure, où l'équilibre thermodynamique est atteint, sont utilisés. Les écarts types ont permis de calculer les incertitudes sur l'activité (équation (56)).

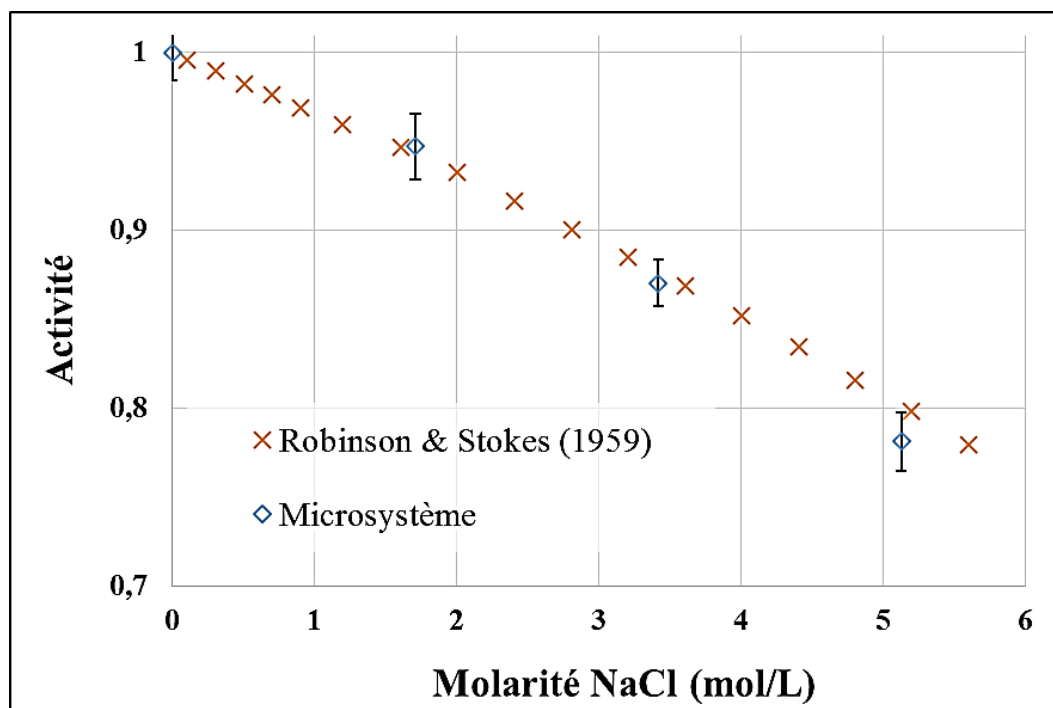


Figure 122: L'activité de l'eau en fonction de la concentration de NaCl à 25°C mesurée par le dispositif iHWG-microfluidique comparée aux valeurs de la littérature

4.5.2.4 Résultats

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature tabulée par Robinson et Stokes en 1959⁹². A 5,1 mol/L, la mesure d'activité présente un écart de 1,3 % à la littérature. Cet écart peut s'expliquer par la difficulté à bien dissoudre le NaCl à proximité de la limite de solubilité de 6,16 mol/L à 25°C.¹²⁴ L'incertitude sur l'activité varie entre 1,5 et 2 %.

4.5.2.5 Conclusion

Cette étude présente la première mesure d'activité avec le dispositif iHWG-microfluidique développé. Le bon accord entre les mesures et les données de la littérature permet de valider la mesure de l'activité de l'eau. La purge en azote de l'ensemble du banc expérimental a bien permis de retirer les molécules d'eau du trajet optique. L'étape suivante est de pouvoir suivre plusieurs composés volatils afin de suivre l'activité des différents composés simultanément.

4.5.3 ACTIVITE DE L'ETHANOL DANS LE MELANGE BINAIRE ETHANOL-EAU

Le second système physico-chimique est d'une complexité croissante car il met en jeu deux composés volatils : l'eau et l'éthanol. Le but est ici de montrer la possibilité de mesurer les activités de deux composés simultanément.

4.5.3.1 Description du banc expérimental

Le faisceau infrarouge est dirigé vers le dispositif iHWG-microfluidique avec un miroir parabolique hors axe. Après propagation à travers le canal iHWG, le rayonnement IR arrive en sortie directement sur le détecteur externe MCT (Figure 123). Les spectres IR ont été enregistrés dans la fenêtre spectrale de 4500 à 800 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . L'ensemble de l'expérience a été placé dans la chambre thermostatée réglée à $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Le faisceau infrarouge a été purgé en permanence avec de l'azote de façon localisée (Figure 108). De plus, le spectromètre a été modifié pour purger l'intérieur du boîtier auparavant maintenu à faible humidité par un dessiccant.

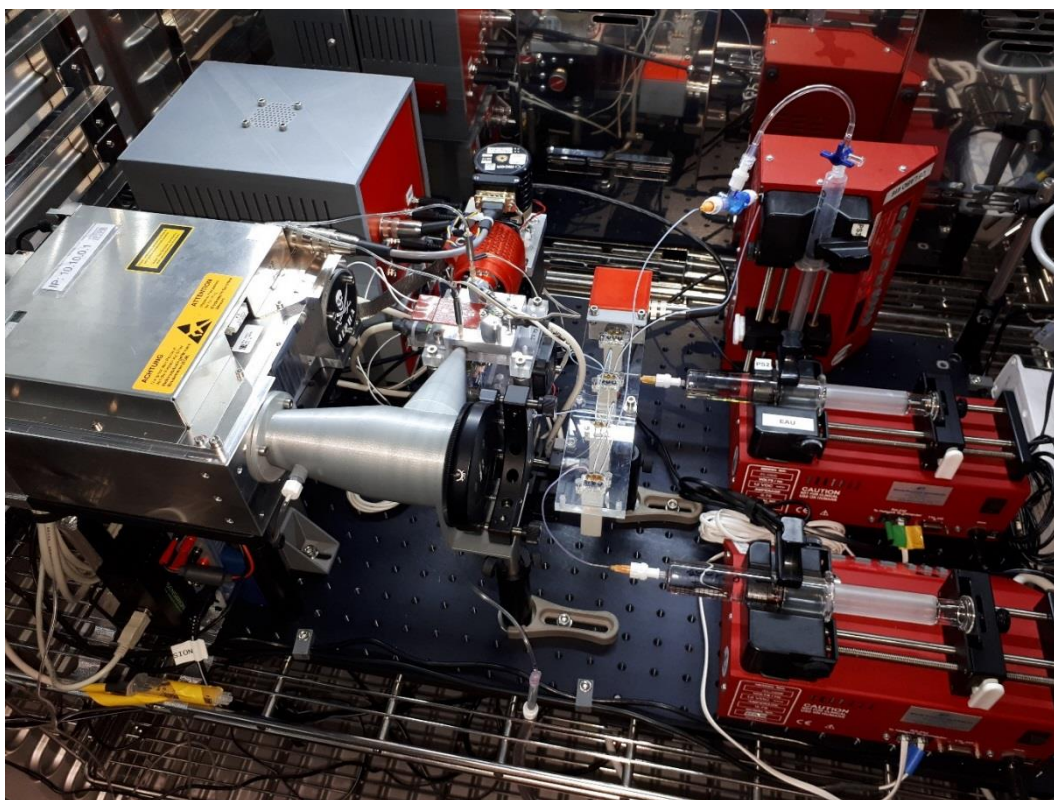


Figure 123: Photographie du banc expérimental dans l'enceinte thermostatée

Deux pousse-seringues permettent d'injecter séquentiellement deux échantillons à un débit constant de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$. Les mélanges de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 % volumique en éthanol ont été préparés par dilution à l'aide de pipettes jaugées et de fioles jaugées présentant une incertitude moyenne de 1%. Les pousse-seringues sont connectés au dispositif d'analyse via des électrovannes dirigées par le programme LabVIEW permettant d'orienter les fluides selon le protocole expérimental souhaité. Entre deux mesures, de l'azote est injecté dans les tubes de la partie liquide pour séparer physiquement deux échantillons et éviter les mélanges.

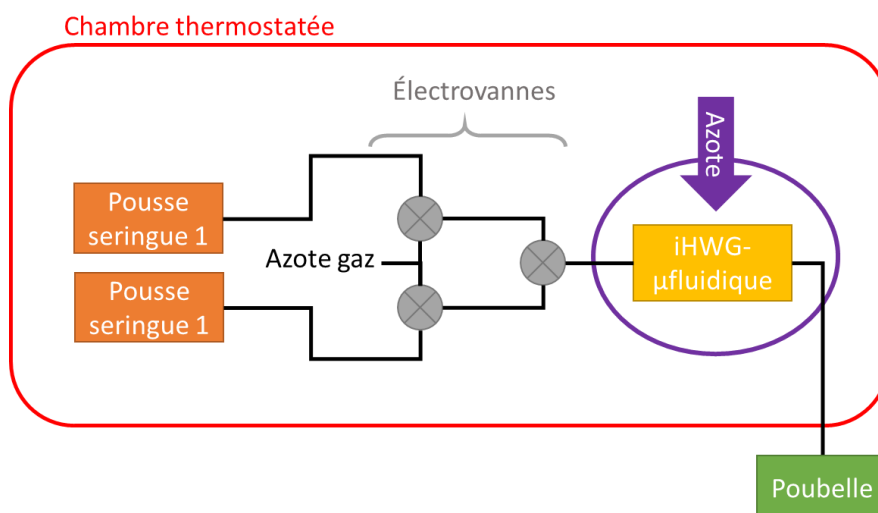


Figure 124: Schéma général du banc expérimental

4.5.3.2 Protocole de mesure et d'analyse

Le protocole de mesure a entièrement été automatisé avec LabVIEW selon la séquence présentée dans le Tableau 9 ci-dessous. La même séquence est reproduite avec le second pousse-seringue pour le second échantillon. Cette méthode permet de réaliser des répétitions de mesures de deux points de façon automatisée.

Tableau 9: Séquence de mesure programmée sous LabVIEW

Etape	Pousse-seringue	Orientation des vannes liquide	Purge Azote guide d'onde	Mesure des spectres	Attente
1	#1, Stop	N2	Fermé	-	5 s
2	#1, 100μL/min	Liquide 1	Fermé	-	5 min
3	#1, 50μL/min	Liquide 1	Ouvert	-	5min
4	#1, 50μL/min	Liquide 1	Ouvert	Référence	-
5	#1, 50μL/min	Liquide 1	Ouvert	4 spectres	-
6	#1, 50μL/min	Liquide 1	Fermé	160 spectres	2 h

Onze points de 0 à 100 % en fraction volumique en Ethanol par palier de 10 % ont été mesurés quatre fois chacun dans un ordre aléatoire. Les spectres ont été intégrés avec les paramètres indiqués dans le Tableau 10 ci-dessous et la procédure de calcul de l'activité utilisée est décrite au paragraphe 4.4.5.3.2. Les zones d'intégrations ont été choisies pour minimiser les superpositions spectrales entre l'éthanol et l'eau.

Tableau 10: Bornes d'intégration des spectres d'absorbance

Élément	Début (cm ⁻¹)	Fin (cm ⁻¹)
Ethanol	3077	2566
Eau	3984	3790

4.5.3.3 Résultats

La Figure 125 présente l'activité de l'eau et de l'éthanol en fonction du pourcentage volumique en éthanol comparées aux valeurs de la littérature de O'Hare *et al.*¹¹² La non-linéarité des courbes obtenues montre le caractère non idéal de ce mélange binaire. Les résultats suivent la tendance des données de la littérature mais présentent un léger écart. Les valeurs de la littérature ne présentent pas de barres d'erreurs qui permettraient de juger précisément de l'écart à nos mesures. L'article de Avila *et al.* présente l'équilibre liquide-vapeur du même mélange mais en comparant la fraction molaire d'éthanol en phase vapeur $y_{\text{éthanol}}$, à la fraction molaire d'éthanol en phase liquide $x_{\text{éthanol}}$.¹²⁵ La Figure 126 compare nos mesures aux articles de Avila et O'Hare et offre une comparaison supplémentaire. Les mesures avec le microsysteme sont proches des valeurs de Avila pour des fractions molaires faibles. L'écart augmente légèrement avec la fraction molaire d'éthanol.

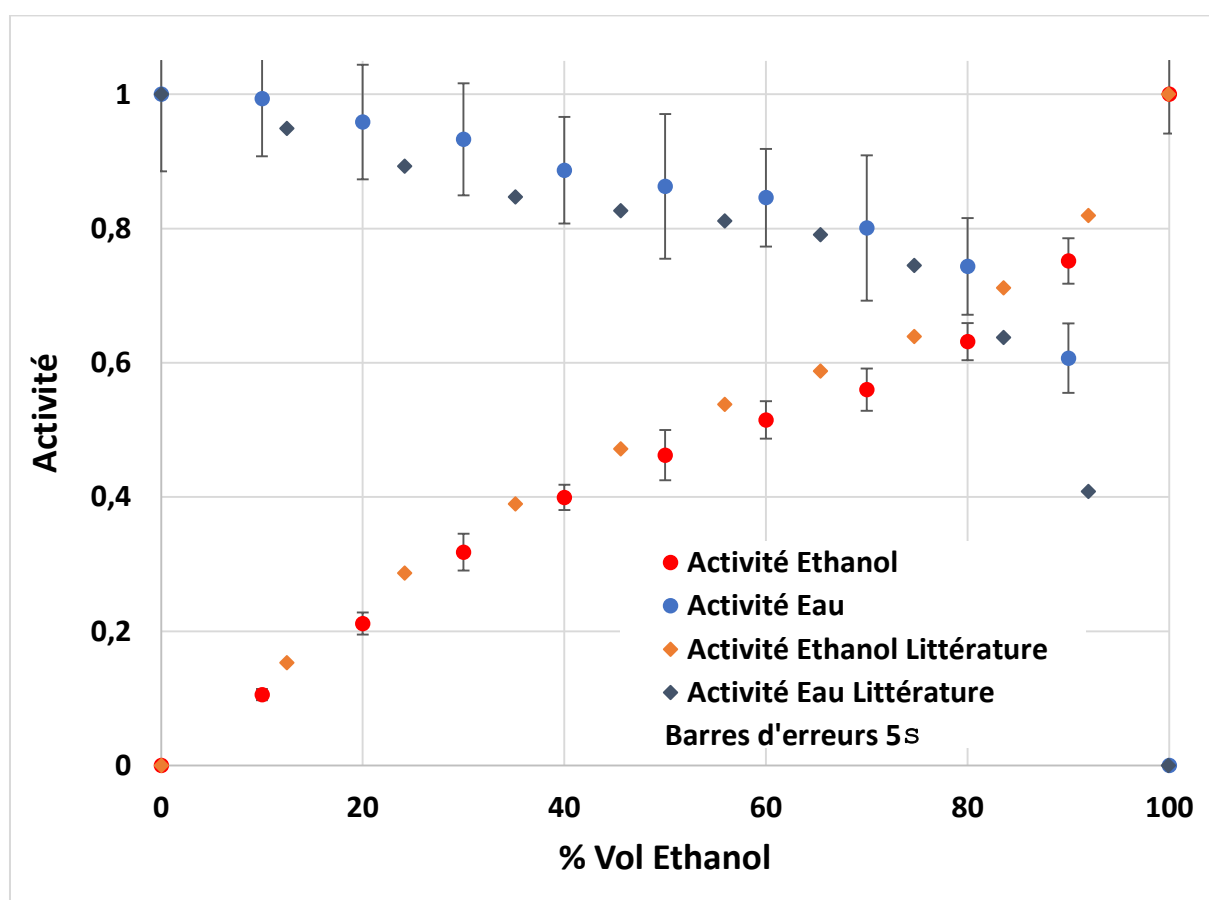


Figure 125: Mesures des activités du système binaire Ethanol-Eau à 20°C, comparaison microsysteme-littérature O'Hare¹¹²

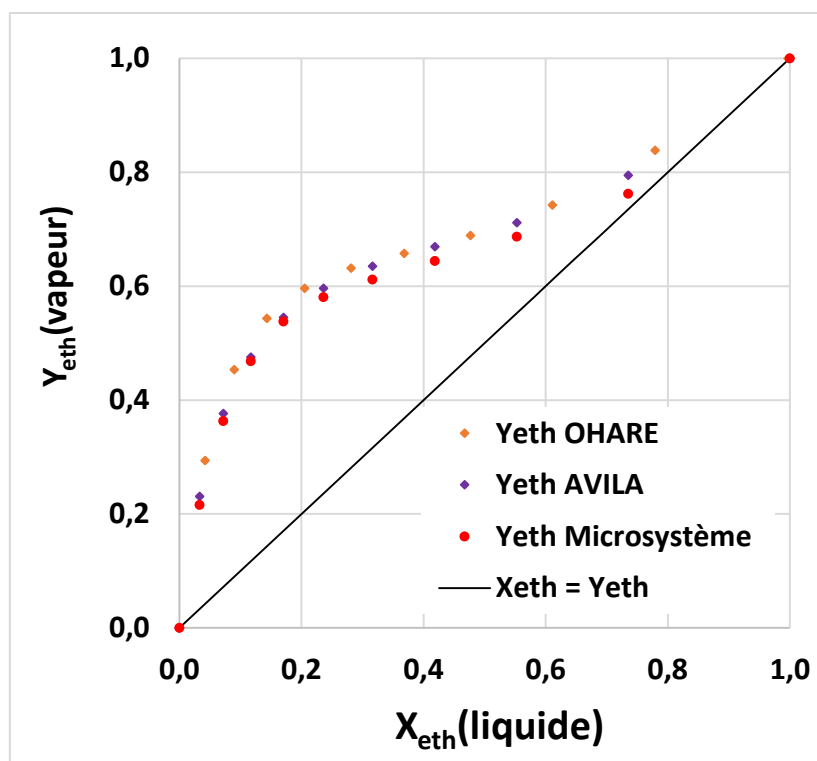


Figure 126: Equilibre liquide vapeur, Ethanol/Eau à 20°C

1.1.1 Conclusion

La comparaison des résultats avec la littérature démontre la possibilité de mesurer l'activité de deux composés simultanément avec le dispositif. Les faibles écarts à la littérature peuvent s'expliquer par les différences dans les méthodes de mesures entre le microsystème et celle de l'étude présentée par O'Hare où les incertitudes ne sont pas indiquées. Dans notre dispositif, une incertitude moyenne de 2 % sur l'activité de l'eau et de 1,2% sur l'activité de l'éthanol est observée. Avec la purge en azote de l'intérieur du spectromètre, l'incertitude sur l'activité de l'eau reste identique à celle de l'étude précédente. En revanche la zone d'intégration des pics d'eau est réduite à cause des superpositions avec les pics d'éthanol mais n'engendre pas d'augmentation de l'incertitude.

Ces mesures ouvrent donc le chemin vers des systèmes plus complexes composés par exemple de trois éléments volatils. L'étude de fluides d'extractions liquide-liquide présentée au début de cette partie pourrait être effectuée de nouveau avec un banc expérimental grandement amélioré.

4.6 PROBLEMATIQUES RENCONTREES

De nombreuses problématiques ont été découvertes lors du travail de développement du dispositif expérimental. Les points les plus importants sont abordés ici car ils permettent de comprendre quelques aspects de l'architecture présentée dans les parties précédentes.

4.6.1 TEMPS D'EQUILIBRAGE

Lors de l'étude du mélange binaire éthanol-eau les premières expériences réalisées, d'une durée d'une heure, montrent une montée rapide du signal mais sans atteindre un plateau, une pente résiduelle était systématiquement observée. En augmentant le temps d'acquisition d'une heure à seize heures le signal se stabilise (Figure 127). Pourtant le transfert de masse de la phase liquide à la phase gazeuse à l'interface liquide-membrane nécessite théoriquement 10 ns pour atteindre un équilibre d'après l'étude par dynamique moléculaire de Bley *et al.* (Figure 128).¹²⁶ Le transfert de l'interface liquide/gaz à la zone d'analyse, le guide d'onde, semble donc être l'étape limitante. Une étude du temps nécessaire à la diffusion des molécules à travers les étages du dispositif a alors été réalisée.

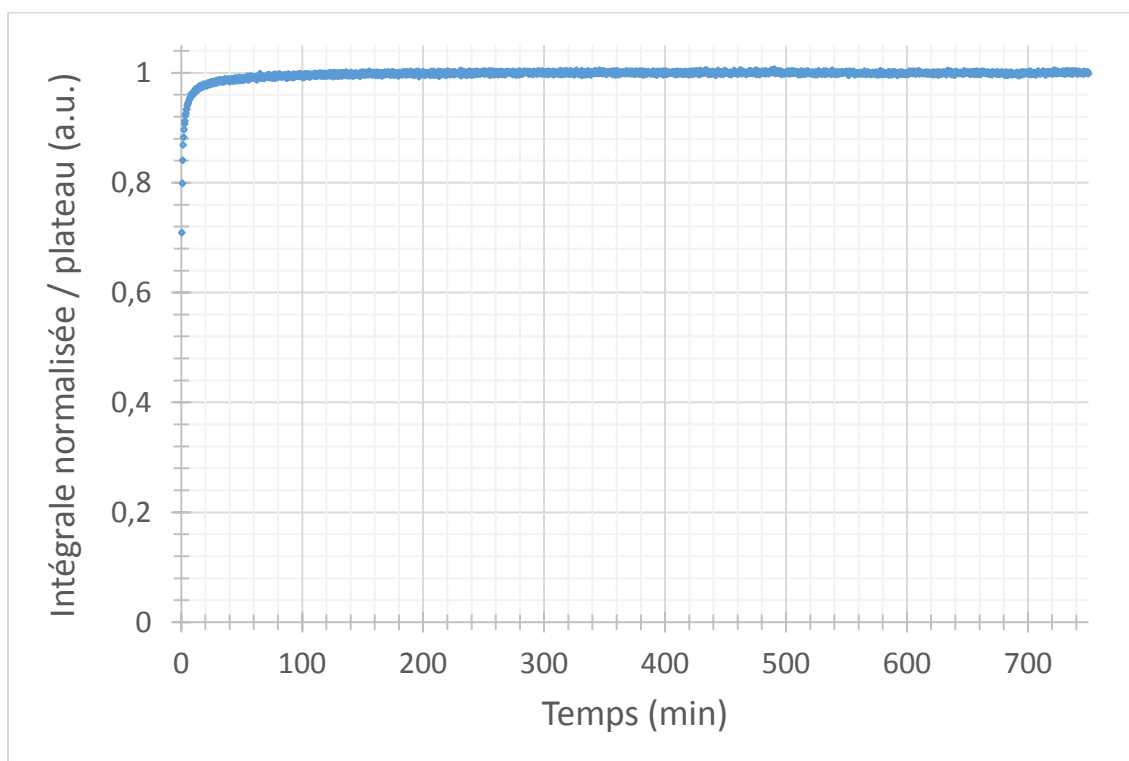


Figure 127: Cinétique d'évaporation de l'éthanol vers le guide d'onde

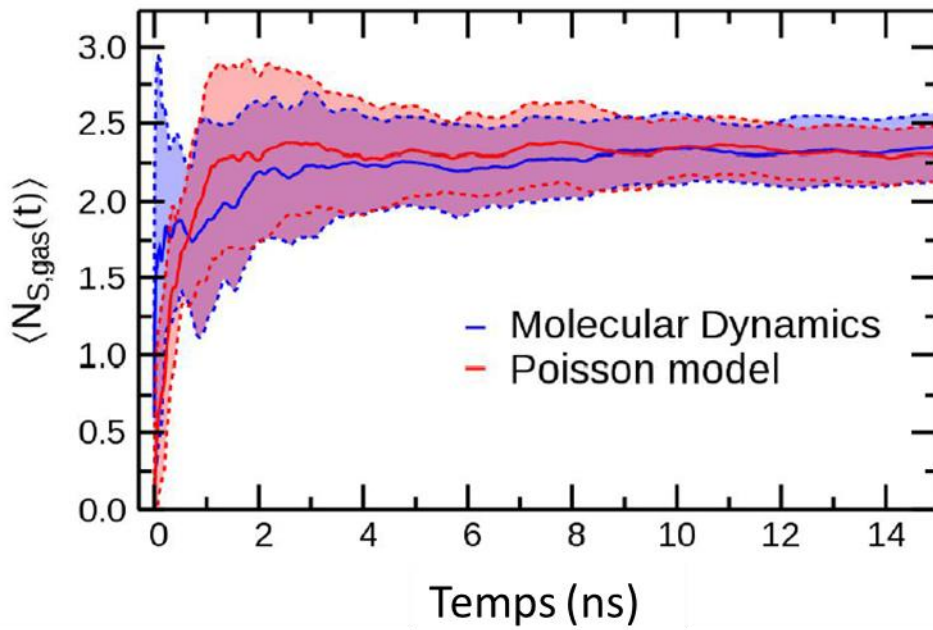


Figure 128: cinétique d'évaporation du mélange Ethanol/Eau, dynamique moléculaire, extrait et adapté¹²⁶

La diffusion des molécules à travers les différents étages peut être étudiée à l'aide de la seconde loi de Fick modélisant la variation de concentration d'une molécule en fonction du temps, de la position et du coefficient de diffusion dans le milieu étudié (équation (59)).

$$\text{Seconde loi de Fick } \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (59)$$

La résolution de cette équation différentielle dans une dimension, par exemple sur un axe x (Figure 129), en se limitant aux deux premiers termes de la série de Taylor donne :

$$C_1(t) = C_0 \left[1 - 2 \left(\frac{dx}{2\sqrt{D t \pi}} \right) \right] \quad (60)$$

avec C_0 la concentration pour $x = 0$ et C_1 pour $x = x + dx$

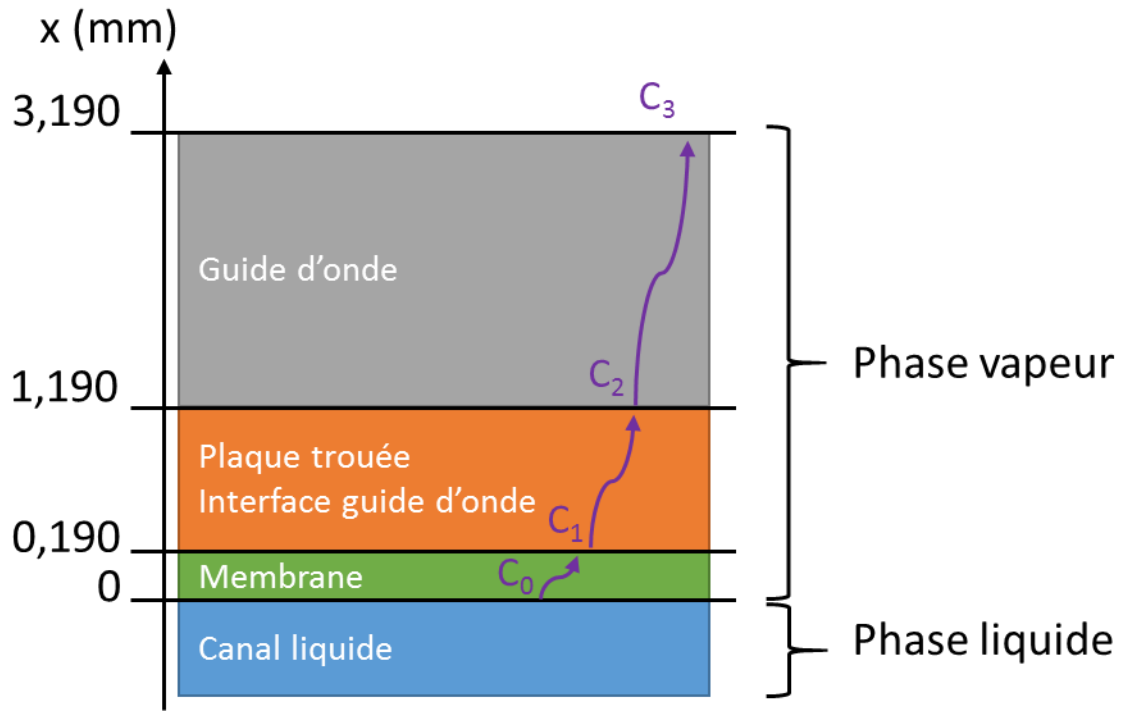


Figure 129: Etages du dispositif infrarouge

Les différents étages du microsystème peuvent être modélisés avec une loi de Fick. La vapeur diffuse d'abord à travers la membrane en PTFE de 190 μm d'épaisseur, porosité 70% (estimation) et tortuosité 1/1,5 (estimation).¹²⁷ Pour un milieu poreux, une diffusion effective D_{eff} est calculée par correction de la diffusion normale.

$$D_{eff} = \frac{\varphi}{\tau} D \text{ avec } \varphi \text{ la porosité et } \tau \text{ la tortuosité} \quad (61)$$

La vapeur traverse ensuite une partie intermédiaire composée de trous de 400 μm de diamètres recouvrant 6% de la surface (porosité 6%, tortuosité 1). Enfin la vapeur arrive dans le guide d'onde de 2 mm de hauteur. Les trois équations suivantes peuvent donc être définies pour caractériser la diffusion dans chacun des étages.

$$C_1 = C_0 \left[1 - 2 \left(\frac{dx}{2\sqrt{D_{eff,membrane} t \pi}} \right) \right] \quad (62)$$

$$C_2 = C_1 \left[1 - 2 \left(\frac{dx}{2\sqrt{D_{eff,interface} t \pi}} \right) \right] \quad (63)$$

$$C_3 = C_2 \left[1 - 2 \left(\frac{dx}{2\sqrt{D_{Ethanol} t \pi}} \right) \right] \quad (64)$$

En regroupant les trois équations, on obtient la variation temporelle de concentration de molécules dans le guide d'onde en fonction du temps :

$$C_3(t) = C_0 \left[1 - 2 \left(\frac{Epaisseur_{membrane}}{2\sqrt{D_{Eff,membrane} t \pi}} \right) \right] \left[1 - 2 \left(\frac{Hauteur_{interface}}{2\sqrt{D_{Eff,interface} t \pi}} \right) \right] \left[1 - 2 \left(\frac{Hauteur_{iHWG}}{2\sqrt{D_{Ethanol} t \pi}} \right) \right] \quad (65)$$

Cette expression analytique permet de modéliser la cinétique d'évaporation en fonction du temps. Un programme a été développé sous Python pour réaliser un ajustement des courbes d'évaporation obtenues par la fonction définie ci-dessus. Seul le paramètre C_0 est ajustable. L'ajustement du modèle sur la cinétique d'évaporation d'éthanol montre un comportement similaire (Figure 130). Le temps de stabilisation du signal infrarouge s'explique donc par la limitation en diffusion des molécules depuis l'interface liquide/gaz. Afin de réduire au maximum le temps d'équilibrage, la distance entre le canal liquide et le guide d'onde doit donc être minimale. C'est pour cela que la plaque trouée a été diminuée en épaisseur de 3 à 1 mm.

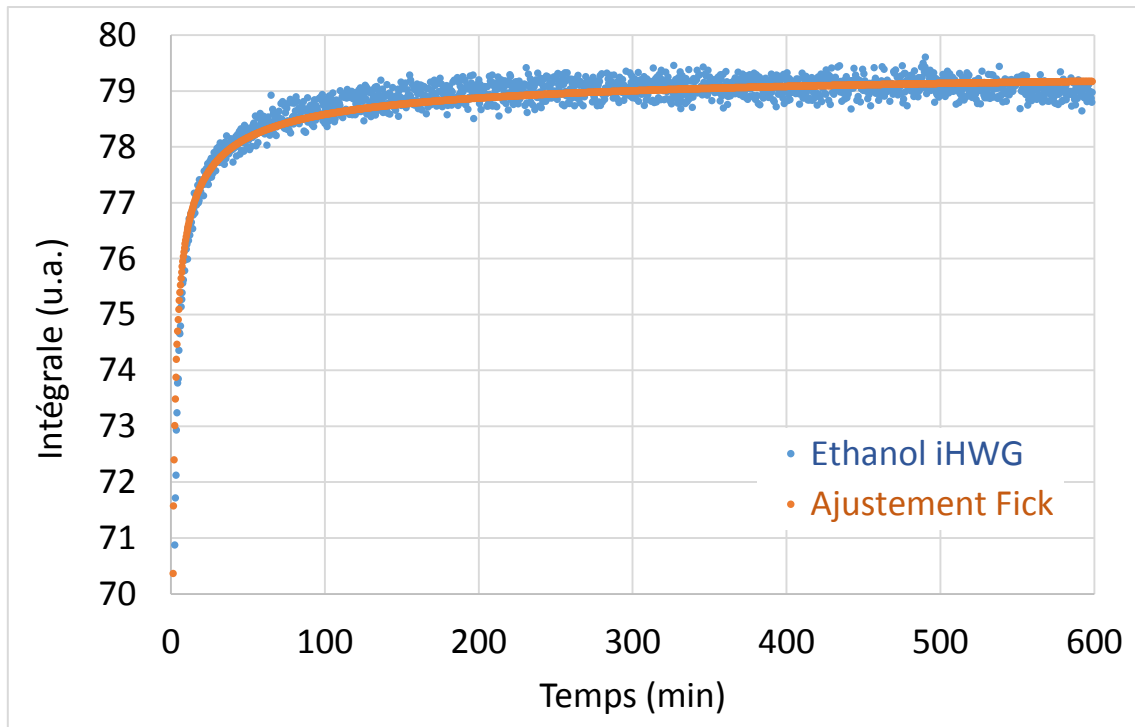


Figure 130: Ajustement du modèle diffusif aux données expérimentales

4.6.2 CONDENSATION

Lors de la mesure de certains mélanges eau-éthanol une large bosse d'absorption a été observée entre 3500 et 3000 cm^{-1} (spectre rouge, Figure 131). Dans un spectre infrarouge, des pics avec une forme élargie peuvent provenir d'une phase liquide. En effet dans les liquides, il n'y a pas de structures roto-vibrationnelles fines comme dans les gaz.¹²⁸ Cette bosse est donc la signature de la formation d'une phase liquide dans le guide d'onde. Le guide d'onde n'est pas rempli de liquide car il y a encore une transmission du signal vers le détecteur. L'hypothèse est que cette bosse est due à une condensation de la vapeur sur un point froid du guide d'onde. Pour pallier ce problème, une résistance chauffante a été ajoutée au dispositif ainsi qu'un adhésif double-face conducteur thermique pour les fenêtres BaF_2 (Figure 131). La résistance chauffante assure un gradient de température de 2°C entre le guide d'onde et la partie liquide. Il permet de privilégier la condensation à l'interface liquide-vapeur. La mesure montre alors une disparition de cette bosse.

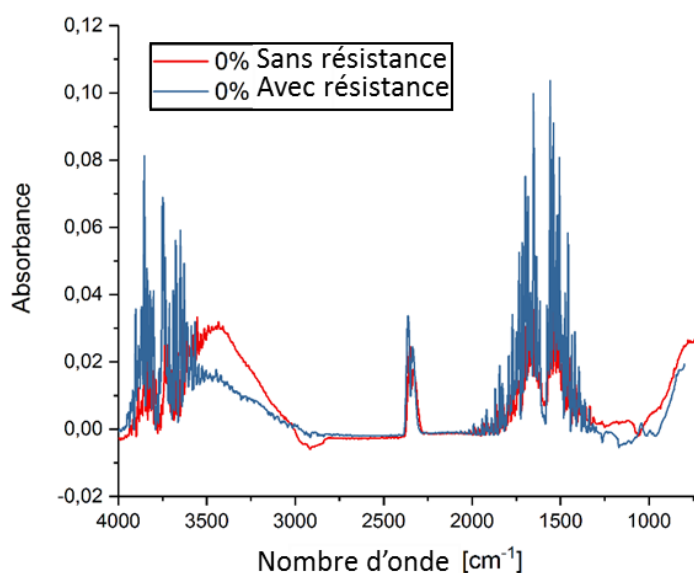


Figure 131: Spectres d'absorbances avec et sans résistance chauffante

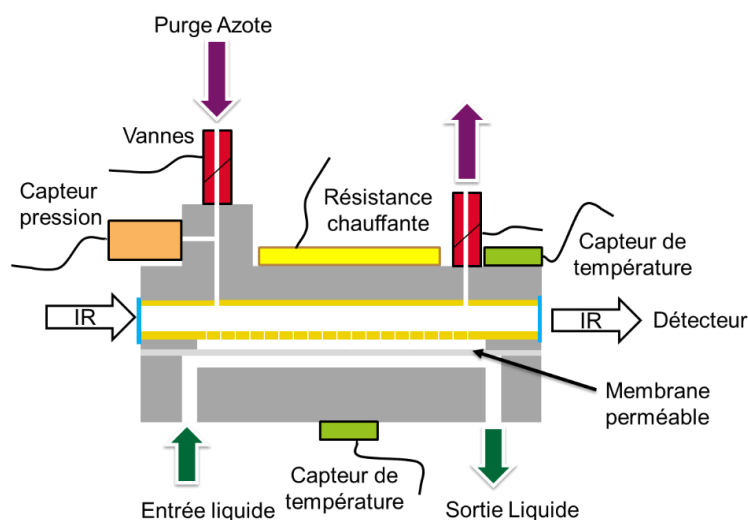


Figure 132: Ajout d'une résistance chauffante au dispositif

Un programme LabVIEW permet d'asservir la température entre le bas et le haut du dispositif. L'utilisateur rentre la différence de température souhaitée et peut visualiser l'évolution des paramètres : températures, humidités relatives et la pression (Figure 133). Le programme exécute une boucle « while » qui commande la résistance chauffante en fonction des températures. Le programme enregistre aussi l'ensemble des paramètres (Figure 134).

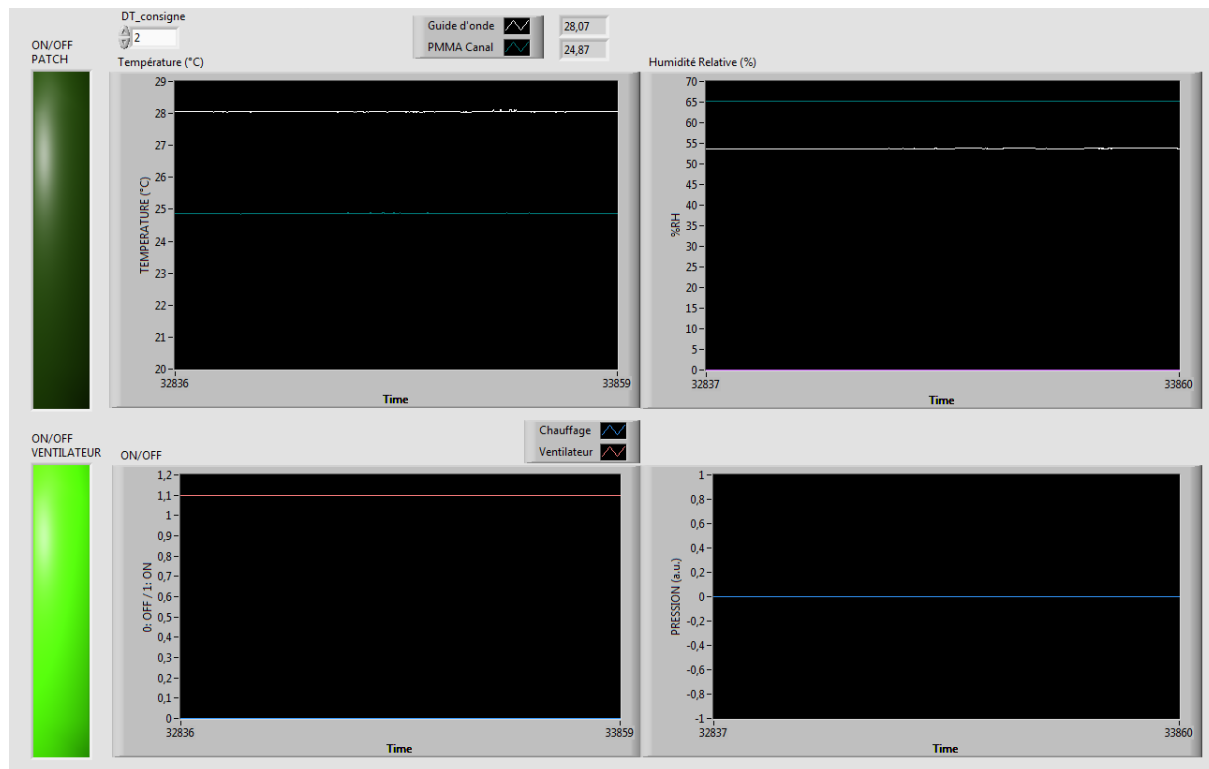


Figure 133: Interface utilisateur du programme LabVIEW d'asservissement de température

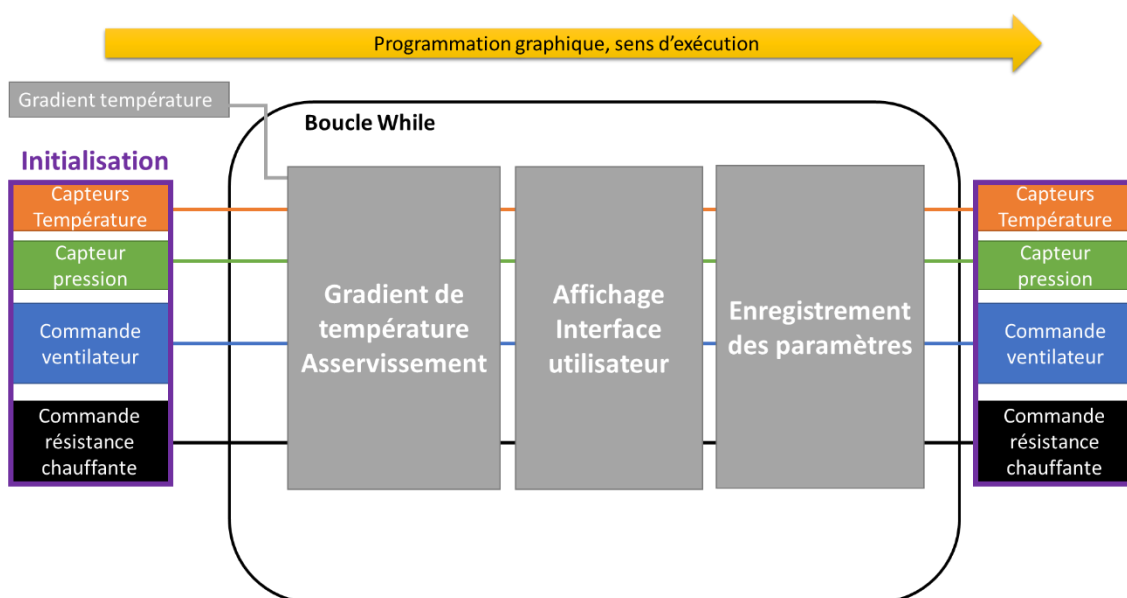


Figure 134: Structure du programme graphique LabVIEW d'asservissement de température

4.6.3 INTEGRATION D'UNE MEMBRANE PTFE

Dans le dispositif la membrane permet de retenir le liquide dans le canal microfluidique tout en laissant évaporer les molécules volatiles vers le guide d'onde. La membrane PTFE poreuse doit donc séparer la partie liquide et gazeuse. La solution choisie pour intégrer la membrane consiste à la placer en sandwich entre deux plaques et d'exercer une pression importante pour assurer l'étanchéité. Il a aussi fallu trouver la bonne position de l'entrée de l'échantillon liquide par rapport à la membrane (numéro 20, Figure 135). Si le liquide arrive tangentiellement à la membrane (Fig 3b, Figure 135), il y a un risque que le liquide passe des deux côtes de celle-ci. L'étanchéité n'est alors plus assurée. Une injection du liquide perpendiculairement à la membrane a donc été privilégiée (Fig 3c, Figure 135). Dans cette configuration la membrane est compressée entre les deux plaques et le liquide reste dans le canal.

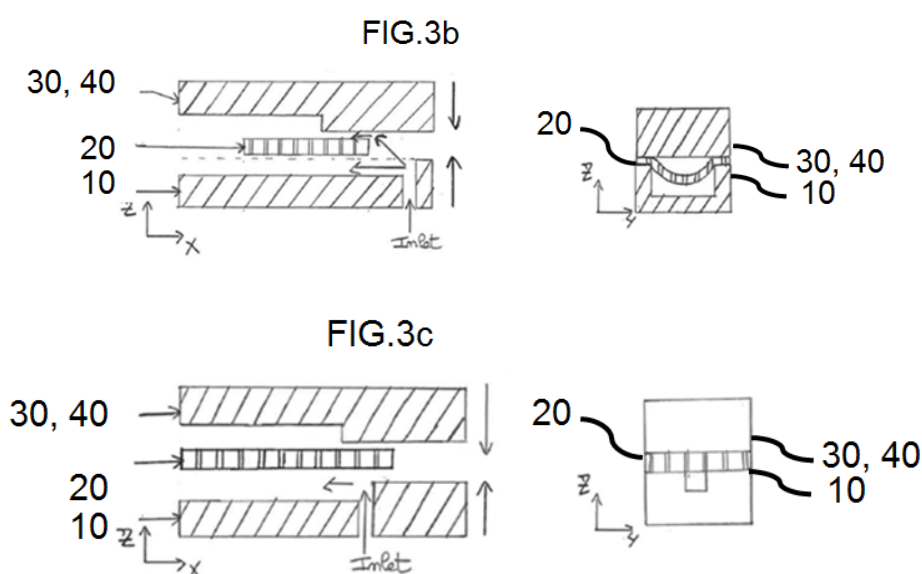


Figure 135: vues en coupe illustrant les difficultés d'intégration d'une membrane, Brevet dépôt n° EP17198247.3

4.7 CONCLUSION

La mesure de l'activité chimique offre des informations importantes dans l'étude des procédés d'extraction liquide-liquide. Les techniques instrumentales existantes fonctionnent principalement sur l'étude de l'équilibre thermodynamique pour remonter aux valeurs d'activités chimiques par les lois de Raoult comme par exemple la méthode VPO. Cependant la mesure en ligne de l'activité n'existe pas. Le développement du système microfluidique attaché à un guide d'onde infrarouge nouvelle génération iHWG est donc un concept innovant. L'objectif de ce concept est de tirer entièrement partie du dispositif d'extraction en microsystème en automatisant les mesures en ligne. Les études des mélanges NaCl-eau et eau-éthanol ont permis d'améliorer de façon itérative le dispositif pour arriver à la version fonctionnelle présentée dans ce manuscrit. Le dispositif développé a été breveté puis a fait l'objet de différentes communications dans des journaux et lors de conférences. Ces résultats ont permis de réaliser une preuve de concept de la mesure d'activité chimique en microsystème. Les prochaines mesures pourront porter sur des fluides plus complexes tels que les phases d'extraction liquide-liquide. Le banc expérimental pourra être amélioré en guidant le faisceau infrarouge par des fibres optiques couplées au guide d'onde supprimant la nécessité de travailler avec une atmosphère azote pour l'étude de l'eau.^{121,129,130} Enfin la réduction de la distance de diffusion entre le canal microfluidique et le guide d'onde permettrait de réduire le temps pour obtenir l'équilibre liquide-vapeur.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'extraction liquide-liquide est un procédé chimique de séparation mettant en jeu des fluides complexes. Les ions à séparer sont dissous dans un solvant aqueux tandis que les molécules extractantes sont dissoutes dans un solvant organique. La performance de l'extraction varie en fonction des paramètres tels que la concentration des ions, la concentration des extractants, le pH ou encore la température. Pour déterminer le point de fonctionnement optimal du procédé, il faut mesurer l'effet de la variation des différents paramètres sur l'extraction. L'efficacité de l'extraction peut être déterminée par l'énergie de transfert ΔG et la structuration des extractants autour des ions peut être suivie par l'activité du solvant organique. Cette structuration est importante pour comprendre les mécanismes de complexations. Mais il n'existe pas d'instrument automatisé et dédié pour l'étude de l'extraction liquide-liquide.

L'objectif de la thèse était de développer un instrument afin d'accélérer l'étude des procédés d'extractions liquide-liquide. L'utilisation de la technologie microfluidique ou « Lab-on-chip » a été choisie car elle permet d'implémenter des protocoles expérimentaux avec différentes fonctionnalités. Dans notre concept, l'étape d'extraction est suivie de deux mesures en ligne. L'énergie de transfert est déterminée avec une mesure de fluorescence X et l'activité chimique est déterminée par une spectroscopie FTIR. Les différentes briques ont été développées séparément.

Le dispositif microfluidique d'extraction liquide-liquide est composé de deux canaux séparés par une membrane poreuse. Deux systèmes d'extractions ont été mesurés avec le dispositif. Ces études ont permis d'identifier et résoudre différents problèmes. L'intégration de la membrane avec un assemblage vissé assure maintenant l'étanchéité des canaux et l'ajout d'une contrepression dans la phase organique évite le mélange des phases. L'ajout des analyses en ligne modifiera les résistances hydrodynamiques et devra faire l'objet d'une attention particulière.

Les travaux d'intégration d'une mesure par fluorescence X en microsystème n'ont pas pu être menés à leur terme car l'autorisation de mise en service de l'ASN n'a été obtenue qu'en fin de thèse. Un spectromètre XRF commercial a tout de même permis de développer la méthode d'analyse. Dans cette méthode, les énergies de transfert sont déterminées à partir des spectres XRF des deux phases d'extraction. Un premier test de la méthode a pu être réalisé sur le système DMDOHEMA/HDEHP en déterminant l'énergie de transfert de l'extraction associée à son erreur. Les résultats sont comparables aux études trouvées dans la littérature. L'intégration de la mesure en microsystème permettra de mesurer le spectre XRF dans les canaux sans besoin de prélèvement. Le spectre XRF devra présenter un rapport signal sur bruit suffisamment grand pour détecter les ions dans les canaux avec une bonne précision. Pour cela il sera possible de jouer sur la durée d'acquisition. Mais la durée d'acquisition du spectre

XRF déterminera aussi la résolution temporelle des mesures et si le temps d'acquisition est trop long, l'objectif le gain de temps ne sera pas rempli.

Le dispositif de mesure d'activité chimique lie un canal microfluidique avec une spectroscopie FTIR. L'utilisation des mélanges NaCl-Eau et Ethanol-Eau a permis de développer puis valider le concept. Plusieurs problématiques ont été rencontrées comme la condensation ou le temps d'équilibrage. L'identification des problèmes a été facilitée par l'utilisation des mélanges connus dont les variations d'activités chimiques sont tabulées. La prochaine étape sera de mesurer les phases d'extraction afin d'observer si la résolution permet de détecter la variation d'activité chimique du solvant lors de l'agrégation des extractants autour des ions extraits. Au-delà de l'extraction liquide-liquide cette brique pourrait être utilisée pour résoudre de nombreuses problématiques dans le domaine de la physico-chimie des fluides complexes & des colloïdes, de la formulation, la cosmétique ou encore l'agroalimentaire, comme nous l'indique les nombreux contacts et demandes de collaborations reçues lors des conférences où nos résultats ont été présentés.

La connexion du dispositif d'extraction et des deux analyses en ligne nécessitera différents travaux supplémentaires. Tout d'abord, le banc expérimental devra être automatisé avec un programme qui contrôlera l'injection et les deux mesures puis traitera les données. L'augmentation des résistances hydrodynamiques, due à la mise en série des canaux, devra être calculée afin de ne pas trop augmenter la pression en amont. L'instrument développé nécessitera aussi l'ajout d'une étape de préparation des échantillons (notamment une phase de mélange) afin d'automatiser entièrement le protocole. Une évolution future sera d'échanger le PMMA par du verre ce qui permettrait l'étude d'une gamme encore plus importante de pH, solvants et produits chimiques.

LISTE DES PUBLICATIONS

REVUES

Davidson P., **Penisson C.**, Constantin D., Gabriel J.-C.P., 2018, *Isotropic, nematic, and lamellar phases in colloidal suspensions of nanosheets*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 115, 6662–6667 (2018).

<https://doi.org/10.1073/pnas.1802692115>

Penisson C., Wilk A., Theisen J., Kokoric V., Mizaikoff B., Gabriel J.-C.P., 2018, *Water activity measurement of NaCl/H₂O mixtures via substrate-integrated hollow waveguide infrared spectroscopy with integrated microfluidics*, TechConnect Briefs 3, Biotech, Biomaterials and Biomedical: TechConnect Briefs 2018, 198–201.

Bley M., Duvail M., Guilbaud P., **Penisson C.**, Theisen J., Gabriel J.-C., Dufrêche J.-F., 2018, *Molecular simulation of binary phase diagrams from the osmotic equilibrium method: vapour pressure and activity in water–ethanol mixtures*, Molecular Physics 1–13.

<https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1444209>

Kokoric V., Theisen J., Wilk A., **Penisson C.**, Bernard G., Mizaikoff B., Gabriel J.-C.P., 2018. *Determining the Partial Pressure of Volatile Components via Substrate-Integrated Hollow Waveguide Infrared Spectroscopy with Integrated Microfluidics*, Analytical Chemistry, 90, 4445–4451.

<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04425>

COMMUNICATIONS

Nematic vs lamellar order in colloidal aqueous suspensions of nanosheets, J.-C. P. Gabriel, **C. Penisson**, D. Constantin, P. Davidson, IACIS 2018

An innovative device to determine the partial pressure of volatile components via substrate-integrated hollow waveguide infrared spectroscopy with integrated microfluidics, **C. Penisson**, J. Theisen, V. Kokoric, A. Wilk, T. Zemb, B. Mizaikoff and J.-C.P. Gabriel, NANOTECH 2018

Determining Partial Pressures of Complex Fluid's components via Hollow Waveguide IR Integrated with Microfluidics, J.-C. P. Gabriel, V. Kokoric, J. Theisen, A. Wilk, **C. Penisson**, G. Bernard, T. Zemb, B. Mizaikoff, IACIS 2018

Lab-On-Chip: in-line thermodynamics studies of complex fluids, **C. Penisson**, J. Theisen¹, A. Wilk, V. Kokoric, J. Rey, N. Verplanck, J. Duhamet, S. Dourdain, S. Pellet-Rostaing, D. Meyer, B. Mizaikoff, H. Möhwald, T. Zemb, J.-C.P. Gabriel, GDR Micro et NanoFluidique 2016

An instrumented microfluidic tool for complex fluid phase diagram determination: Inline and real-time exploration of solvent extraction, J. Theisen, J. Rey, **C. Penisson**, A. Wilk, V. Kokoric, N. Verplanck, S. Dourdain, B. Mizaikoff, J. Duhamet, S. Pellet-Rostaing, D. Meyer, H. Möhwald, T. Zemb, J-C.P. Gabriel, ECIS 2015

An instrumented microfluidic tool for complex fluid phase diagram determination: Enabling in-line and real-time screening of solvent extraction processes, J. Theisen, J. Rey, **C. Penisson**, A. Wilk, V. Kokoric, N. Verplanck, S. Dourdain, B. Mizaikoff, J. Duhamet, S. Pellet-Rostaing, J-F. Dufrêche, D. Meyer, H. Möhwald, T. Zemb, J-C.P. Gabriel, IFP Energie Nouvelles 2015

A high throughput method to determine selectivity of ion phase transfer in multi-component chemical systems: towards predictive modelling of extraction, J. Theisen, J. Rey, **C. Penisson**, J. Duhamet, N. Verplanck, M. Alessio, V. Dubois, O. Diat, S. Pellet-Rostaing, J.-F. Dufrêche, D. Meyer, H. Möhwald, T. Zemb, J.-C. P. Gabriel, PACIFICHEM 2015

BREVET

Apparatus for the measurement of chemical activity coefficients of gas phase species in thermodynamic equilibrium with liquid phase, J-C. Gabriel, J. Theisen, **C. Penisson**, T. Zemb, B. Mizaikoff, A. Wilk, V. Kokoric, Dépôt n° EP17198247.3, déposé le 25 Octobre 2017.

BIBLIOGRAPHIE

1. European Commission. Study on the review of the list of Critical Raw Materials. (2017). doi:10.2873/398823
2. Massari, S. & Ruberti, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resour. Policy* **38**, 36–43 (2013).
3. Jordens, A., Cheng, Y. P. & Waters, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. *Miner. Eng.* **41**, 97–114 (2013).
4. Lin, S.-L. *et al.* Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **66**, 296–306 (2016).
5. EURARE project. Development of a sustainable exploitation scheme for Europe’s REE ore deposits. (2017).
6. Les terres rares : des minéraux méconnus, et pourtant si courants! Available at: <https://mern.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2016-10/terres-rares.asp>. (Accessed: 28th May 2018)
7. Terres rares : l’OMC dénonce les quotas chinois. *Le Monde.fr* (2014).
8. Zhou, B., Li, Z. & Chen, C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* **7**, 203 (2017).
9. USGS.gov | Science for a changing world. Available at: <https://www.usgs.gov/>. (Accessed: 28th May 2018)
10. Smith, B. J. & Eggert, R. G. Multifaceted Material Substitution: The Case of NdFeB Magnets, 2010–2015. *JOM* **68**, 1964–1971 (2016).
11. European Commission. *Report on critical raw materials for the EU*. (2015).
12. European Commission. *Commission staff working document*. (2018).

13. *Priorities for critical materials for a circular economy*. (EASAC Secretariat, Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina, 2016).
14. A report by the European rare earths competency network (ERECON). *Strengthening the European rare earths supply-chain, Challenges and policy options*. (2017).
15. Zemb, T. *et al.* Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids: en route to “iENAICS”. *Colloid Polym. Sci.* **293**, 1–22 (2015).
16. Lopian, T. Characterization of a metal-extracting water-poor microemulsion. (Université Montpellier, Université Regensburg, 2017).
17. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J. & Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72**, 1525 (1976).
18. Schwarze, M., Pogrzeba, T., Volovych, I. & Schomäcker, R. Microemulsion systems for catalytic reactions and processes. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 24–33 (2015).
19. Schwarze, M., Pogrzeba, T., Volovych, I. & Schomäcker, R. Microemulsion systems for catalytic reactions and processes. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 24–33 (2015).
20. Zemb, T. *et al.* Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids: en route to “iENAICS”. *Colloid Polym. Sci.* **293**, 1–22 (2015).
21. Reyes, D. R., Iossifidis, D., Auroux, P.-A. & Manz, A. Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology. *Anal. Chem.* **74**, 2623–2636 (2002).
22. Manz, A., Graber, N. & Widmer, H. M. Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing. *Sens. Actuators B Chem.* **1**, 244–248 (1990).
23. Parent, C. *et al.* Quantitative biological assays with on-chip calibration using versatile architecture and collapsible chambers. *Sens. Actuators B Chem.* **261**, 106–114 (2018).
24. Grover, W. H., von Muhlen, M. G. & Manalis, S. R. Teflon films for chemically-inert microfluidic valves and pumps. *Lab. Chip* **8**, 913 (2008).

25. Kim, D. S., Lee, S. H., Kwon, T. H. & Ahn, C. H. A serpentine laminating micromixer combining splitting/recombination and advection. *Lab. Chip* **5**, 739 (2005).
26. Stroock, A. D. *et al.* Chaotic mixer for microchannels. *Science* **295**, 647–651 (2002).
27. Ryu, K. S., Shaikh, K., Goluch, E., Fan, Z. & Liu, C. Micro magnetic stir-bar mixer integrated with parylene microfluidic channels. *Lab. Chip* **4**, 608 (2004).
28. Burke, K. S., Parul, D., Reddish, M. J. & Dyer, R. B. A simple three-dimensional-focusing, continuous-flow mixer for the study of fast protein dynamics. *Lab. Chip* **13**, 2912 (2013).
29. Chung, Y.-C., Hsu, Y.-L., Jen, C.-P., Lu, M.-C. & Lin, Y.-C. Design of passive mixers utilizing microfluidic self-circulation in the mixing chamber. *Lab. Chip* **4**, 70 (2004).
30. Kakuta, M., Hinsmann, P., Manz, A. & Lendl, B. Time-resolved Fourier transform infrared spectrometry using a microfabricated continuous flow mixer: application to protein conformation study using the example of ubiquitin. *Lab. Chip* **3**, 82 (2003).
31. Williams, M. S., Longmuir, K. J. & Yager, P. A practical guide to the staggered herringbone mixer. *Lab. Chip* **8**, 1121 (2008).
32. Xia, H. M., Wan, S. Y. M., Shu, C. & Chew, Y. T. Chaotic micromixers using two-layer crossing channels to exhibit fast mixing at low Reynolds numbers. *Lab. Chip* **5**, 748 (2005).
33. Schönfeld, F., Hessel, V. & Hofmann, C. An optimised split-and-recombine micro-mixer with uniform ‘chaotic’ mixing. *Lab Chip* **4**, 65–69 (2004).
34. Schikarski, T., Peukert, W. & Avila, M. Direct numerical simulation of water–ethanol flows in a T-mixer. *Chem. Eng. J.* **324**, 168–181 (2017).
35. Liao, H., Dasgupta, P. K., Srinivasan, K. & Liu, Y. Mixing Characteristics of Mixers in Flow Analysis. Application to Two-Dimensional Detection in Ion Chromatography. *Anal. Chem.* **87**, 793–800 (2015).

36. Ahmed, D., Mao, X., Juluri, B. K. & Huang, T. J. A fast microfluidic mixer based on acoustically driven sidewall-trapped microbubbles. *Microfluid. Nanofluidics* **7**, 727–731 (2009).
37. Lee, C.-Y., Chang, C.-L., Wang, Y.-N. & Fu, L.-M. Microfluidic Mixing: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 3263–3287 (2011).
38. Hakenberg, S. *et al.* A phaseguided passive batch microfluidic mixing chamber for isothermal amplification. *Lab. Chip* **12**, 4576 (2012).
39. Neils, C., Tyree, Z., Finlayson, B. & Folch, A. Combinatorial mixing of microfluidic streams. *Lab Chip* **4**, 342–350 (2004).
40. Ward, K. & Fan, Z. H. Mixing in microfluidic devices and enhancement methods. *J. Micromechanics Microengineering* **25**, 094001 (2015).
41. Yasui, T. *et al.* Microfluidic baker's transformation device for three-dimensional rapid mixing. *Lab. Chip* **11**, 3356 (2011).
42. Wang, S., Huang, X. & Yang, C. Mixing enhancement for high viscous fluids in a microfluidic chamber. *Lab. Chip* **11**, 2081 (2011).
43. Ober, T. J., Foresti, D. & Lewis, J. A. Active mixing of complex fluids at the microscale. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 12293–12298 (2015).
44. Pariset, E. *et al.* Anticipating Cutoff Diameters in Deterministic Lateral Displacement (DLD) Microfluidic Devices for an Optimized Particle Separation. *Small* **13**, 1701901 (2017).
45. Garg, N. *et al.* Whole-blood sorting, enrichment and in situ immunolabeling of cellular subsets using acoustic microstreaming. *Microsyst. Nanoeng.* **4**, 17085 (2018).
46. Abeille, F. *et al.* Continuous microcarrier-based cell culture in a benchtop microfluidic bioreactor. *Lab. Chip* **14**, 3510 (2014).

47. de Jong, J., Lammertink, R. G. H. & Wessling, M. Membranes and microfluidics: a review. *Lab. Chip* **6**, 1125 (2006).
48. Bernardo, P., Drioli, E. & Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 4638–4663 (2009).
49. Karle, M., Vashist, S. K., Zengerle, R. & von Stetten, F. Microfluidic solutions enabling continuous processing and monitoring of biological samples: A review. *Anal. Chim. Acta* **929**, 1–22 (2016).
50. Malic, L., Brassard, D., Veres, T. & Tabrizian, M. Integration and detection of biochemical assays in digital microfluidic LOC devices. *Lab Chip* **10**, 418–431 (2010).
51. Marle, L. & Greenway, G. M. Microfluidic devices for environmental monitoring. *TrAC Trends Anal. Chem.* **24**, 795–802 (2005).
52. Wu, J. & Gu, M. Microfluidic sensing: state of the art fabrication and detection techniques. *J. Biomed. Opt.* **16**, 080901 (2011).
53. Psaltis, D., Quake, S. R. & Yang, C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature* **442**, 381–386 (2006).
54. Mogensen, K. B. & Kutter, J. P. Optical detection in microfluidic systems. *ELECTROPHORESIS* **30**, S92–S100 (2009).
55. Barrett, R. *et al.* X-ray microfocussing combined with microfluidics for on-chip X-ray scattering measurements. *Lab. Chip* **6**, 494 (2006).
56. McIntosh, K. G., Neal, J. A., Nath, P. & Havrilla, G. J. Microfluidic sample preparation for elemental analysis in liquid samples using micro X-ray fluorescence spectrometry: Microfluidic sample preparation for elemental analysis in liquids. *X-Ray Spectrom.* **43**, 332–337 (2014).

57. Wang, J. Electrochemical detection for microscale analytical systems: a review. *Talanta* **56**, 223–231 (2002).
58. Nichols, K. P., Pompano, R. R., Li, L., Gelis, A. V. & Ismagilov, R. F. Toward Mechanistic Understanding of Nuclear Reprocessing Chemistries by Quantifying Lanthanide Solvent Extraction Kinetics via Microfluidics with Constant Interfacial Area and Rapid Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15721–15729 (2011).
59. Chen, Z. *et al.* Fast extraction and enrichment of rare earth elements from waste water via microfluidic-based hollow droplet. *Sep. Purif. Technol.* **174**, 352–361 (2017).
60. Hellé, G., Mariet, C. & Cote, G. Liquid–liquid extraction of uranium(VI) with Aliquat® 336 from HCl media in microfluidic devices: Combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination. *Talanta* **139**, 123–131 (2015).
61. Jasmin, J.-P., Vansteene, A., Vercouter, T. & Mariet, C. A Simple and Adaptive Methodology to Use a Commercial Solvent Extraction Microsystem as Screening Tool: Validation with the U-TBP Chemical System. *Solvent Extr. Ion Exch.* **35**, 174–186 (2017).
62. Hellé, G., Roberston, S., Cavadias, S., Mariet, C. & Cote, G. Toward numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for liquid–liquid microfluidic devices for radionuclide extraction. *Microfluid. Nanofluidics* **19**, 1245–1257 (2015).
63. Xu, C. & Xie, T. Review of Microfluidic Liquid–Liquid Extractors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 7593–7622 (2017).
64. Kenig, E. Y., Su, Y., Lautenschleger, A., Chasanis, P. & Grünewald, M. Micro-separation of fluid systems: A state-of-the-art review. *Sep. Purif. Technol.* **120**, 245–264 (2013).
65. Cai, Z.-X., Fang, Q., Chen, H.-W. & Fang, Z.-L. A microfluidic chip based liquid–liquid extraction system with microporous membrane. *Anal. Chim. Acta* **556**, 151–156 (2006).

66. Wang, X., Saridara, C. & Mitra, S. Microfluidic supported liquid membrane extraction. *Anal. Chim. Acta* **543**, 92–98 (2005).
67. Ouerfelli, N., Latrous, H. & Ammar, M. An equation for self-diffusion coefficients of the trivalent lanthanide ion ^{152}Eu (III) in concentrated asymmetrical 3:1 electrolyte aqueous solutions at pH 2.50 and at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **146**, 52–59 (2009).
68. Hellé, G., Mariet, C. & Cote, G. Liquid–liquid microflow patterns and mass transfer of radionuclides in the systems $\text{Eu(III)/HNO}_3/\text{DMDBT DMA}$ and $\text{U(VI)/HCl/Alquat}^\circledR$ 336. *Microfluid. Nanofluidics* **17**, 1113–1128 (2014).
69. Ban, Y., Kikutani, Y., Tokeshi, M. & Morita, Y. Extraction of Am(III) at the Interface of Organic-Aqueous Two-Layer Flow in a Microchannel. *J. Nucl. Sci. Technol.* **48**, 1313–1318 (2011).
70. Kanekar, A. S. & Ansari, S. A. Hydrodynamic properties for N,N,N',N' -tetraalkyl diglycolamides dissolved in n-dodecane system. **90**, 8 (2012).
71. Touloukian, Y. S.; *Thermophysical Properties of Matter - The TPRC Data Series-Vol. 11. Viscosity.* (1975).
72. Iwahashi, M., Yamaguchi, Y., Ogura, Y. & Suzuki, M. Dynamical Structures of Normal Alkanes, Alcohols, and Fatty Acids in the Liquid State as Determined by Viscosity, Self-Diffusion Coefficient, Infrared Spectra, and ^{13}C NMR Spin-Lattice Relaxation Time Measurements. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2154–2158 (1990).
73. Lallemand, A. Écoulement des fluides - Dynamique des fluides réels. *Tech. Ing.* 27 (2015).
74. Fuerstman, M. J. *et al.* The pressure drop along rectangular microchannels containing bubbles. *Lab. Chip* **7**, 1479 (2007).
75. Morris, C. J. & Forster, F. K. Oscillatory flow in microchannels. *Exp. Fluids* **36**, 928–937 (2004).

76. Oh, K. W., Lee, K., Ahn, B. & Furlani, E. P. Design of pressure-driven microfluidic networks using electric circuit analogy. *Lab Chip* **12**, 515–545 (2012).
77. Français, O. & Horsin Molinaro, H. La microfluidique : principes physiques et mise en oeuvre d'écoulements continus. (2016).
78. Quéré, D. Lois du mouillage et de l'imprégnation. *Tech. Ing.* **18** (2003).
79. Aota, A., Hibara, A. & Kitamori, T. Pressure Balance at the Liquid–Liquid Interface of Micro Countercurrent Flows in Microchips. *Anal. Chem.* **79**, 3919–3924 (2007).
80. Aota, A., Mawatari, K. & Kitamori, T. Parallel multiphase microflows: fundamental physics, stabilization methods and applications. *Lab. Chip* **9**, 2470 (2009).
81. Hereijgers, J. Solvent extraction in membrane microcontactors: 245
82. Einstein relation (kinetic theory). *Wikipedia, the free encyclopedia* (2015).
83. Chamieh, J., Oukacine, F. & Cottet, H. Taylor dispersion analysis with two detection points on a commercial capillary electrophoresis apparatus. *J. Chromatogr. A* **1235**, 174–177 (2012).
84. TOURE, M. Étude des conditions de mise en oeuvre de la pertraction pour l'extraction et la purification des métaux d'intérêt. (UNIVERSITE MONTPELLIER, 2015).
85. Rey, J. *et al.* Thermodynamic Description of Synergy in Solvent Extraction: I. Enthalpy of Mixing at the Origin of Synergistic Aggregation. *Langmuir* **32**, 13095–13105 (2016).
86. Rey, J. *et al.* Thermodynamic Description of Synergy in Solvent Extraction: II Thermodynamic Balance of Driving Forces Implied in Synergistic Extraction. *Langmuir* **33**, 13168–13179 (2017).
87. Déjournat, C. *et al.* Reverse aggregate nucleation induced by acids in liquid–liquid extraction processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 7339 (2014).

88. Pecheur, O. Compréhension des mécanismes synergiques pour l'extraction de l'uranium des mines de phosphates. (Versailles-St Quentin en Yvelines, 2014).
89. Huang, X. *et al.* Selective recovery of rare earth elements from ion-adsorption rare earth element ores by stepwise extraction with HEH(EHP) and HDEHP. *Green Chem.* **19**, 1345–1352 (2017).
90. Carrott, M. *et al.* Distribution of plutonium, americium and interfering fission products between nitric acid and a mixed organic phase of TODGA and DMDOHEMA in kerosene, and implications for the design of the “EURO-GANEX” process. *Hydrometallurgy* **152**, 139–148 (2015).
91. Muller, J. Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique. (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012).
92. R. A. Robinson & R. H. Stokes. *Electrolyte solutions*. (J. Appl. Polym. Sci., 1959).
93. Dourdain, S. *et al.* Synergism by Coassembly at the Origin of Ion Selectivity in Liquid–Liquid Extraction. *Langmuir* **28**, 11319–11328 (2012).
94. Truong, H. T., Lee, M. S. & Senanayake, G. Separation of Pt(IV), Rh(III) and Fe(III) in acid chloride leach solutions of glass scraps by solvent extraction with various extractants. *Hydrometallurgy* **175**, 232–239 (2018).
95. *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. (Springer, 2006).
96. West, M. *et al.* 2016 Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications. *J Anal Spectrom* **31**, 1706–1755 (2016).
97. de Viguerie, L., Walter, P., Laval, E., Mottin, B. & Solé, V. A. Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Angew. Chem.* **122**, 6261–6264 (2010).

98. Kirsanov, D. *et al.* Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **113**, 126–131 (2015).
99. Kirsanov, D. *et al.* A sample-effective calibration design for multiple components. *The Analyst* **139**, 4303 (2014).
100. Angeyo, K. H., Gari, S., Mustapha, A. O. & Mangala, J. M. Feasibility for direct rapid energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and scattering analysis of complex matrix liquids by partial least squares. *Appl. Radiat. Isot.* **70**, 2596–2601 (2012).
101. Adams, M. J. & Allen, J. R. Quantitative X-ray fluorescence analysis of geological materials using partial least-squares regression†. *Analyst* **123**, 537–541 (1998).
102. Abdi, H. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Stat.* **2**, 97–106 (2010).
103. Wold, S., Sjöström, M. & Eriksson, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **58**, 109–130 (2001).
104. Farrance, I. & Frenkel, R. Uncertainty of measurement: a review of the rules for calculating uncertainty components through functional relationships. *Clin. Biochem. Rev.* **33**, 49 (2012).
105. Avinash, K. *PartialLeastSquares 1.0.3 Python*. (2015).
106. Greaves, E. D. & Manz, A. Toward on-chip X-ray analysis. *Lab. Chip* **5**, 382 (2005).
107. Stølen, S. & Grande, T. *Chemical Thermodynamics of Materials*. (John Wiley & Sons, Ltd, 2003). doi:10.1002/0470092688
108. Nave, S. *et al.* Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 799 (2004).
109. Lescq, J. *Masses molaires moyennes*. (Ed. Techniques Ingénieur, 1996).

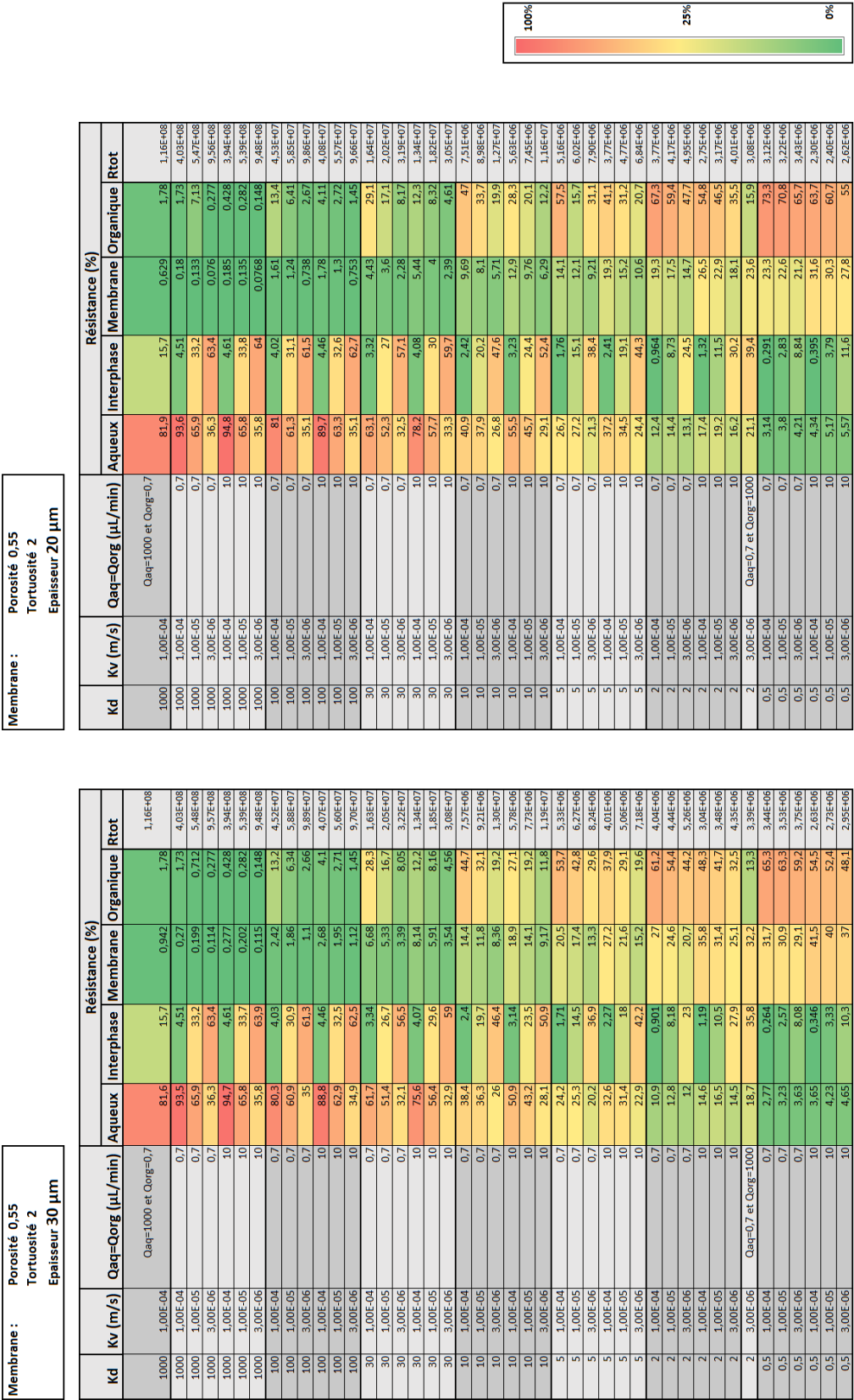
110. Makower, B. Vapor Pressure of Water Adsorbed on Dehydrated, Eggs. *Ind. Eng. Chem.* **37**, 1018–1022 (1945).
111. Troller, J. *Water Activity and Food 1st Edition*.
112. O'Hare, K. D. & Spedding, P. L. Evaporation of a binary liquid mixture. *Chem. Eng. J.* **48**, 1–9 (1992).
113. Legind, C. N., Karlson, U., Burken, J. G., Reichenberg, F. & Mayer, P. Determining Chemical Activity of (Semi)volatile Compounds by Headspace Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.* **79**, 2869–2876 (2007).
114. Luis, P., Wouters, C., Van der Bruggen, B. & Sandler, S. I. Measurement of activity coefficients of mixtures by head-space gas chromatography: General procedure. *J. Chromatogr. A* **1302**, 111–117 (2013).
115. Copland, E. H. & Jacobson, N. S. Thermodynamic activity measurements with Knudsen cell mass spectrometry. (2001).
116. Hodgkinson, J. & Tatam, R. P. Optical gas sensing: a review. *Meas. Sci. Technol.* **24**, 012004 (2013).
117. Griffith, D. W. T., Leuning, R., Denmead, O. T. & Jamie, I. M. Air–land exchanges of CO₂, CH₄ and N₂O measured by FTIR spectrometry and micrometeorological techniques. *Atmos. Environ.* **36**, 1833–1842 (2002).
118. Wilk, A. *et al.* Substrate-Integrated Hollow Waveguides: A New Level of Integration in Mid-Infrared Gas Sensing. *Anal. Chem.* **85**, 11205–11210 (2013).
119. Kokoric, V., Wilk, A. & Mizaikoff, B. iPRECON: an integrated preconcentrator for the enrichment of volatile organics in exhaled breath. *Anal Methods* **7**, 3664–3667 (2015).

120. Kokoric, V., Widmann, D., Wittmann, M., Behm, R. J. & Mizaikoff, B. Infrared spectroscopy via substrate-integrated hollow waveguides: a powerful tool in catalysis research. *The Analyst* **141**, 5990–5995 (2016).
121. Tütüncü, E. *et al.* Fiber-Coupled Substrate-Integrated Hollow Waveguides: An Innovative Approach to Mid-infrared Remote Gas Sensors. *ACS Sens.* **2**, 1287–1293 (2017).
122. Smith, J. M., H.C. Van Ness & Abbott, M. M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. (2005).
123. Saptari, V. *Fourier transform spectroscopy instrumentation engineering*. (SPIE Optical Engineering Press, 2004).
124. Burgess, J. *Metal Ions in Solution*. (Ellis Horwood, 1978).
125. d’Avila, S. G. & Silva, R. S. F. Isothermal vapor-liquid equilibrium data by total pressure method. Systems acetaldehyde-ethanol, acetaldehyde-water, and ethanol-water. *J. Chem. Eng. Data* **15**, 421–424 (1970).
126. Bley, M. *et al.* Molecular simulation of binary phase diagrams from the osmotic equilibrium method: vapour pressure and activity in water–ethanol mixtures. *Mol. Phys.* 1–13 (2018). doi:10.1080/00268976.2018.1444209
127. He, W., Lv, W. & Dickerson, J. H. Gas Diffusion Mechanisms and Models. in *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells* 9–17 (Springer International Publishing, 2014). doi:10.1007/978-3-319-09737-4_2
128. Griffiths, P. R. & De Haseth, J. A. *Fourier transform infrared spectrometry*. (Wiley-Interscience, 2007).
129. Steiner, H. *et al.* In Situ Sensing of Volatile Organic Compounds in Groundwater: First Field Tests of a Mid-Infrared Fiber-Optic Sensing System. *Appl. Spectrosc.* **57**, 607–613 (2003).

130. Zhang, X., Bureau, B., Lucas, P., Boussard-Pledel, C. & Lucas, J. Glasses for Seeing Beyond Visible. *Chem. - Eur. J.* **14**, 432–442 (2008).

ANNEXES

ANNEXE 1 : SIMULATION DE L'EXTRACTION, EFFET DE L'ÉPAISSEUR DE LA MEMBRANE



ANNEXE 2: TABLE DES EMISSIONS DE FLUORESCENCES DES RAYONS X

Emissions de Fluorescences des rayons X en keV									
No,	Element	Ka1	Ka2	Kb1	La1	La2	Lb1	Lb2	Lg1
3	Li	0,0543							
4	Be	0,1085							
5	B	0,1833							
6	C	0,277							
7	N	0,3924							
8	O	0,5249							
9	F	0,6768							
10	Ne	0,8486	0,8486						
11	Na	1,04098	1,04098	1,0711					
12	Mg	1,2536	1,2536	1,3022					
13	Al	1,4867	1,48627	1,55745					
14	Si	1,73998	1,73938	1,83594					
15	P	2,0137	2,0127	2,1391					
16	S	2,30784	2,30664	2,46404					
17	Cl	2,62239	2,62078	2,8156					
18	Ar	2,9577	2,95563	3,1905					
19	K	3,3138	3,3111	3,5896					
20	Ca	3,69168	3,68809	4,0127	0,3413	0,3413	0,3449		
21	Sc	4,0906	4,0861	4,4605	0,3954	0,3954	0,3996		
22	Ti	4,51084	4,50486	4,93181	0,4522	0,4522	0,4584		
23	V	4,9522	4,94464	5,42729	0,5113	0,5113	0,5192		
24	Cr	5,41472	5,405509	5,94671	0,5728	0,5728	0,5828		
25	Mn	5,89875	5,88765	6,49045	0,6374	0,6374	0,6488		
26	Fe	6,40384	6,39084	7,05798	0,705	0,705	0,7185		
27	Co	6,93032	6,9153	7,64943	0,7762	0,7762	0,7914		
28	Ni	7,47815	7,46089	8,26466	0,8515	0,8515	0,8688		
29	Cu	8,04778	8,02783	8,90529	0,9297	0,9297	0,9498		
30	Zn	8,63886	8,61578	9,572	1,0117	1,0117	1,0347		
31	Ga	9,25174	9,22482	10,2642	1,09792	1,09792	1,1248		
32	Ge	9,88642	9,85532	10,9821	1,188	1,188	1,2185		
33	As	10,54372	10,50799	11,7262	1,282	1,282	1,317		
34	Se	11,2224	11,1814	12,4959	1,3791	1,3791	1,41923		
35	Br	11,9242	11,8776	13,2914	1,48043	1,48043	1,5259		
36	Kr	12,649	12,598	14,112	1,586	1,586	1,6366		
37	Rb	13,3953	13,3358	14,9613	1,69413	1,69256	1,75217		
38	Sr	14,165	14,0979	15,8357	1,80656	1,80474	1,87172		
39	Y	14,9584	14,8829	16,7378	1,92256	1,92047	1,99584		
40	Zr	15,7751	15,6909	17,6678	2,04236	2,0399	2,1244	2,2194	2,3027
41	Nb	16,6151	16,521	18,6225	2,16589	2,163	2,2574	2,367	2,4618
42	Mo	17,47934	17,3743	19,6083	2,29316	2,28985	2,39481	2,5183	2,6235
43	Tc	18,3671	18,2508	20,619	2,424	-	2,5368	-	-
44	Ru	19,2792	19,1504	21,6568	2,55855	2,55431	2,68323	2,836	2,9645
45	Rh	20,2161	20,0737	22,7236	2,69674	2,69205	2,83441	3,0013	3,1438
46	Pd	21,1771	21,0201	23,8187	2,83861	2,83325	2,99022	3,17179	3,3287
47	Ag	22,16292	21,9903	24,9424	2,98431	2,97821	3,15094	3,34781	3,51959
48	Cd	23,1736	22,9841	26,0955	3,13373	3,12691	3,31657	3,52812	3,71686
49	In	24,2097	24,002	27,2759	3,28694	3,27929	3,48721	3,71381	3,92081
50	Sn	25,2713	25,044	28,486	3,44398	3,43542	3,6628	3,90486	4,13112

51	Sb	26,3591	26,1108	29,7256	3,60472	3,59532	3,84357	4,10078	4,34779
52	Te	27,4723	27,2017	30,9957	3,76933	3,7588	4,02958	4,3017	4,5709
53	I	28,612	28,3172	32,2947	3,93765	3,92604	4,22072	4,5075	4,8009
54	Xe	29,779	29,458	33,624	4,1099	-	-	-	-
55	Cs	30,9728	30,6251	34,9869	4,2865	4,2722	4,6198	4,9359	5,2804
56	Ba	32,1936	31,8171	36,3782	4,46626	4,4509	4,82753	5,1565	5,5311
57	La	33,4418	33,0341	37,801	4,65097	4,63423	5,0421	5,3835	5,7885
58	Ce	34,7197	34,2789	39,2573	4,8402	4,823	5,2622	5,6134	6,052
59	Pr	36,0263	35,5502	40,7482	5,0337	5,0135	5,4889	5,85	6,3221
60	Nd	37,361	36,8474	42,2713	5,2304	5,2077	5,7216	6,0894	6,6021
61	Pm	38,7247	38,1712	43,826	5,4325	5,4078	5,961	6,339	6,892
62	Sm	40,1181	39,5224	45,413	5,6361	5,609	6,2051	6,586	7,178
63	Eu	41,5422	40,9019	47,0379	5,8457	5,8166	6,4564	6,8432	7,4803
64	Gd	42,9962	42,3089	48,697	6,0572	6,025	6,7132	7,1028	7,7858
65	Tb	44,4816	43,7441	50,382	6,2728	6,238	6,978	7,3667	8,102
66	Dy	45,9984	45,2078	52,119	6,4952	6,4577	7,2477	7,6357	8,4188
67	Ho	47,5467	46,6997	53,877	6,7198	6,6795	7,5253	7,911	8,747
68	Er	49,1277	48,2211	55,681	6,9487	6,905	7,8109	8,189	9,089
69	Tm	50,7416	49,7726	57,517	7,1799	7,1331	8,101	8,468	9,426
70	Yb	52,3889	51,354	59,37	7,4156	7,3673	8,4018	8,7588	9,7801
71	Lu	54,0698	52,965	61,283	7,6555	7,6049	8,709	9,0489	10,1434
72	Hf	55,7902	54,6114	63,234	7,899	7,8446	9,0227	9,3473	10,5158
73	Ta	57,532	56,277	65,223	8,1461	8,0879	9,3431	9,6518	10,8952
74	W	59,31824	57,9817	67,2443	8,3976	8,3352	9,67235	9,9615	11,2859
75	Re	61,1403	59,7179	69,31	8,6525	8,5862	10,01	10,2752	11,6854
76	Os	63,0005	61,4867	71,413	8,9117	8,841	10,3553	10,5985	12,0953
77	Ir	64,8956	63,2867	73,5608	9,1751	9,0995	10,7083	10,9203	12,5126
78	Pt	66,832	65,112	75,748	9,4423	9,3618	11,0707	11,2505	12,942
79	Au	68,8037	66,9895	77,984	9,7133	9,628	11,4423	11,5847	13,3817
80	Hg	70,819	68,895	80,253	9,9888	9,8976	11,8226	11,9241	13,8301
81	Tl	72,8715	70,8319	82,576	10,2685	10,1728	12,2133	12,2715	14,2915
82	Pb	74,9694	72,8042	84,936	10,5515	10,4495	12,6137	12,6226	14,7644
83	Bi	77,1079	74,8148	87,343	10,8388	10,73091	13,0235	12,9799	15,2477
84	Po	79,29	76,862	89,8	11,1308	11,0158	13,447	13,3404	15,744
85	At	81,52	78,95	92,3	11,4268	11,3048	13,876	-	16,251
86	Rn	83,78	81,07	94,87	11,727	11,5979	14,316	-	16,77
87	Fr	86,1	83,23	97,47	12,0313	11,895	14,77	14,45	17,303
88	Ra	88,47	85,43	100,13	12,3397	12,1962	15,2358	14,8414	17,849
89	Ac	90,884	87,67	102,85	12,652	12,5008	15,713	-	18,408
90	Th	93,35	89,953	105,609	12,9687	12,8096	16,2022	15,6237	18,9825
91	Pa	95,868	92,287	108,427	13,2907	13,1222	16,702	16,024	19,568
92	U	98,439	94,665	111,3	13,6147	13,4388	17,22	16,4283	20,1671
93	Np	-	-	-	13,9441	13,7597	17,7502	16,84	20,7848
94	Pu	-	-	-	14,2786	14,0842	18,2937	17,2553	21,4173
95	Am	-	-	-	14,6172	14,4119	18,852	17,6765	22,0652
Extrait et adapté de J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths", Review of Modern Physics, (January 1967) pp. 86-99									

ANNEXE 3 : XRF, CONCENTRATIONS DES ETALONS AQUEUX

C préparée (mmol/L)	Fe	La	Nd	Eu	Dy	Yb
1	2,29	10,88	7,50	0,70	2,96	2,90
2	12,08	4,58	3,23	1,52	11,78	2,14
3	8,48	1,31	11,10	6,60	7,05	10,80
4	4,95	4,28	0,41	11,93	4,95	0,69
5	3,04	1,28	7,88	12,45	1,16	8,18
6	5,25	6,98	5,63	3,19	4,73	11,70
7	11,25	6,45	8,03	5,03	7,50	5,70
8	6,83	0,79	10,88	12,00	10,35	1,78
9	2,93	2,06	5,18	11,55	2,70	11,10
10	4,65	1,99	2,66	5,55	11,18	10,58
11	3,45	2,74	3,83	9,68	8,55	7,13
12	5,78	10,80	9,00	10,65	10,80	6,30
13	3,08	5,55	4,50	6,38	12,45	6,83
14	0,20	2,21	3,71	4,28	3,90	7,95
15	8,25	8,10	0,94	8,03	4,28	10,88
16	7,50	1,76	6,75	9,15	4,35	9,08
17	1,52	1,05	1,50	9,23	3,08	6,45
18	7,88	9,00	10,50	11,10	6,23	11,55
19	3,60	8,63	10,28	1,80	9,75	4,13
20	1,13	1,31	8,25	3,04	12,15	5,63
21	0,49	4,05	11,63	4,88	9,53	9,60
22	3,90	8,78	4,65	8,48	0,71	2,58
23	1,11	10,95	12,08	0,30	10,88	8,33
24	7,73	11,55	0,20	7,80	5,48	0,23
25	1,52	5,85	9,90	2,18	2,14	1,13
26	8,55	3,90	9,75	1,16	5,33	7,80
27	11,40	8,85	5,10	1,84	10,20	7,58
28	5,18	3,98	8,48	6,68	7,28	1,95
29	9,98	1,50	2,14	8,48	5,25	3,45
30	4,80	0,31	5,03	1,01	9,45	2,36
31	4,35	9,98	4,20	10,28	12,00	9,15
32	7,35	1,13	3,41	3,30	2,03	0,75
33	11,70	6,08	0,24	0,19	2,78	8,25
34	2,14	0,68	0,60	2,78	5,78	11,70
35	1,20	7,28	10,13	8,25	5,63	2,63
36	8,03	8,85	6,23	8,78	10,73	2,10
37	6,53	2,25	8,63	2,40	10,05	6,00
38	8,25	10,35	3,98	6,98	8,48	9,38
39	9,00	5,48	10,73	8,18	1,76	0,38
40	12,23	10,88	2,40	5,70	3,75	1,65
41	1,00	4,95	7,95	9,98	0,20	3,98
42	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50	12,50

ANNEXE 4 : XRF, CONCENTRATIONS DES ETALONS ORGANIQUES

C préparée (mmol/L)	Fe	La	Nd	Eu	Dy	Yb
1	2,21	10,42	7,18	0,67	2,85	2,79
2	11,61	4,44	3,09	1,47	11,32	2,07
3	8,12	1,27	10,61	6,31	6,74	10,39
4	4,79	4,14	0,39	11,46	4,75	0,67
5	2,93	1,22	7,60	3,06	1,13	7,85
6	5,05	6,72	5,44	11,97	4,52	11,23
7	10,79	6,24	7,71	4,83	7,22	5,50
8	6,55	0,77	10,47	11,49	9,91	1,72
9	2,81	1,99	5,00	11,10	2,58	10,69
10	4,51	1,90	2,57	5,34	10,71	10,15
11	3,34	2,63	3,68	9,29	8,23	6,89
12	5,59	10,38	8,66	10,24	10,38	6,10
13	2,94	5,34	4,38	6,10	11,97	6,59
14	0,00	2,11	3,57	4,11	3,74	7,68
15	7,98	7,82	0,90	7,74	4,11	10,40
16	7,15	1,70	6,45	8,81	4,13	8,72
17	1,47	1,03	1,47	8,86	2,94	6,22
18	7,63	8,65	10,08	10,63	5,99	11,09
19	3,47	8,33	9,89	1,77	9,40	3,99
20	1,09	1,27	7,95	2,93	11,65	5,42
21	0,00	3,94	11,20	4,66	9,18	9,21
22	3,78	8,47	4,52	8,15	0,68	2,48
23	1,08	10,52	11,58	0,30	10,43	8,00
24	7,40	11,14	0,00	7,52	5,30	0,23
25	1,46	5,64	9,55	2,10	2,06	1,10
26	8,23	3,75	9,45	1,13	5,16	7,52
27	10,97	8,55	4,89	1,76	9,81	7,28
28	4,97	3,84	8,11	6,40	7,04	1,87
29	9,58	1,44	2,07	8,17	5,09	3,32
30	4,66	0,31	4,86	0,98	9,09	2,28
31	4,20	9,55	4,04	9,90	11,56	8,77
32	7,05	1,10	3,29	3,18	1,95	0,74
33	11,24	5,82	0,24	0,21	2,68	7,97
34	2,07	0,66	0,60	2,69	5,54	11,23
35	1,16	7,00	9,72	7,91	5,39	2,53
36	7,73	8,57	6,00	8,47	10,28	2,02
37	6,30	2,17	8,30	2,30	9,68	5,82
38	7,96	9,98	3,81	6,72	8,14	8,99
39	8,65	5,31	10,32	7,91	1,70	0,38
40	11,71	10,44	2,32	5,48	3,63	1,59
41	1,00	5,00	8,00	9,98	0,20	4,00
42	12,00	12,00	11,99	12,02	11,98	12,02

Etudes thermodynamiques de fluides complexes par un dispositif de caractérisation microfluidique intégré

Pour augmenter les performances de nos composants électroniques, les fabricants ont recours à de nouveaux matériaux tels que les terres rares. Malgré leur nom, les terres rares sont présentes en quantité sur le globe terrestre mais de façon diluée dans les minerais extraits. L'extraction de ces éléments est peu effectuée en Europe mais majoritairement en Asie où les procédés chimiques de séparations employés sont parfois peu respectueux de l'environnement. De plus les industriels européens sont contraints économiquement par le marché asiatique pour l'achat de ces matières premières. En revanche l'Europe dispose d'une grande quantité de déchets électroniques contenant les éléments d'intérêts. Les procédés de recyclage sont donc primordiaux pour réduire notre dépendance économique et répondre aux besoins d'une économie circulaire. Des procédés de recyclage comme par exemple, l'extraction liquide-liquide existent déjà, mais la diversité des déchets présents nécessite d'adapter le procédé en fonction du lot de déchets afin d'améliorer le rendement. L'optimisation d'un procédé nécessite des expérimentations qui peuvent prendre plusieurs années. L'objectif de la thèse est de trouver des moyens innovants pour réduire le temps nécessaire à l'étude d'un système d'extraction liquide-liquide de quelques années à quelques semaines. Pour cela le domaine a besoin d'une instrumentation dédiée pouvant analyser de façon automatique et rapide les procédés. Les travaux de cette thèse ont donc porté sur le développement d'un dispositif microfluidique d'extraction liquide-liquide associé à deux techniques principales d'analyses en ligne. La première technique d'analyse est basée sur une méthode de fluorescence des rayons X (XRF) pour déterminer la performance d'extraction. La seconde méthode est basée sur de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'étudier l'activité des solvants (aqueux et organiques), informant sur les mécanismes d'extraction.

Mots clés : Microfluidique, Instrumentation, Fluides complexes, Extraction liquide-liquide

Thermodynamics studies of complex fluids with an integrated characterisation microfluidic chipset

To increase the performance of our electronic components, manufacturers are using new materials such as rare earth elements (REE). Despite their name, REE are present in quantity on Earth but in a diluted way in the ores extracted. The extraction of these elements is little carried out in Europe but mainly in Asia where the chemical processes of separations employed are sometimes not very respectful of the environment. Moreover European manufacturers are economically constrained by the Asian market for the purchase of these raw materials. On the other hand, Europe has a large quantity of electronic waste containing the elements of interest. Recycling processes are therefore essential to reduce our economic dependence and meet the needs of a circular economy. Recycling processes such as, for example, liquid-liquid extraction already exist, but the diversity of the present waste requires to adapt the process according to the batch of waste in order to improve the yield. But the optimization of a process requires experiments that can take several years. The aim of the thesis is to find innovative ways to reduce the time needed to study a liquid-liquid extraction system from a few years to a few weeks. For this the domain needs a dedicated instrumentation which is able to analyse processes automatically and quickly. The work of this thesis is focused on the development of a microfluidic liquid-liquid extraction device associated with two main online analysis techniques. The first analytical technique is based on an X-ray fluorescence (XRF) method to determine the extraction performance. The second method is based on Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) in order to study the activity of solvents (aqueous and organic), informing about extraction mechanisms.

Keyword : Microfluidics, Instrumentation, Complex fluids, Liquid-liquid extraction