Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

- ENSCP -

Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR 8247

Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Elémentaire

- CEA Saclay -

Microsystèmes séparatifs pour l'extraction liquide-liquide des radioéléments dans les protocoles d'analyse

Par Gwendolyne Hellé

Thèse de doctorat de Chimie Analytique

Dirigée par Gérard Cote

Présentée et soutenue publiquement le 14 novembre 2014

Devant un jury composé de :

BERTHON Laurence	Ingénieur-chercheur CEA/DEN/Marcoule	*Rapporteur*
FERRIGNO Rosaria	Professeur Université Claude Bernard Lyon 1	*Rapporteur*
THIRY Jacques	Chef du Département Usines de Traitement et Procédés, Areva Mines	*Examinateur*
VIOVY Jean-Louis	Chef du groupe MMBM, Institut Curie	*Examinateur*
COTE Gérard	Professeur ENSCP	*Directeur de thèse*
MARIET Clarisse	Ingénieur-chercheur CEA/DEN/Saclay	*Encadrante*
HERZHAFT Benjamin	Directeur du département physico-chimie des fluides complexes IFP-EN	*Membre invité*
VUILLEUMIER Rodolphe	Professeur ENS - Département de chimie	*Membre invité*

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

« La morale la meilleure en ce monde où les plus fous sont les plus sages de tous, c'est encore d'oublier l'heure. »

Paul Verlaine

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Commissariat à l'Energie Atomique sur le centre de Saclay.
Je tiens à remercier les personnes qui ont rendu cela possible notamment grâce à leur soutien financier : Jean-Yves Blanc et Marie-Paul Elluard, chefs de programme (DEN/CE/DADN – LLANI), Fabien Morel, chef de projet et Florence Goutelard, chargée de lot.
Je voudrais également remercier les responsables du Département de Physico-Chimie (DPC) et du Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS) : Stéphane Sarrade, Frédéric Chartier, Gilles Moutiers, ainsi que Eric Verdeau, chef d'installation.
Je remercie Thomas Vercouter, chef du Laboratoire de développement Analytique Nucléaire Isotopique et Elémentaire (LANIE) pour son accueil au sein du laboratoire ainsi que Martine Rousseau, secrétaire du labo pour sa gentillesse et son efficacité.
Un grand merci à Mickaël Tatoulian, chef du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface (LGPPTS - ENSCP) et Siméon Cavadias pour m'avoir donné les moyens d'étoffer mon travail de thèse en m'initiant à la modélisation numérique.
J'exprime toute ma reconnaissance à Mesdames Laurence Berthon (CEA Marcoule) et Rosaria Ferrigno (Institut des Nanotechnologies de Lyon) pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier sincèrement Messieurs Jacques Thiry (AREVA Mines), Jean-Louis Viovy (Insitut Curie), Benjamin Herzhaft (IFP-EN) et Rodolphe Vuilleumier (ENS) pour avoir accepté de faire partie du jury.
Je remercie chaleureusement Gérard Cote, directeur de cette thèse, pour ses précieux conseils, sa hauteur de point de vue, pour m'avoir inculquée sa rigueur et pour m'avoir incitée à aller toujours plus loin. Un merci infini à Clarisse Mariet pour sa confiance, son investissement quotidien, son enthousiasme incroyable et sa détermination sans faille qui m'ont protégée des aléas et permis de travailler en toute sérénité.
Merci également aux stagiaires avec qui j'ai travaillé durant cette thèse : Cécile Trinquet, Etienne Defoort et une mention spéciale pour Sean Gunn Robertson pour son aide précieuse dans le cadre de la modélisation.
Mille mercis à mon « coach » Ivan Laszak pour avoir supporté mes répétitions de conférences, pour avoir amélioré mon anglais, pour sa disponibilité, ses conseils et son soutien incessants. Merci également à René Brennetot, Michel Tabarant, Geneviève Perrin (qui a eu le courage de relire ma thèse) et Barbara Delahaye pour les bons moments passés ensemble.

Pour les moments de détente, les discussions animées et les sorties revitalisantes (quel honneur ce fut d'avoir été chef du pigeonnier !), merci aux pigeons et à la mouette : Mylène, Florence, Yasmine, Ludovic, Mathias, Chirelle, Amélie, Fanny mais aussi Sacha, Alexandre, Pauline, Sandrine…

Ma première incursion dans le domaine de la recherche a particulièrement été marquée par la fabuleuse team des doctorants Anthony, Laurent, Yoann, Thuy et Nazim, merci à eux de m'avoir donné l'envie de poursuivre dans cette voie.

Sommaire

Liste des illustrations 12

Liste des tableaux 16

Principales notations 19

I- Contexte et enjeux du projet 22

II- Microsystèmes d'extraction par solvant pour l'analyse nucléaire 28

II-1. Définition et concepts 29

II-2. Apports de la microfluidique à l'analyse 29

II-3. Miniaturisation de l'extraction liquide-liquide 32

II-3.a. Microextraction en phase liquide 33

II-3.b. Extraction liquide-liquide en microcanaux 35

II-3.c. Conclusion : choix de la technique 36

II-4. Caractéristiques de l'échelle microscopique – Lois d'échelle 37

II-4.a. Hiérarchie des forces 37

II-4.b. Distinction entre microfluidique et nanofluidique 38

II-5. Ecoulements biphasiques 40

II-5.a. Typologie des écoulements 41

II-5.b. Caractérisation des régimes d'écoulement par les nombres adimensionnels 44

II-5.c. Stabilisation des écoulements 47

II-5.d. Conclusion 50

II-6. Microsystèmes appliqués aux réactions en milieux multiphasiques 52

II-6.a. Systèmes biphasiques gaz-liquide 52

II-6.b. Systèmes biphasiques liquide-liquide 53

II-7. Conclusion et objectifs de l'étude 56

III- Choix des systèmes chimiques et du microsystème, stratégie de l'étude 60

III-1. Définition du cahier des charges de l'étude 60

III-2. Choix des systèmes d'extraction liquide-liquide 61

III-2.a. Principe de l'extraction liquide-liquide 62
III-2.b. Equilibres et grandeurs d'extraction 63
III-2.c. Classification des systèmes d'extraction 66
III-2.d. Choix des couples extractant/analyte 66
III-2.e. Conclusion 72
III-3. Conditions d'écoulements et choix du microsystème 73
III-3.a. Géométries d'introduction et de sortie des fluides 73
III-3.b. Comparaison des matériaux utilisés pour la fabrication des microsystèmes 74
III-3.c. Choix du matériau 78
III-3.d. Choix et caractéristiques du microsystème commercialisé choisi 79
III-4. Stratégie de l'étude 81
IV- Développement méthodologique de la microextraction liquide-liquide : contrôle de l'hydrodynamique et optimisation de l'extraction 84
IV-1. Matériels et méthodes 85
IV-1.a. Réactifs chimiques 85
IV-1.b. Préparation des solutions 85
IV-1.c. Caractérisation physico-chimique des phases 86
IV-1.d. Détermination de l'europium et de l'uranium 87
IV-1.e. Expériences en batch – Extraction liquide-liquide 87
IV-1.f. Expériences en microsystème 87
IV-2. Détermination des compositions optimales des phases pour l'extraction 91
IV-2.a. Système U/Aliquat® 336 91
IV-2.b. Système Eu/DMDBTDMA 93
IV-2.c. Système Eu/HDEHP 96
IV-2.d. Conclusion 99
IV-3. Domaines d'utilisation du microsystème 100
IV-3.a. Système U/Aliquat® 336 101

IV-3.b. Système Eu/DMDBTDMA 104
IV-3.c. Système Eu/HDEHP 105
IV-3.d. Conclusion 106
IV-4. Optimisation de la microextraction liquide-liquide 108
IV-4.a. Définition des temps de contact 108
IV-4.b. Système U/Aliquat® 336 109
IV-4.c. Système Eu/DMDBTDMA 116
IV-4.d. Système Eu/HDEHP 126
IV-4.e. Conclusion 129
IV-5. Conclusion 130
V- Modélisation de la microextraction liquide-liquide : profils de vitesse et transfert de masse 136
V-1. Etude bibliographique sur la modélisation des écoulements et du transfert de masse 138
V-1.a. Hydrodynamique et profils de vitesse 138
V-1.b. Transfert de masse 143
V-1.c. Conclusion : Approche choisie pour nos objectifs 147
V-2. Modélisation de l'hydrodynamique 148
V-2.a. Validation des hypothèses pour la simplification de l'équation de Navier-Stokes 148
V-2.b. Profils de vitesse 151
V-2.c. Vers l'optimisation de la géométrie pour le système Eu/DMDBTDMA 162
V-2.d. Position de l'interface 169
V-2.e. Conclusion 173
V-3. Modélisation du transfert de masse et couplage à l'hydrodynamique 174
V-3.a. Stratégie de modélisation 175
V-3.b. Spécifications de la modélisation 176
V-3.c. Profils de concentration 178
V-3.d. Conclusion 181

V-4. Conclusion 181

VI- Développements analytiques et applications à la séparation d'éléments d'intérêt pour l'analyse radiochimique 184

VI-1. Matériels et méthodes 184

VI-1.a. Réactifs chimiques 184

VI-1.b. Préparation des solutions 184

VI-1.c. Détermination des analytes 185

VI-1.d. Expériences en batch 185

VI-1.e. Expériences en microsystème 186

VI-2. Couplages 188

VI-2.a. Optimisation de la désextraction 189

VI-2.b. Couplages extraction/désextraction 191

VI-2.c. Couplage désextraction/ICP-MS 198

VI-2.d. Conclusion 200

VI-3. Concentration des analytes 201

VI-3.a. Concentration de Eu en phase organique 202

VI-3.b. Conclusion 204

VI-4. Séparation d'éléments d'intérêt pour l'analyse radiochimique 205

VI-4.a. Séparation U/Co par l'Aliquat® 336 205

VI-4.b. Séparation Eu/Sm par le DMDBTDMA 209

VI-4.c. Conclusion 214

VI-5. Conclusion 214

VII- Conclusions générales et perspectives 218

Bibliographie 226

Annexe 1 - Mesures des densités et viscosités 246

Mesures de densités 246

Mesures de viscosités 247

Annexe 2 - Mesures des tensions interfaciales 249

Annexe 3 - Mesures par spectrométrie de masse à ionisation plasma par couplage inductif (ICP-MS) 251

Annexe 4 - Caractéristiques des microsystèmes 254

Annexe 5 - Modélisation de l'hydrodynamique pour le système Eu/HDEHP dans une géométrie modifiée 256

Publications 260

Publications parues ou sous presse 260

Publications en cours de rédaction 260

Conférences et séminaires 260

Conférences 260

Séminaires 261

Liste des illustrations

Figure 1 : Répartition des volumes par secteur économique en 2010. 23
Figure 2 : Comparaison de différents types de réacteurs en fonction du rapport surface/volume, des dimensions internes caractéristiques et des débits utilisés 31
Figure 3 : Principes de (a) la microextraction directe en goutte simple (direct-SDME) et (b) la microextraction en goutte avec espace de tête (HS-SDME) 33
Figure 4 : Principe de la microextraction en phase liquide avec fibre creuse (HF-LPME). 34
Figure 5 : Principe de la microextraction liquide-liquide dispersée (DLLME) 34
Figure 6 : Hiérarchie spatiale des espaces micro et nanofluidiques 40
Figure 7 : Nanofluidique et phénomènes physiques 40
Figure 8 : Schémas d'écoulements stables obtenus dans des microréacteurs liquide-liquide capillaires : (a) écoulement en slugs, (b) écoulements stratifiés parallèles 41
Figure 9 : Structures géométriques d'outils microfluidiques classiques 42
Figure 10 : Exemples d'écoulements continus (a) annulaires [38] et (b) stratifiés. 43
Figure 11 : Interface mobile créée dans des conditions d'écoulements laminaires dans un microsystème avec une géométrie en H 43
Figure 12 : Exemples de lignes de courant pour des écoulements (a) laminaires et (b) turbulents. 45
Figure 13 : Cartographie des écoulements fondée sur les nombres de Weber aqueux et organique. 46
Figure 14 : Typologie des écoulements observés pour un écoulement huile-eau dans un microcanal initialement rempli avec l'huile 46
Figure 15 : Image prise au microscope d'un écoulement triphasique liquide-liquide-gaz 48
Figure 16 : Champs de vitesse en microsystème (COMSOL Multiphysics®). 49
Figure 17 :Microsystème avec structure guide pour un écoulement biphasique. 49
Figure 18 : Exemples de microsystèmes avec recouvrement partiel des canaux pour une utilisation (a) à co-courant [142] et (b) à contre-courant. 49
Figure 19 : Combinaison des écoulements en slugs et des écoulements parallèles dans un même microcanal. ... 50
Figure 20 : Représentation des forces visqueuse, de gravité et d'inertie relativement à la force interfaciale en fonction de la dimension du canal et de la vitesse caractéristique pour les systèmes microfluidiques multiphasiques. 51
Figure 21 : Exemples de double-encapsulation de plusieurs fluides non miscibles 54
Figure 22 : Principe de l'extraction liquide-liquide à l'échelle macroscopique. 62
Figure 23 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide en microsystème à écoulements à gouttes (a) ou parallèles (b). 64
Figure 24 : Formules semi-développées des extractants neutres TBP, TOPO, CMPO. 67
Figure 25 : Formules semi-développées des extractants neutres DMDBTDMA et TODGA. 68
Figure 26 : Formules semi-développées des extractants acides HDEHP, Cyanex® 272, Cyanex® 301 et Cyanex® 302. 69
Figure 27 : Formules semi-développées des extractants par formation de paires d'ions Aliquat® 336 et Alamine® 336. 71
Figure 28 : Exemples de géométries d'introduction des fluides en microsystèmes. 74
Figure 29 : Comparaison de la transmission du verre et de différents polymères utilisés en microfluidique pour des longueurs d'onde variant de 200 à 400 nm 75
Figure 30 : Principe du protocole opératoire de fabrication de microsystèmes en verre par attaque chimique par voie humide. 75
Figure 31 : Exemples de microcanaux obtenus par attaque chimique par voie humide sur un substrat en verre 76
Figure 32 : Proportion des matériaux utilisés pour les microsystèmes selon les domaines d'application 77
Figure 33 : Schéma de principe du couplage d'une puce d'extraction liquide-liquide et d'une puce de désextraction. 82
Figure 34 : Photographie du montage expérimental. 88
Figure 35 : Evolution du rendement d'extraction de U(VI) en fonction de [HCl] 92
Figure 36 : Evolution du rendement d'extraction de Eu(III) en fonction de [HNO_3] et [DMDBTDMA] 94
Figure 37 : Tension interfaciale à l'interface d'une solution aqueuse contenant [HNO_3] = 2 M et d'une solution organique contenant le DMDBTDMA dans du *n*-dodécane à température ambiante 96
Figure 38 : Diagramme de solubilité de l'europium en fonction du pH en milieu acétate [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M. 96
Figure 39 : Evolution du rendement d'extraction de Eu(III) en batch à l'équilibre en fonction du pH 97
Figure 40 : Evolution du coefficient de distribution de Eu(III) en batch à l'équilibre en fonction du pH 97

Figure 41 : Diagramme de répartition de Eu(III) en milieu acétate et nitrique avec [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M. 98
Figure 42 : Illustration de la position de l'interface dans le microsystème ICC-DY10 101
Figure 43 : Cartographie des écoulements, parallèles en vert ou instables en rouge, obtenus dans le microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane et T = 293 K. 102
Figure 44 : Photographie microscope du microcanal ICC-DY10 avec la largeur H = 100 µm et h la position de l'interface dans le microcanal. 103
Figure 45 : Cartographie des écoulements, parallèles en vert ou instables en rouge, 104
Figure 46 : Cartographie des écoulements, parallèles en vert ou instables en rouge, 106
Figure 47 : Schéma du microsystème à structure guide ICC-DY10G et section du canal. 107
Figure 48 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$, T = 293 K.. 110
Figure 49 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane 111
Figure 50 : Schéma du microsystème triphasique DR14700 avec une phase aqueuse confinée entre deux phases organiques. 112
Figure 51 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane 114
Figure 52 : Illustration des longueurs de diffusion pour les microsystèmes (a) biphasique ICC-DY10 et (b) triphasique DR14700. 115
Figure 53 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane. 117
Figure 54 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane 118
Figure 55 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du rapport volumique V_{aq}/V_{org} pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M 119
Figure 56 : (a) Photographie du montage expérimental pour le couplage µ-ELL / µ-ELL de deux puces ICC-DY10, (b) Schéma de principe du couplage µ-ELL / µ-ELL. 120
Figure 57 : Représentation des éléments contribuant au calcul de la perte de charge au niveau de la jonction en Y de sortie du microsystème. 121
Figure 58 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, dans le cas d'un couplage µ-ELL / µ-ELL (ICC-DY10), T = 293 K. 123
Figure 59 : Principe de l'extraction liquide-liquide en microsystème à (a) co-courant et (b) contre-courant et nombre d'étages associés 124
Figure 60 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5 127
Figure 61 : Méthodologie développée pour l'étude de l'extraction liquide-liquide en microsystème. 130
Figure 62 : Représentation schématique des écoulements laminaires montrant différentes variables : h la position de l'interface dans le microcanal, H la largeur totale du microcanal avec $0 \leq y \leq H$ et $0 \leq x \leq L$. 140
Figure 63 : Schéma écoulement biphasique en microcanal d'une phase aqueuse chargée en soluté A 145
Figure 64 : (a) Section (plan y0z) du microsystème ICC-DY10 et (b) Section rectangulaire utilisée pour simplifier la modélisation. 148
Figure 65 : Profils de vitesse déterminés par calculs analytiques dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M 152
Figure 66 : Profils de vitesse déterminés par calculs analytiques dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M 153
Figure 67 : Profils de vitesse déterminés par calculs analytiques dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5, 153
Figure 68 : Représentation spatiale (plan y0z) des points (en rouge) pour lesquels les profils de vitesse ont été extraits pour la phase aqueuse en bleu, la phase organique en orange et l'interface liquide-liquide en traits pointillés. 155

Figure 69 : Représentation des vitesses en phase aqueuse en bleu, en phase organique en orange et à l'interface liquide-liquide (traits pointillés) en fonction de la distance x considérée pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane 156
Figure 70 : Profils de vitesse dans le plan (x0y) modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M 157
Figure 71 : Profils de vitesse 3D modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M 158
Figure 72 : Profils de vitesse dans le plan (x0y) modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M 159
Figure 73 : Profils de vitesse 3D modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M 159
Figure 74 : Profils de vitesse dans le plan (x0y) modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5..... 160
Figure 75 : Profils de vitesse 3D modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M à pH = 2,5 avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et de la phase organique [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1} pour h = 50 µm. 161
Figure 76 : Section (plan y0z) du microcanal avec une géométrie modifiée. 163
Figure 77 :Vue de la section (plan y0z) du maillage (20,20,20). 164
Figure 78 : Profils de vitesse bidimensionnels modélisés par COMSOL Multiphysics® pour la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et pour la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane 164
Figure 79 : Profils de vitesse pour les géométries #1 en jaune, #2 en rouge, #3 en vert et #4 en bleu pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane 166
Figure 80 : Profils de vitesse pour les géométries #4 en bleu, #5 en violet, #6 en rose et #7 en orange pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane 167
Figure 81 : Evolution de la position de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane pour des largeurs de microcanal égales à 80 µm en jaune, 100 µm en vert et 160 µm en rouge. 170
Figure 82 : Evolution de la position de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane pour des largeurs de microcanal égales à 80 µm en jaune, 100 µm en vert et 160 µm en rouge. 172
Figure 83 : Evolution de la position de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5 et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane pour des largeurs de microcanal égales à 80 µm en jaune, 100 µm en vert et 160 µm en rouge. 173
Figure 84 : Schéma méthodologique pour l'optimisation de la géométrie d'un microcanal d'extraction liquide-liquide pour deux phases aqueuses et organiques données 174
Figure 85 : Représentation du modèle numérique de transfert de masse utilisé dans COMSOL Multiphysics® pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v) dans le *n*-dodécane. 177
Figure 86 : Portion de maillage utilisée pour la modélisation numérique de l'hydrodynamique et du transfert de masse par COMSOL Multiphysics® pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane. 178
Figure 87 : Modélisation numérique de la concentration de $UO_2(Cl)_4^{2-}$ dans le plan x0y d'une puce ICC-DY10 (L = 8 cm, H = 100 µm) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{aq}/Q_{org} = 1,2 179
Figure 88 : Modélisation numérique de la concentration de $(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}$ dans le plan x0y d'une puce ICC-DY10 (L = 8 cm, H = 100 µm) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{aq}/Q_{org} = 1,2. 180
Figure 89 : Représentation du rendement d'extraction en sortie de puce en fonction de la longueur du microcanal pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1} 180
Figure 90. Schéma du montage expérimental pour le couplage d'une puce d'extraction liquide-liquide et d'une puce de désextraction. 187
Figure 91 : Schéma du microsystème en verre DR14920 utilisé pour le couplage extraction/désextraction 187
Figure 92 : Photographies du montage utilisé pour le couplage désextraction/ICP-MS 188
Figure 93. Evolution du rendement de désextraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 8,5.10^{-6} M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 1,5$, T = 293 K. 190

Figure 94. Evolution du rendement de désextraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = $8{,}5.10^{-6}$ M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M dans le cas du microsystème ICC-DY200 (L = 20 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 1{,}5$, T = 293 K. 191
Figure 95. Schéma du couplage en série de deux microsystèmes pour l'extraction et la désextraction. 192
Figure 96. Evolution du rendement global du couplage extraction / désextraction (ICC-DY10) de l'uranium en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, T = 293 K. 194
Figure 97 : Schéma de principe de l'extraction et de la désextraction intégrée sur une même puce pour le système U/Aliquat® 336, L_1=L_2=10 cm. 197
Figure 98 : Evolution du signal ICP-MS en sortie de la puce de désextraction ICC-DY200. En bleu : [U(VI)] = 0,1 $ng.g^{-1}$, en jaune : [U(VI)] = 0,5 $ng.g^{-1}$, en vert : [U(VI)] = 1,0 $ng.g^{-1}$ (solutions étalons), en rouge : solution de [HNO_3] = 0,1 M après désextraction avec Q_{aq} = 0,8 $mL.h^{-1}$ et Q_{org} = 0,79 $mL.h^{-1}$. 199
Figure 99 : Courbe d'étalonnage de [U(VI)] pour la mesure en ligne avec le montage expérimental ICC-DY200 / ICP-MS, les débits imposés sont Q_{aq} = 0,8 $mL.h^{-1}$ et Q_{org} = 0,79 $mL.h^{-1}$. ♦ : étalons, ♦ : solution après désextraction. 199
Figure 100. Schéma du microsystème triphasique DR14700 avec une phase organique confinée entre deux phases aqueuses, H=100 µm, W= 40 µm, L=8 cm. 202
Figure 101. Evolution du rapport $[Eu]_{org}/[Eu]_{init}$ (%) en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, dans le cas du microsystème triphasique DR14700 (L = 8 cm), T = 293 K. 204
Figure 102. Evolution du rendement d'extraction de U(VI) (♦) et Co (■) avec [HCl] en batch à l'équilibre 206
Figure 103 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium (♦) et du cobalt (■) en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [Co] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 1$, T = 293 K. 207
Figure 104 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium et du cobalt en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane dans le cas des microsystèmes ICC-DY10 (L = 8 cm) 209
Figure 105 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium (♦) et du samarium (■) en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 15{,}6$, T = 293 K. 211
Figure 106 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium et du samarium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane à T = 293 K dans le cas des microsystèmes ICC-DY10 (L = 8 cm) 212
Figure 107. Evolution du facteur de séparation Sm/Eu en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane à T = 293 K, dans le cas des microsystèmes ICC-DY10 (♦) et ICC-DY200 (♦). 213
Figure 108 : Schéma de conception rationnelle de microsystèmes d'extraction liquide-liquide à façon. 221

Liste des tableaux

Tableau 1 : Bilan des déchets existants à fin 2010 sur le territoire national et relevant d'une gestion française . 22
Tableau 2 : Lois d'échelle pour différentes grandeurs physiques [84], avec l la longueur caractéristique de l'objet considéré. 39
Tableau 3 : Comparaison des caractéristiques des écoulements en slugs ou en gouttes et des écoulements parallèles en microsystème. 51
Tableau 4 : Couples phase organique/phase aqueuse sélectionnés pour chaque type d'extractant. 72
Tableau 5 : Comparaison des principaux matériaux utilisés pour la microfabrication. 78
Tableau 6 : Caractéristiques des puces « Y-junction Chip » commercialisées par Dolomite et « ICC-DY10 » de l'IMT. 79
Tableau 7 : Caractéristiques des différents microsystèmes utilisés. 89
Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du système [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) / *n*-dodécane pour T = 293,15 K. 93
Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M à T = 293,15 K. 95
Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques du système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M / pH = 2,5 pour T = 293 K. 99
Tableau 11 : Compositions optimales, viscosités des phases aqueuses et organiques pour chaque type d'extractant et performances d'extraction. 100
Tableau 12 : Débits expérimentaux appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème ICC-DY10 avec écoulements parallèles et séparation des phases et nombres adimensionnels associés pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane. 103
Tableau 13 : Débits expérimentaux appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème ICC-DY10 avec écoulements parallèles et séparation des phases et nombres adimensionnels associés pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane. 105
Tableau 14 : Débits expérimentaux appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème ICC-DY10 avec écoulements parallèles et séparation des phases et nombres adimensionnels associés pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5 avec $\gamma \approx 30$ mN.m^{-1} [309]. 106
Tableau 15 : Débits appliqués dans le cas du système triphasique DR14700 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, temps de contact, largeurs occupées par les deux phases organiques et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K. 113
Tableau 16 : Caractéristiques des microsystèmes biphasique ICC-DY10 et triphasique DR14700 et grandeurs expérimentales associées pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, T = 293 K. 114
Tableau 17 : Comparaison des performances d'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, T = 293 K. 116
Tableau 18 : Pertes de charge calculées au niveau de la jonction en Y de sortie de chaque puce considérée avec des débits expérimentaux permettant la séparation des phases en sortie de chaque puce : Q_{aq} = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,06 mL/h pour ICC-DY10 seul, Q_{aq} = 1,0 mL/h et $Q_{org,1}$ = 0,36 mL/h pour la puce n°1 et Q_{aq} = 1,0 mL/h et $Q_{org,2}$ = 0,05 mL/h pour la puce n°2. 122
Tableau 19 : Débits expérimentaux appliqués pour le couplage µ-ELL / µ-ELL (ICC-DY10) pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, temps de contact calculés pour les phases aqueuses et organiques dans les deux puces et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K. 122
Tableau 20 : Comparaison des performances d'extraction de l'europium par le DMDBTDMA pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, T = 293 K. 125
Tableau 21 : Mesures de répétabilité du rendement d'extraction de l'europium pour les expériences en batch à l'équilibre et en microsystème ICC-DY10G pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5. 127
Tableau 22 : Récapitulatif des caractéristiques de l'extraction liquide-liquide optimisée en microsystème pour les trois systèmes chimiques étudiés. 129
Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des systèmes chimiques étudiés, paramètres appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème et performances optimales dans le microsystème ICC-DY10. 131

Tableau 24 : Calculs des longueurs d'entrées et de la déformation de l'interface dans le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane. 149
Tableau 25 : Calculs des longueurs d'entrées et de la déformation de l'interface dans le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane. 150
Tableau 26 : Calculs des longueurs d'entrées et de la déformation de l'interface dans le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5 150
Tableau 27 : Conditions aux limites utilisées pour la résolution numérique avec le logiciel COMSOL Multiphysics®. 155
Tableau 28 : Vitesses maximales v_{max} et leurs localisations dans la largeur du microcanal y_{max} déterminées analytiquement et numériquement pour les 3 systèmes chimiques 161
Tableau 29 : Géométries assymétriques des microcanaux utilisées pour les calculs : variations des profondeurs des phases aqueuse W_{aq} et organique W_{org} pour une même largeur de microcanal H. 163
Tableau 30 : Conditions initiales et paramètres pour les différentes géométries de sections de microsystème testées pour le calcul numérique pour [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et pour la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} 165
Tableau 31 : Valeurs des vitesses maximales des phases et des aires interfaciales spécifiques pour les différentes géométries de section du microcanal pour le calcul numérique pour [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et pour la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} ... 167
Tableau 32 : Valeurs experimentales et théoriques des positions de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane 171
Tableau 33 : Valeurs experimentales et théoriques des positions de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane 172
Tableau 34 : Valeurs experimentales et théoriques des positions de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5 et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane 173
Tableau 35 : Caractéristiques physico-chimiques et conditions initiales utilisées pour la modélisation du transfert de masse couplée à l'hydrodynamique pour le système U/Aliquat® 336, * [300], ** [229]. 176
Tableau 36 : Conditions limites et équations associées pour la modélisation du transfert de masse couplée à l'hydrodynamique pour le système U/Aliquat® 336. 177
Tableau 37 : Valeurs de k_1' introduites dans le modèle du transfert de masse pour le système U/Aliquat® 336 et résultats obtenus. 178
Tableau 38 : Résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour le transfert de masse du système U/Aliquat® 336 dans des puces de différentes longueurs avec Q_{aq}/Q_{org} = 1,2. 179
Tableau 39. Dimensions des différents capillaires utilisés pour le montage du couplage extraction / désextraction dans deux puces ICC-DY10 (L = 8 cm) en série. 193
Tableau 40 : Pertes de charge calculées au niveau de la jonction Y de sortie de chaque puce considérée avec des débits expérimentaux permettant la séparation des phases en sortie de chaque puce : Q_{aq} = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,85 mL/h pour ICC-DY10 seul, $Q_{aq,1}$ = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,90 mL/h pour la puce n°1 et $Q_{aq,2}$ = 0,50 mL/h et Q_{org} = 0,90 mL/h pour la puce n°2. 193
Tableau 41. Débits expérimentaux appliqués pour le couplage extraction / désextraction (ICC-DY10) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, temps de contact calculés pour les phases aqueuses et organiques dans les deux puces et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K. 194
Tableau 42. Dimensions des différents capillaires utilisés pour le montage du couplage extraction / désextraction dans deux puces ICC-DY200 (L = 20 cm) en série. 195
Tableau 43 : Pertes de charge calculées au niveau de la jonction en Y de sortie de chaque puce considérée avec des débits expérimentaux permettant la séparation des phases en sortie de chaque puce : Q_{aq} = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,87 mL/h pour ICC-DY10 seul, $Q_{aq,1}$ = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,65 mL/h pour la puce n°1 et $Q_{aq,2}$ = 0,95 mL/h et Q_{org} = 0,65 mL/h pour la puce n°2. 195
Tableau 44. Débits expérimentaux appliqués pour le couplage extraction / désextraction (ICC-DY200) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, temps de contact calculés pour les phases aqueuses et organiques dans les deux puces et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K. 196
Tableau 45 : Dimensions des différents capillaires utilisés pour le montage du couplage extraction / désextraction dans une même puce DR14920. 197

Tableau 46 : Débits expérimentaux appliqués pour le couplage extraction / désextraction dans la puce DR14920 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) / *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, T = 293 K..... 198
Tableau 47. Dimensions des différents capillaires utilisés pour les écoulements triphasiques dans la puce DR14700 (L = 8 cm). 202
Tableau 48 : Débits appliqués pour le système triphasique DR14700 pour les phases aqueuses 1 et 2 [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M et la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, temps de contact, largeurs occupées par les deux phases aqueuses et concentration en phase organique, T = 293 K..... 203
Tableau 49. Comparaison des performances d'extraction de l'europium et du samarium par le DMDBTDMA en batch à l'équilibre pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, T = 293 K..... 210
Tableau 50. Comparaison des performances d'extraction et de séparation de l'europium et du samarium par le DMDBTDMA en batch et en microsystème pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, T = 293 K. 214

Principales notations

Acronymes et abréviations

Alamine® 336	trioctylamine protonée
Aliquat® 336	chlorure de méthyl-trioctylammonium
ARMOLLEX	ARgonne MOdified Liquid-Liquid EXtraction cell
ATPS	Aqueous Two-Phase Systems
CARM	CApillary Restricted Modification
CFD	Computational Fluid Dynamics
CMPO	oxyde d'octyl(phényl)-*N,N*-diisobutylcarbamoylméthyl phosphine
CMR	Cancérogène, Mutagène ou toxique pour la Reproduction
COC	Co-polymères d'Oléfines Cycliques
COP	Polymères Cyclo Oléfines
Cyanex® 272	acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique
Cyanex® 301	acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique
Cyanex® 302	acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) monothiophosphinique
DIAMEX	DIAMide EXtraction
direct-SDME	direct Single-Drop MicroExtraction
DLLME	Dispersive Liquid-Liquid MicroExtraction
DMDBTDMA	*N,N*-diméthyl *N,N*-dibutyl tétradécyl malonamide
HCl	acide chlorhydrique
HDEHP	acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
HF	acide fluorhydrique
HF-LPME	Hollow Fibre Liquid Phase MicroExtraction
HNO_3	acide nitrique
HS-SDME	HeadSpace Single-Drop MicroExtraction
ICP-MS	Spectrométrie de Masse à ionisation Plasma par Couplage Inductif
IMT	Institut de Technologie Microchimique
ITP	IsoTachoPhorèse
LPME	Liquid Phase MicroExtraction
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems
ODS	OctaDécylSilane
PC	PolyCarbonate
PC-88A®	acide 2-éthylhexyl phosphonique mono-2-éthylhexyl ester
PDMS	Poly(DiMéthylSiloxane)
PEEK	PolyEtherEtherKetone
PMMA	Poly(MéthylMéthAcrylate)
PS	PolyStyrène
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PUREX	Plutonium Uranium Refining by EXtraction
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals
SDS	Sodium DodécylSulfate
TALSPEAK	Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorus Extractant and Aqueous Komplexes
TBP	TriButyl Phosphate
TODGA	*N,N,N',N'*-tétraoctyl diglycolamide
TOPO	oxyde de trioctylphosphine
TPH	Total Petroleum Hydrocarbon
TRUEX	TRans Uranium EXtraction
UV	UltraViolet
µELL	microExtraction Liquide-Liquide
µ-TAS	micro Total Analysis Systems

Lettres

A	aire interfaciale [m^2]
A'	aire interfaciale spécifique [m^{-1}]

Bo	nombre de Bond [-]
Ca	nombre capillaire [-]
D	coefficient de diffusion [$m.s^{-1}$]
D_H	diamètre hydraulique [m]
$\mathcal{D}_M$	coefficient de distribution de l'analyte M [-]
E	champ électrique [$V.m^{-1}$]
F_e	force électrostatique [N]
F_V	force de Van der Waals [N]
g	accélération gravitationnelle [$m.s^{-2}$]
H	largeur du microcanal [m]
h	position de l'interface dans le microcanal [m]
K_{ex}	constante d'équilibre d'extraction
k_1	constante cinétique de réaction [$m.s^{-1}$]
L	longueur du microcanal [m]
l	longueur caractéristique de l'objet considéré [m]
Le	longueur d'entrée [m]
l_{diff}	longueur de diffusion [m]
n	vecteur normal à la limite considérée
P	pression [Pa]
Pe	nombre de Péclet [-]
Q	débit [$m^3.s^{-1}$]
r	rayon de courbure de l'interface [m]
Re	nombre de Reynolds [-]
R_M	rendement d'extraction de l'analyte M [%]
r_{cap}	rayon du capillaire [m]
T	température [°C]
t	temps de contact [s]
V	volume total des phases [m^3]
v	vitesse du fluide [$m.s^{-1}$]
W	profondeur du microcanal [m]
We	nombre de Weber [-]

Lettres grecques

$\alpha_{A/B}$	facteur de séparation entre deux solutés A et B [-]
γ	tension interfaciale [$N.m^{-1}$]
ΔP	perte de charge [Pa]
$\Delta\rho$	différence entre les masses volumiques de deux fluides [$kg.m^{-3}$]
ε	constante diélectrique du milieu [$F.m^{-1}$]
μ	viscosité dynamique [Pa.s]
ρ	masse volumique du fluide [$kg.m^{-3}$]
τ_{diff}	temps de diffusion [s]
Φ	diamètre [m]
φ	phase [-]

Indices

aq	aqueux
org	organique
init	initial
diff	diffusion
exp	expérimental
th	théorique

Autres

∇c	gradient de concentration [$mol.m^{-4}$]

- Chapitre I -

Contexte et enjeux du projet



I- Contexte et enjeux du projet

Qu'il s'agisse de répondre aux demandes des instances officielles, des exploitants ou à celles de l'opinion, les demandes d'études sur l'état radiologique de l'environnement et les évaluations d'impact sont en constante augmentation, d'autant plus dans le nouveau contexte de développement durable.

Dans le cadre de la loi du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (ANDRA) est chargée, d'une part, de comptabiliser la nature et le volume des déchets radioactifs à stocker (Tableau 1), et d'autre part, d'étudier et de mettre en place les sites de stockage accueillant ces déchets. Les déchets radioactifs sont d'une grande diversité : éléments issus des combustibles usés des centrales nucléaires et des activités de défense pour la force de dissuasion, matériaux issus du démantèlement d'installations nucléaires, éléments radioactifs à usage industriel (techniques de contrôle de fabrication, stérilisation) ou médical (imagerie, radiothérapie), éléments issus de la recherche nucléaire (Figure 1), etc. Ainsi, l'ANDRA assure la gestion du centre de stockage des déchets radioactifs dits de faible et moyenne activité. A ce titre, elle doit pouvoir contrôler les caractéristiques (nature des déchets, activités, performances...) des colis de déchets radioactifs reçus dans son centre de l'Aube. Avec l'aide du CEA, elle a mis en place depuis 1985 un système de vérification de conformité d'un certain nombre de colis par rapport aux prescriptions de prise en charge éditées par l'Agence et par rapport aux déclarations des producteurs. Ce dispositif est basé sur des contrôles destructifs et non destructifs.

Catégorie	**Déchets (m^3)**
Haute activité	2700
Moyenne activité - Vie longue	41000
Faible activité - Vie longue	87000
Faible et moyenne activités - Vie courte	830000
Très faible activité	360000
Total	**13220000**

Tableau 1 : Bilan des déchets existants à fin 2010 sur le territoire national et relevant d'une gestion française [1].

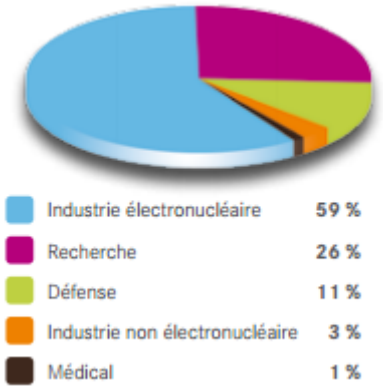


Figure 1 : Répartition des volumes par secteur économique en 2010 [1].

En France, les déchets radioactifs sont classés selon deux critères :

- Leur durée de vie, calculée en fonction de la « période radioactive » des radioéléments contenus : la période est le temps au bout duquel la quantité d'un même radionucléide est divisée par deux. Elle varie, selon les radionucléides, de quelques jours à plusieurs milliers d'années. On parle de déchets à vie courte (VC), quand la période est inférieure à 31 ans, et de déchets à vie longue (VL) au-delà.
- Leur niveau de radioactivité, exprimé en becquerels : cela correspond au nombre de désintégrations d'atomes par seconde. On parle de déchets de très faible activité (TFA), faible activité (FA), moyenne activité (MA) ou haute activité (HA).

Les différentes catégories de déchets radioactifs regroupent ainsi :

- Les déchets de très faible activité issus principalement du démantèlement des installations nucléaires : gravats, bétons, ferrailles. Leur radioactivité décroît de manière significative en une dizaine d'années. Ils représentent 27 % du volume des déchets radioactifs produits en France et contiennent moins de 0,01 % de la radioactivité de l'ensemble des déchets.
- Les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) : il s'agit essentiellement des déchets liés à la maintenance des installations nucléaires. Une partie provient aussi des hôpitaux ou des laboratoires de recherche. Ce sont des objets contaminés comme des gants, des filtres, des résines… Leur radioactivité décroît de manière significative en 300 ans environ. Les déchets FMA-VC constituent 63 % du volume des déchets radioactifs, pour 0,02 % de leur radioactivité.
- Les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) : cette catégorie couvre les déchets radifères (contenant du radium) provenant de minéraux utilisés dans certaines industries et les déchets de graphite issus du démantèlement des réacteurs nucléaires

de première génération. Les déchets FA-VL constituent 7 % du volume des déchets radioactifs, pour 0,01 % de leur radioactivité.

- Les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL), issus du traitement des combustibles usés des centrales nucléaires : structures qui entourent les combustibles usés (coques et embouts) et effluents liquides issus du procédé de retraitement. Les déchets MA-VL constituent 3 % du volume des déchets radioactifs, pour 4 % de leur radioactivité.
- Les déchets de haute activité à vie longue (HA-VL) correspondent aux déchets issus du traitement des combustibles nucléaires usés : ils contiennent les « produits de fission » (PF) et les « actinides mineurs » formés par les réactions nucléaires dans le combustible lors de son séjour en réacteur. Leur durée de vie peut s'étendre sur plusieurs milliers, voire plusieurs millions d'années. Ils ne représentent que 0,2 % du volume des déchets radioactifs mais 96 % de la radioactivité totale des déchets radioactifs en France.

Le Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces est l'un des services experts impliqué dans la caractérisation chimique et radiochimique des effluents et des déchets dans le cadre du soutien aux unités du centre CEA de Saclay mais également dans le cadre de différents programmes. En particulier, le Laboratoire d'Analyse en Soutien aux Exploitants (LASE) fait partie des laboratoires réalisant des analyses destructives, notamment en vue de la caractérisation des Radionucléides à Vie Longue (RNVL). Les spécifications d'acceptation de l'ANDRA vis-à-vis des colis de déchets radioactifs au centre de l'Aube imposent l'évaluation et la déclaration de 143 radionucléides.

L'analyse des radionucléides présents dans les déchets s'effectue selon des protocoles opératoires incluant l'enchaînement de plusieurs opérations de séparation/purification avant de pratiquer la mesure par scintillation liquide, spectrométrie gamma, spectrométrie X ou spectrométrie de masse à ionisation plasma par couplage inductif (ICP-MS). Ces différentes opérations sont nécessaires pour l'obtention d'une fraction pure contenant le radionucléide à analyser et consistent en une succession d'étapes de préparation de l'échantillon et de séparations chimiques présentant un nombre important de contraintes spécifiques liées à l'échantillon (très irradiant ce qui implique un travail en boîte à gant), à la précision exigée sur les résultats (contamination croisée) ou à la gestion de la quantité et de la nature des déchets produits (suivant leur activité et le type de radionucléides). Par ailleurs, ces étapes basées sur les techniques de chromatographie, d'extraction liquide-liquide, de

précipitation/dissolution [2], essentiellement manuelles, impliquent la présence prolongée d'un expérimentateur.

C'est pourquoi le Laboratoire de développement Analytique Nucléaire, Isotopique et Elémentaire (LANIE) s'est engagé dans la conception d'outils d'analyses miniaturisés, simples d'utilisation, automatisables et jetables. L'utilisation de tels outils permettrait, en effet, de réduire le temps global d'analyse (avec par exemple la parallélisation des analyses), d'envisager des gains analytiques, mais aussi de diminuer la consommation d'échantillons radioactifs et la production de déchets solides et liquides en fin de cycle analytique [3] (permettant également de réduire le coût de fonctionnement du laboratoire). Du point de vue de la radioprotection, la diminution du volume d'échantillon à traiter d'un facteur 1000, par exemple, conduirait à la diminution quasi-proportionnelle de l'activité manipulée par l'expérimentateur et donc à envisager l'utilisation de dispositifs de protection moins contraignants : en passant d'une boîte à gants à une hotte ventilée [4, 5].

Le LANIE a déjà mis en œuvre les outils microfluidiques pour l'analyse radiochimique dans le cadre de deux thèses. C'est le cas premièrement, dans la thèse de Laurent Vio soutenue en 2010 [6]. Il s'agissait de réaliser le développement d'une plateforme analytique miniaturisée jetable fondée sur l'isotachophorèse (ITP) pour la séparation et la caractérisation isotopique des lanthanides. La séparation a été appliquée à la mesure isotopique grâce au couplage ITP/ICP-MS. C'est aussi le cas de la séparation par chromatographie de U, Pu, PF en milieu chlorhydrique qui a été transposée en laboratoire sur puce centrifuge contenant une phase stationnaire monolithique fonctionnalisée dans la thèse d'Anthony Bruchet soutenue en 2012 [7]. Comparée au protocole actuel, la séparation dans ce microsystème automatisable permet de gérer plusieurs analyses simultanément et de diviser approximativement par 250 le volume des déchets liquides générés. Les résultats d'analyse sont en accord avec le protocole actuellement utilisé avec un rendement d'extraction de l'europium d'environ 97 %.

Pour répondre aux demandes d'expertises des producteurs de déchets nucléaires, l'étude de la miniaturisation de l'extraction liquide-liquide est apparue nécessaire. En effet, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone sont utilisés dans de nombreux protocoles radiochimiques de référence actuels alors qu'ils font partie des substances chimiques présentant un effet Cancérogène, Mutagène ou toxique pour la Reproduction (CMR) dont l'utilisation est pénalisante pour les opérateurs, mais aussi pour la gestion de l'installation. On peut citer l'exemple de l'analyse du ^{55}Fe qui requiert 3 extractions successives nécessitant à chaque fois 30 mL de chloroforme [8], ou celle de ^{63}Ni qui en consomme 50 mL par échantillon [9]. L'utilisation de ces solvants doit diminuer, aussi les protocoles opératoires faisant intervenir

des solvants CMR doivent être revus. La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide, souvent contraignante à l'échelle macroscopique, doit être simplifiée à l'échelle microscopique [10] et permettre également d'augmenter la cadence d'analyse. En effet, les séparations seront plus rapides non seulement grâce à des temps de diffusion plus faibles mais aussi parce que l'automatisation des procédés doit être simplifiée à cette échelle et l'extraction et la désextraction vont pouvoir être couplées sur une même puce [11].

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche raisonnée de la conception de microsystèmes séparatifs dédiés à l'extraction liquide-liquide de radionucléides. Pour cela le comportement hydrodynamique et les performances d'extraction seront comparés pour trois systèmes biphasiques dans un même microsystème. Cette comparaison va permettre de mettre en évidence l'influence des paramètres physiques des phases et géométriques du microsystème.

L'étude commence par une partie bibliographique expliquant les caractéristiques de la microfluidique et le processus de miniaturisation des systèmes multiphasiques (chapitre II). Après avoir détaillé le cahier des charges auquel doivent répondre les systèmes biphasiques et le microsystème, le chapitre III décrit l'extraction liquide-liquide, son principe, les grandeurs associées et les familles d'extractants conduisant au choix des systèmes chimiques d'intérêt pour le domaine nucléaire et au microsystème le mieux adapté à ces systèmes.

Ces choix étant faits, l'étude a été abordée autour de trois axes :

1. L'implémentation méthodique de l'extraction liquide-liquide en microsystème pour chaque système chimique d'extraction et la comparaison des résultats optimisés obtenus pour les différents systèmes chimiques dans le chapitre IV.
2. La modélisation à la fois de l'hydrodynamique et du transfert de masse en microsystème (chapitre V) pour en dégager des critères liés aux systèmes chimiques en vue de la conception rationnelle des microsystèmes pour l'extraction liquide-liquide.
3. La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide en microsystème pour des applications analytiques relevant du domaine du nucléaire (chapitre VI).

Enfin, le chapitre VII permettra de faire un bilan des avancées réalisées dans cette thèse et de dresser des perspectives à court et moyen termes.

- Chapitre II -

Microsystèmes d'extraction par solvant pour l'analyse nucléaire



II- Microsystèmes d'extraction par solvant pour l'analyse nucléaire

Au XVIIème siècle, l'invention des microscopes optiques permet une première percée dans le monde microscopique et donne accès à des informations portant sur des objets invisibles à l'œil nu. Bien que révolutionnaire, cette incursion se limite alors à un rôle passif d'observation et il faut attendre le XXème siècle pour commencer à surmonter les difficultés à véritablement agir à cette échelle micrométrique. Dans les années 50, les premiers transistors sont développés dans des blocs semi-conducteurs et l'apparition de la technique de photolithographie *via* le programme américain Apollo, durant la décennie suivante, permet la miniaturisation et l'intégration de ces transistors sur des plaquettes en silicium. Il faut ensuite attendre les années 80 pour voir apparaître les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) contenant des micro-éléments mobiles que Richard Feynman [12] avait imaginés et relatés dès 1959 lors d'un discours visionnaire « There is plenty of room at the bottom ». A la fin des années 80, les microcapteurs, les micropompes et les microvalves connaissent un développement important et contribuent à l'émergence de la notion de µ-TAS (micro Total Analysis Systems) au début des années 90 [13]. Dès lors, le domaine d'utilisation des MEMS se diversifie et s'étend peu à peu à la chimie et la biologie mais reste, malgré tout, limité à l'utilisation de systèmes en verre ou en silicium. Depuis les années 2000, d'autres matériaux de fabrication des microsystèmes apparaissent, notamment le PDMS (PolyDiMéthylSiloxane), permettant de limiter les temps et les coûts de production.

Ainsi, la microfluidique est une science émergeante dont nous rappelons, dans ce second chapitre, les concepts ainsi que les apports des points de vue analytique et pratique. Ensuite, dans un objectif de clarification, une distinction sera faite entre les différentes techniques d'extraction à l'échelle miniaturisée que sont la microextraction en phase liquide et l'extraction liquide-liquide en microcanaux. Le choix de la technique employée dans cette thèse sera justifié. Pour mieux comprendre et mettre en évidence les phénomènes ayant lieu à l'échelle micrométrique, un bilan des forces en présence sera effectué et caractérisé par l'utilisation de nombres adimensionnels. Connaissant ces forces, nous verrons quelles techniques physiques ou chimiques vont permettre de les favoriser pour stabiliser et contrôler

les écoulements. Enfin, les systèmes microfluidiques multiphasiques déjà étudiés seront décrits en distinguant les systèmes gaz-liquide des systèmes liquide-liquide et un état de l'art sera établi concernant l'utilisation de ces derniers dans le domaine du nucléaire.

II-1. Définition et concepts

Le professeur Whitesides [14] livre la définition suivante de la microfluidique : « la science et la technologie des systèmes qui manipulent de faibles volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} litres) *via* l'utilisation de canaux ayant des dimensions variant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres ». Cette définition s'accorde au concept de laboratoire-sur-puce (lab-on-chip). La notion de laboratoire-sur-puce est une version améliorée des µ-TAS puisqu'en plus de combiner des fonctions nécessaires à l'analyse chimique, elle inclut d'autres étapes. La synthèse chimique, le transport de l'échantillon ainsi que les étapes de chimie préparative (pré-concentration), les réactions chimiques, la séparation et la détection sont potentiellement intégrés sous forme de briques élémentaires au sein d'un dispositif compact [15-19].

II-2. Apports de la microfluidique à l'analyse

Depuis les années 90, l'accent est mis sur la réduction des émissions dans l'environnement afin de limiter l'impact de l'ère industrielle sur le réchauffement climatique. Les industries chimiques et biochimiques sont fortement concernées puisqu'elles contribuent de manière significative à la pollution de l'eau (rejets d'effluents), à l'émission de particules solides ou de gaz dans l'atmosphère, etc. Dans ce contexte et dans le cadre de la réglementation REACH (enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques) [20], il est nécessaire de développer des nouvelles technologies permettant de limiter l'impact environnemental de ces industries [5]. La réduction d'échelle associée à la manipulation de fluides dans des puces microfluidiques, par rapport à des canaux ou des cuves millimétriques ou centimétriques, implique avant tout la réduction des volumes. Dans ce contexte, la microfluidique est un outil de choix puisque la miniaturisation conduit à une diminution des volumes d'échantillons, de réactifs et de solvants utilisés et donc des déchets engendrés ainsi que des temps d'analyse permettant alors une réduction des coûts pour les laboratoires et les industriels [21-24]. De plus, le changement d'échelle associé à la microfluidique permet un meilleur contrôle des

écoulements et donc des réactions [25] : à l'échelle micrométrique, les écoulements sont laminaires, c'est-à-dire qu'ils ne présentent pas de turbulence, les interfaces et les aires interfaciales associées peuvent alors être précisément contrôlées [26]. Dans le cas de réactions incluant des espèces toxiques ou potentiellement dangereuses, la réduction d'échelle permet un contrôle plus sécurisé des opérations. Les problèmes liés à la rupture des réacteurs chimiques ou à la protection des personnels ou de l'environnement sont limités et mieux maîtrisés car les quantités mises en œuvre sont plus faibles [27]. De plus, n'utiliser que de faibles volumes d'échantillons et de réactifs, qui peuvent être rares ou onéreux, permet des économies de réactifs allant dans le sens du développement durable [28, 29]. Les outils microfluidiques s'inscrivent ainsi pleinement dans le développement de la chimie verte.

Par ailleurs le rapport surface sur volume est particulièrement élevé en microsystème par comparaison avec les systèmes conventionnels classiquement utilisés à l'échelle macroscopique. En effet, typiquement en batch, les aires interfaciales spécifiques sont de l'ordre de quelques centaines ou miliers de m^2/m^3 alors qu'elles varient de 10 000 à 50 000 m^2/m^3 en microsystème (figure 2) [30-32]. Cette augmentation du rapport surface sur volume donne un poids prépondérant aux termes de flux et permet de gagner en efficacité [26, 33]. De la même manière, le transfert de chaleur est considérablement amélioré en microsystème : Di Micelli Raimondi [31, 34, 35] indique une augmentation d'un facteur supérieur à 50 entre les coefficients de transfert de chaleur par unité de volume en batch et en microsystème. Ces différentes caractéristiques des outils microfluidiques facilitent leur utilisation pour la parallélisation et l'intensification des procédés. Lorsque des analyses sont réalisées en routine, la parallélisation permet l'augmentation de la cadence d'analyse [26, 36].

Outre la réduction des temps d'analyse et des volumes de déchets produits, le processus de miniaturisation et d'automatisation présente également l'avantage de diminuer l'exposition des opérateurs, ce qui en fait un atout de poids dans le cas de procédés incluant des produits toxiques, explosifs ou encore radioactifs [37]. Ainsi, la miniaturisation joue un rôle prépondérant dans la décentralisation des analyses chimiques [24, 36].

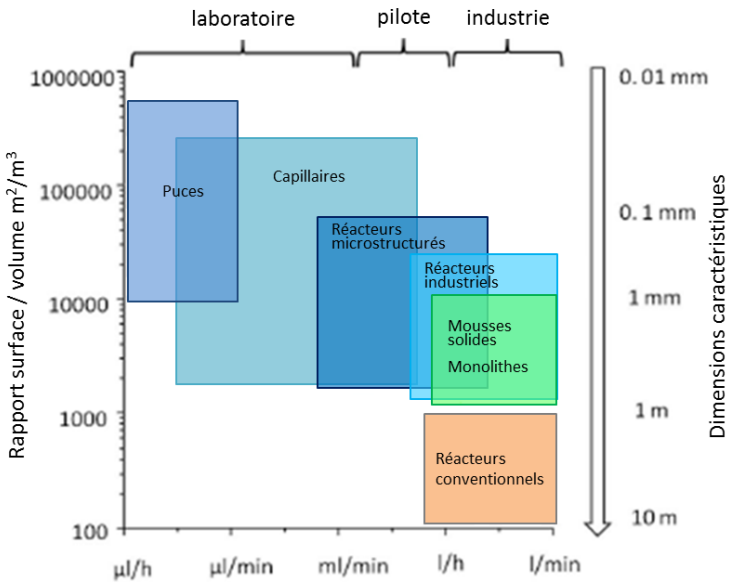


Figure 2 : Comparaison de différents types de réacteurs en fonction du rapport surface/volume, des dimensions internes caractéristiques et des débits utilisés [38].

Les bénéfices liés à la microfluidique expliquent le développement de nombreuses applications analytiques dans des domaines variés, cités de façon non exhaustive:

- le diagnostic médical pour des détections rapides de maladie sur les lieux de soins du patient comme les hôpitaux ou les cabinets médicaux [18, 39, 40] mais aussi dans le cadre du développement de systèmes de diagnostic à la fois précis, fiables, robustes et bon marché pour l'implantation dans les pays en voie de développement [41, 42],
- le contrôle agroalimentaire pour détecter la présence d'organismes génétiquement modifiés ou de contaminants biochimiques tels que les pesticides [43-45],
- le contrôle de l'environnement pour tester la qualité de l'air ou de l'eau [17, 18, 46-48]. Dans cet objectif, l'équipe de McGraw [49] a développé un système microfluidique permettant l'analyse en temps réel du niveau de phosphates dans des eaux en intégrant l'échantillonnage, le stockage des réactifs et des déchets, la détection et un système de communication sans fil. Cet outil présente une limite de détection de 0,3 $mg.L^{-1}$, une autonomie de 7 jours et fonctionne avec une batterie de 12 V,
- la défense et la sécurité civile pour détecter en urgence de potentielles armes biologiques ou chimiques [50-53]. Ainsi, dans les années 90, le département de la Défense des Etats-Unis a financé une série de programmes de recherche visant à développer des systèmes microfluidiques portatifs pouvant servir de détecteurs pour les menaces chimiques et biologiques. Ces programmes de recherche ont alors fortement stimulé la technologie microfluidique académique [14].

A terme, les outils microfluidiques pourront être considérés comme des boîtes noires où le rôle de l'utilisateur consistera simplement à fournir l'échantillon et à appuyer sur le bouton « démarrer » [36]. Toutefois, à l'heure actuelle, certaines améliorations restent à apporter notamment concernant :

- la conception ou l'adaptation de briques élémentaires pour différentes étapes de chimie, notamment pour des milieux non conventionnels pour la microfluidique (milieux corrosifs, solvants non aqueux) [54],
- l'interfaçage, d'une part, entre l'outil microfluidique et le monde extérieur macroscopique (introduction de l'échantillon, conditionnement du microsystème, changement d'échantillon entre deux analyses) et, d'autre part, entre les différentes briques élémentaires constitutives de l'outil microfluidique lui-même afin de prévenir les volumes morts et les fuites au niveau des connexions [36, 55-59],
- l'amélioration des systèmes de détection qui doivent nécessairement être très sensibles si la taille des échantillons est réduite à des volumes de l'ordre de quelques nanolitres ou picolitres [60, 61].

II-3. Miniaturisation de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a été développée par les industries nucléaires et pharmaceutiques à partir des années 1940 puis par l'industrie pétrochimique dans les années 1955 et enfin par l'hydrométallurgie à partir des années 1960. Cette technique de séparation trouve des applications dans différents domaines : séparation de composés avec des températures d'ébullition proches, séparation de composés thermosensibles, purification de solutions diluées, séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques semblables, obtention de produits de haute pureté, etc. De plus, cette technique séparative fait intervenir divers domaines du génie chimique : thermodynamique, cinétique, hydrodynamique, chimie des solvants, émulsions et dispersions biphasiques, physico-chimie des interfaces, formation de micelles, modélisation moléculaire, etc. [62].

Deux voies de miniaturisation de l'extraction liquide-liquide sont explorées par la communauté scientifique et font toutes les deux référence à la microextraction liquide-liquide. Nous avons choisi de rappeler leurs principes et particularités pour éviter les confusions possibles.

L'idée générale, derrière ces nouvelles techniques, est une grande réduction des volumes des phases immiscibles.

La première technique n'est pas réalisée en microsystème et le terme « microextraction en phase liquide » (liquid phase microextraction, LPME) a été introduit en 1997 pour décrire cette méthode d'extraction [63]. La seconde technique consiste à implanter l'extraction liquide-liquide dans des microcanaux et est alors considérée comme une technique séparative au même titre que la chromatographie ou l'électrophorèse.

II-3.a. Microextraction en phase liquide

Plusieurs méthodes de microextraction en phase liquide ont été développées. La première méthode a été mise au point en 1996. Il s'agit de la microextraction directe en goutte simple (direct single-drop microextraction, direct-SDME) [64]. Une microgoutte (de 1 à 10 µL) de phase organique contenant l'extractant est suspendue à la pointe d'une micro-seringue dans une solution aqueuse contenant l'analyte sous agitation magnétique (figure 3). Après extraction, la microgoutte est aspirée à l'intérieur de la micro-seringue pour être injectée dans le système de détection [65-67].

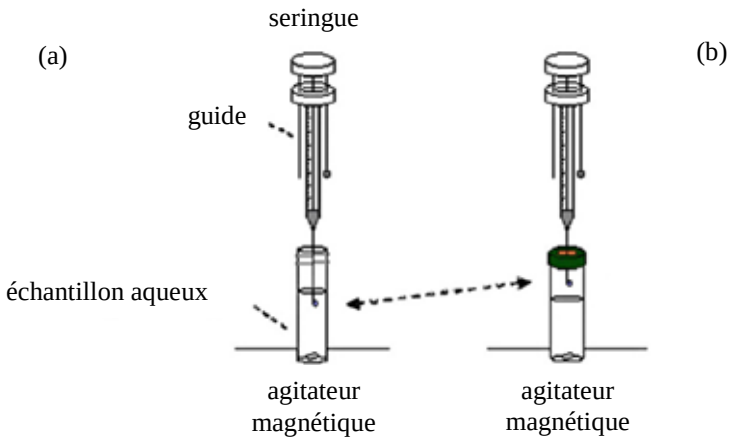


Figure 3 : Principes de (a) la microextraction directe en goutte simple (direct-SDME) et (b) la microextraction en goutte avec espace de tête (HS-SDME) [66].

Une variante de cette technique consiste à suspendre la microgoutte de phase organique dans l'air présent au-dessus de la phase aqueuse. Dès lors, il n'y a plus de contact direct entre l'échantillon aqueux et la phase organique extractante, ce qui permet une extraction des composés volatils ou semi-volatils (Headspace single-drop microextraction, HS-SDME) (figure 3) [66]. Ces deux techniques représentent environ 44 % des microextractions en phase liquide [68].

La seconde méthode développée est appelée microextraction en phase liquide avec fibre creuse (Hollow fibre liquid phase microextraction, HF-LPME) et son principe est le suivant : l'analyte est extrait d'une phase aqueuse (quelques mL) vers une phase organique immiscible (15 à 20 µL) immobilisée dans les pores d'une fibre creuse, généralement en polypropylène et d'une longueur de 1,5 à 10 cm, en contact direct avec l'échantillon aqueux (figure 4) [66, 69]. Cette méthode de préparation d'échantillon représente 42 % des microextractions en phase liquide [68].

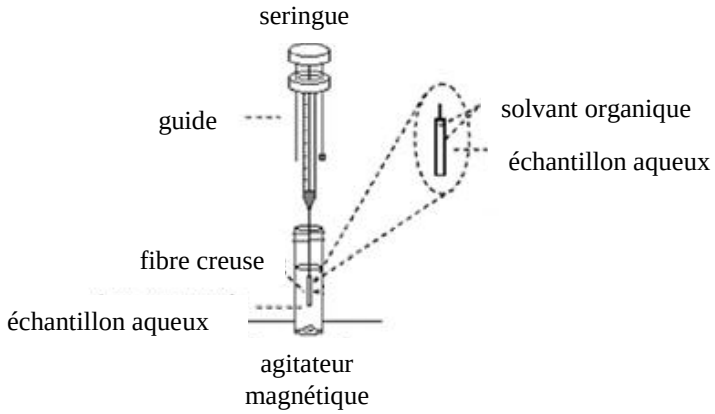


Figure 4 : Principe de la microextraction en phase liquide avec fibre creuse (HF-LPME) [66].

Enfin, la dernière méthode est relativement récente puisqu'elle est décrite pour la première fois dans la littérature en 2006. Il s'agit de la microextraction liquide-liquide dispersée (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) basée sur l'injection rapide d'un mélange contenant un extractant et une phase organique dispersive dans l'échantillon aqueux donnant alors lieu à une forte émulsion. Après une étape de centrifugation, la phase sédimentée est récupérée pour être analysée (figure 5) [66, 70]. Cette méthode de traitement d'échantillon représente actuellement 11 % des microextractions en phase liquide [68].

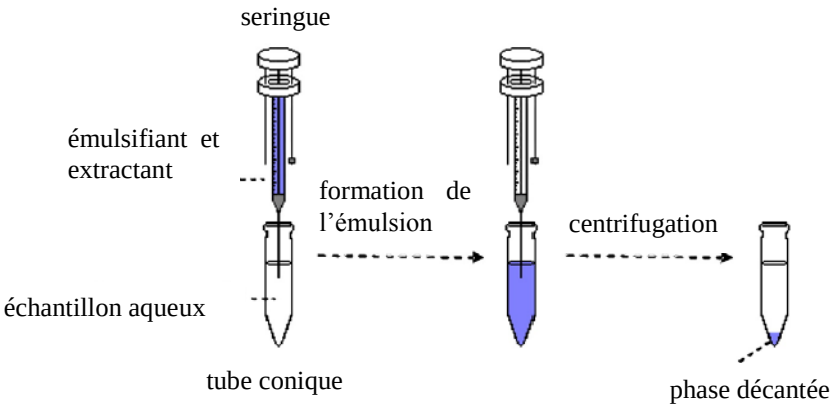


Figure 5 : Principe de la microextraction liquide-liquide dispersée (DLLME) [66].

D'une manière générale, ces techniques d'extraction par solvant miniaturisées sont utilisées pour la préparation d'échantillons avant leur analyse par chromatographie en phase gaz bien qu'elles soient également applicables en amont de la chromatographie liquide à haute performance ou de l'électrophorèse capillaire [71]. Leurs applications se situent principalement dans l'analyse environnementale (60 % des analyses effectuées par LPME) et le domaine médico-légal (21 %) [68]. En effet, la LPME permet de réduire considérablement les volumes de solvants organiques mis en jeu diminuant ainsi la quantité d'échantillon nécessaire [71-73]. Nous n'avons pas trouvé d'exemples d'application à la radiochimie.

Bien que ces techniques de microextraction en phase liquide soient rapides, peu coûteuses, n'utilisent que peu de quantité de solvant et offrent un facteur d'enrichissement souvent très élevé [73, 74], elles présentent néanmoins des inconvénients. Tout d'abord, les gouttes de phase organique mises en jeu peuvent être rendues instables par l'agitation de l'échantillon [66, 72]. Ensuite, l'analyte ne peut pas être totalement récupéré, seule une fraction est extraite en phase organique [74], et ce, pour deux raisons : d'une part, l'équilibre thermodynamique n'est que rarement atteint malgré des temps d'extraction pouvant varier de 5 à 60 minutes (aspect cinétique) et d'autre part, la capacité d'extraction de la goutte est limitée par la quantité absolue d'extractant présent dans cette microgoutte, ce qui implique que même à l'équilibre, l'extraction pourra ne pas être totale [74]. Enfin, l'automatisation des procédés pour une analyse en ligne reste difficile à l'heure actuelle [65, 73] et la répétabilité des résultats obtenus dépend alors fortement de l'opérateur [71, 74]. On voit ainsi qu'il existe des lacunes dans le contrôle de ces techniques de microextraction en phase liquide et il est parfois nécessaire de repasser à l'échelle macroscopique dans le cas où la centrifugation est mise en œuvre. Dès lors, le bénéfice de la miniaturisation lié à la réduction des volumes mis en jeu ou au contrôle précis des interfaces est perdu et il devient compliqué de faire un couplage avec d'autres techniques de séparation ou d'analyse.

II-3.b. Extraction liquide-liquide en microcanaux

L'extraction liquide-liquide en microcanaux est réalisée par une mise en contact, dans un microcanal, d'une phase aqueuse contenant l'analyte et d'une phase organique immiscible contenant un extractant [32, 75]. Dans ce cas, on parle de microextraction liquide-liquide (µELL) (et non en phase liquide). Sa première apparition dans la littérature date de 2000 [10].

La création des interfaces entre les deux phases immiscibles est liée aux conditions d'écoulement des phases ajustées en jouant sur différents leviers : la géométrie des

microcanaux (forme des entrées notamment) et leurs propriétés de surface [75, 76], les propriétés des phases (viscosités, hydrophobie…) et le rapport des débits [32, 75, 77, 78]. Cela permet donc un contrôle précis et répétable de l'hydrodynamique que ce soit pour des flux parallèles ou pour des flux en gouttes qui sont alors monodispersées [77].

En plus d'être élevée, l'aire interfaciale spécifique est, elle aussi, parfaitement contrôlée : pour des flux parallèles, celle-ci dépend uniquement de la géométrie du microcanal alors que pour des flux en gouttes, elle dépend du rapport des débits appliqués [32, 79]. L'extraction liquide-liquide en microcanaux présente également l'avantage d'avoir des courtes distances de diffusion permettant une réduction de la limitation au transfert de masse [32, 77]. Cela permet, en outre, d'utiliser cette technique pour étudier les cinétiques de systèmes rapides puisqu'alors des temps de réaction très faibles peuvent être obtenus (quelques secondes) [32].

Toutefois, des progrès restent à effectuer concernant la miniaturisation des pompes et le contrôle de la perte de charge et des débits afin d'obtenir des systèmes très robustes [75]. Ces améliorations doivent permettre l'automatisation et l'implantation des micro-unités d'extraction liquide-liquide dans les procédés en ligne [75].

II-3.c. Conclusion : choix de la technique

Plusieurs critères ont été déterminants dans le choix de la technique d'extraction liquide-liquide miniaturisée la plus adaptée à notre problématique.

Le premier critère correspond aux volumes mis en jeu. En effet, en LPME, la phase organique a un volume variant typiquement de 1 à 10 µL alors que le volume de la phase aqueuse atteint quelques millilitres [71, 73, 80]. En revanche, dans le cas des microsystèmes, les volumes mis en jeu dans les microcanaux sont généralement inférieurs à 1 µL pour les deux phases [14]. Or, l'un des objectifs de cette thèse est justement de diminuer les volumes utilisés lors des analyses nucléaires afin de réduire les volumes de déchets produits, l'exposition et les risques chimiques et radiologiques encourus par les opérateurs et ainsi diminuer les coûts engendrés. L'extraction liquide-liquide en microsystème répond donc de manière plus appropriée à ce critère de sélection que la microextraction en phase liquide.

Le second critère correspond à la réduction des temps d'analyse. L'aire interfaciale spécifique est en général plus faible en LPME (< 1000 m^2/m^3 pour la SDME par exemple) [81, 82] qu'en extraction liquide-liquide en microsystème (10 000 à 50 000 m^2/m^3) [30-32]. Or plus l'aire interfaciale spécifique est élevée, plus le transfert de masse est rapide donc l'extraction optimale est obtenue pour des temps de contact plus courts. Ainsi, une augmentation de l'aire

interfaciale spécifique conduit à une réduction du temps d'analyse et à l'obtention plus aisée d'une extraction quantitative.

Le troisième critère correspond à l'automatisation de la technique et à son implantation dans des procédés en ligne. L'extraction liquide-liquide en microsystème présente l'avantage d'avoir des volumes réduits pour les phases organiques mais également aqueuses. Ainsi, la miniaturisation est totale permettant l'utilisation du microsystème dédié à l'extraction liquide-liquide en tant que micro-unité. Dès lors, le couplage avec d'autres micro-unités (synthèse de particules, réaction chimique…) ou avec le système de détection est facilité. Ces couplages, conduisant à l'implantation des procédés en ligne, sont également facilités par le contrôle total de l'hydrodynamique ainsi que la séparation des phases [75, 77]. Or, ces deux caractéristiques sont inhérentes à l'extraction liquide-liquide en microsystème et non à la microextraction en phase liquide.

En résumé, l'extraction liquide-liquide en microsystème répond mieux aux exigences de réduction des volumes mis en jeu et des temps d'analyse ou encore d'automatisation et d'implantation dans les protocoles d'analyses d'échantillons radioactifs, notamment lors des manipulations en boîte à gants, que la microextraction en phase liquide. C'est pourquoi **la technique d'extraction liquide-liquide en microsystème a été retenue** pour cette thèse.

II-4. Caractéristiques de l'échelle microscopique – Lois d'échelle

II-4.a. Hiérarchie des forces

Le passage de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique bouleverse les caractéristiques physico-chimiques habituellement établies. Dans la nature, ce phénomène est largement remarquable par exemple chez les insectes. En effet, ils peuvent marcher sur l'eau sans subir l'effet de la gravité qui tendrait à les immerger et ce, grâce aux forces hydrophobiques qui s'exercent sur leurs pattes, les maintenant en partie hors de l'eau [83, 84]. Le tableau 2 permet de comparer les forces mises en jeu en fonction de l'échelle caractéristique de l'objet considéré. A l'échelle micrométrique, c'est la force associée à l'exposant le plus faible qui prédomine. Comme on peut le noter, il y a alors une inversion des équilibres auxquels nous sommes couramment habitués à l'échelle macroscopique, ce qui rend l'approche des phénomènes microscopiques peu intuitive. En effet, alors que les forces de gravité et d'inertie sont des forces prédominantes au niveau macroscopique, elles

deviennent négligeables dans le monde microscopique [23, 85]. En revanche, les forces de tension de surface et les forces capillaires sont considérablement accrues à l'échelle microscopique par rapport à l'échelle macroscopique [23, 85]. Cette caractéristique peut être utilisée de manière avantageuse pour le pompage passif de fluides dans des microcanaux ou pour la modification de surface localisée [23, 86, 87].

Cette approche comparative des forces en présence dans le monde microscopique présente néanmoins des limites puisque, dans certains cas, il est nécessaire de raisonner avec les lois physiques de manière détaillée, les ordres de grandeur étant insuffisants [16, 84]. En effet, certaines quantités physiques ne dépendent que de la dimension caractéristique de l'objet considéré comme les forces de Van der Waals F_V :

$$F_V = \text{constante} / (12\ \Pi\ l^3)$$

Ici, seule la longueur caractéristique l varie. En revanche, d'autres grandeurs physiques dépendent de manière plus complexe de l'échelle considérée. C'est le cas, par exemple, des forces électrostatiques F_e :

$$F_e \sim \varepsilon\ E^2\ l^2$$

En effet, en plus de l, la constante diélectrique du milieu ε et le champ électrique E sont également variables. Certaines comparaisons doivent donc être effectuées avec précaution.

II-4.b. Distinction entre microfluidique et nanofluidique

Dans l'essor de la miniaturisation des systèmes d'analyse, les dispositifs nanofluidiques émergent. Comme pour la microfluidique, la nanofluidique se caractérise par une réduction de l'échelle spatiale [88] mais cette réduction est beaucoup plus importante puisque la nanofluidique constitue la science des écoulements de liquide dans des canaux dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm [89-91]. Dès lors, et contrairement à la microfluidique, il y a un changement considérable des comportements physiques à cette échelle comme le montrent les figures 6 et 7 : l'interaction des fluides ou des macromolécules avec la paroi est exaltée à l'échelle nanométrique, les effets de surface dominent alors les effets de volume [24, 84, 90]. En effet, les dimensions des nanocanaux et des macromolécules sont comparables puisque, par exemple, la taille typique d'un virus est d'environ 75 nm et le diamètre d'une hélice d'ADN est de 2 nm [92]. Ainsi la contrainte stérique de ces macromolécules est imposée par la géométrie choisie. De plus, à cette échelle, le contrôle des

écoulements ne peut plus être effectué par l'application d'une pression mais par capillarité (ajustement hydrophobe/hydrophile) ou par l'application d'un champ électrique [24, 84]. Enfin, contrairement à la microfluidique, l'intérêt de la nanofluidique ne se situe pas dans la pertinence de la réduction des volumes puisque les risques d'évaporation sont trop élevés à cette échelle mais plutôt dans l'étude de l'activité de molécules individuelles [84, 88]. Pour conclure, nous pouvons voir que les différences entre les phénomènes physiques mis en jeu aux échelles micrométriques et nanométriques sont très importantes, c'est pourquoi il est important de préciser que les travaux présentés ici ne concernent que le domaine microfluidique pour lequel la théorie classique de l'hydrodynamique reste valable [89, 91, 93, 94].

Grandeur	**Loi d'échelle**
Force de Van der Waals intermoléculaire	l^{-7}
Densité de force de Van der Waals entre les interfaces	l^{-3}
Temps	l^{0}
Force capillaire	l
Distance	l
Vitesse d'écoulement	l
Puissance thermique transférée par conduction	l
Force électrostatique	l^{2}
Temps de diffusion	l^{2}
Volume	l^{3}
Masse	l^{3}
Force de gravité	l^{3}
Force magnétique sous champ extérieur	l^{3}
Force magnétique sans champ extérieur	l^{4}
Puissance électrique motrice	l^{3}
Force centrifuge	l^{4}

Tableau 2 : Lois d'échelle pour différentes grandeurs physiques [84], avec l la longueur caractéristique de l'objet considéré.

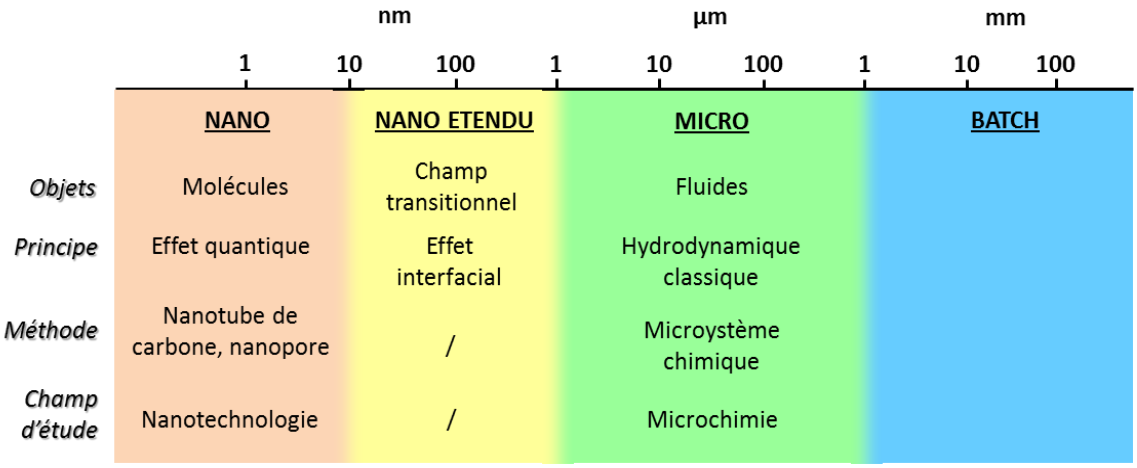


Figure 6 : Hiérarchie spatiale des espaces micro et nanofluidiques [24].

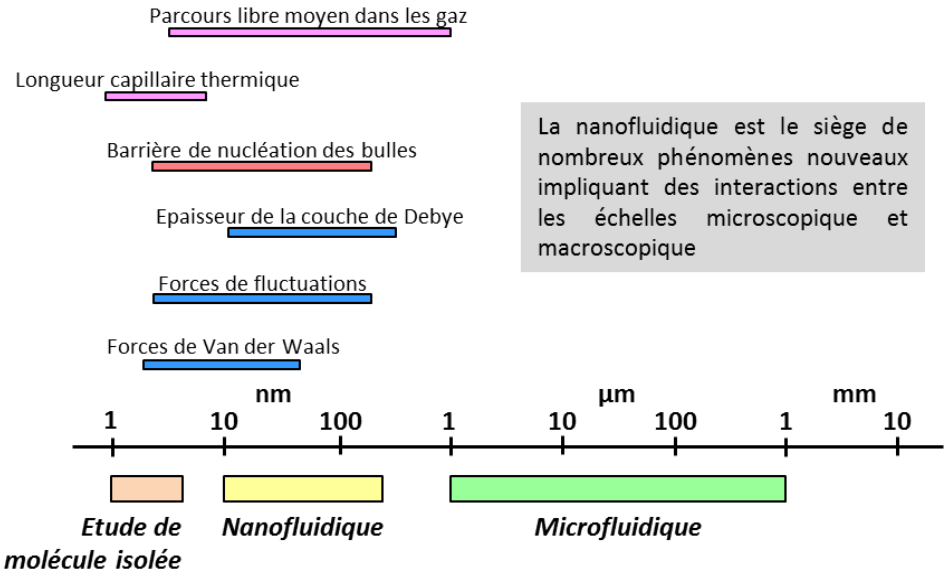


Figure 7 : Nanofluidique et phénomènes physiques [84].

C'est donc uniquement à l'échelle micrométrique que la miniaturisation de l'extraction liquide-liquide est étudiée ici.

II-5. Ecoulements biphasiques

En microsystème, l'extraction liquide-liquide nécessite la mise en œuvre d'écoulements spécifiques pour chaque phase de façon à créer et contrôler l'interface entre les deux phases. L'objectif de cette partie est de décrire ces écoulements. On se limitera néanmoins aux écoulements biphasiques adaptés à l'extraction liquide-liquide. Nous verrons que les régimes

d'écoulements dépendent du rapport des forces en présence et peuvent être reliés à des nombres adimensionnels.

II-5.a. Typologie des écoulements

Plusieurs types d'écoulements biphasiques peuvent être réalisés en microcanaux en jouant sur les paramètres suivants : la vitesse linéaire des deux phases, le rapport des débits appliqués, les propriétés physico-chimiques des deux fluides mais également la géométrie, le matériau et l'état de surface du canal [26, 77, 95, 96].

Foroughi *et al.* [97] notent également que la variété des écoulements obtenus est influencée par la nature du fluide injecté en premier dans le canal. L'occurrence des différents types d'écoulements est attribuée à la compétition entre les forces interfaciales, inertielles et visqueuses [38, 97] en considérant que l'interface est la frontière physique entre deux phases condensées (solide-liquide, liquide-liquide immiscibles…) :

- les forces interfaciales tendent à minimiser l'énergie interfaciale,
- les forces inertielles tendent à étendre l'interface dans la direction du flux et à garder le fluide continu,
- les forces de viscosité servent à dissiper l'énergie de perturbation à l'interface et à garder l'interface lisse.

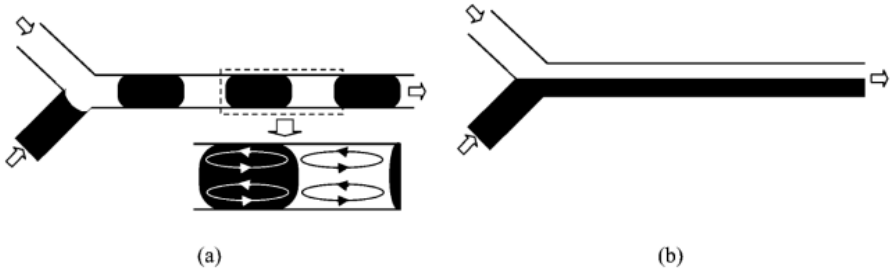


Figure 8 : Schémas d'écoulements stables obtenus dans des microréacteurs liquide-liquide capillaires : (a) écoulement en slugs, (b) écoulements stratifiés parallèles [100].

Les forces interfaciales proviennent du phénomène de tension qui tend à réduire autant que possible la surface d'une interface entre deux phases liquides. La tension interfaciale est ainsi caractérisée par une force par unité de longueur ($N.m^{-1}$) qui tend une interface donnée et elle varie avec la température, la composition des phases en présence (notamment en présence de tensioactifs) et également dans le temps pour les systèmes hors équilibre [98]. Lorsque les forces inertielles et interfaciales sont proches, alors il existe une zone de transition pour laquelle l'interface est déformée [99].

Il existe deux principaux types d'écoulements en microsystèmes : les écoulements en slugs ou en gouttes (figure 8 a) et les écoulements parallèles (figure 8 b) [32].

II-5.a.(i). Ecoulements dispersés

Les écoulements en slugs ou en gouttes sont des écoulements dispersés d'une phase dans l'autre [100]. Du point de vue de la terminologie, on considère que les entités supérieures au diamètre du microcanal sont des « slugs » (dans certains cas, on parle également de « plugs ») alors que les entités inférieures au diamètre du canal sont des « gouttes » [97]. L'aire interfaciale spécifique A', définie comme le rapport de l'aire de l'interface (A) entre les deux phases et du volume total des phases (V), est élevée pour ces systèmes et peut être contrôlée de manière précise en faisant varier les débits appliqués [77, 101].

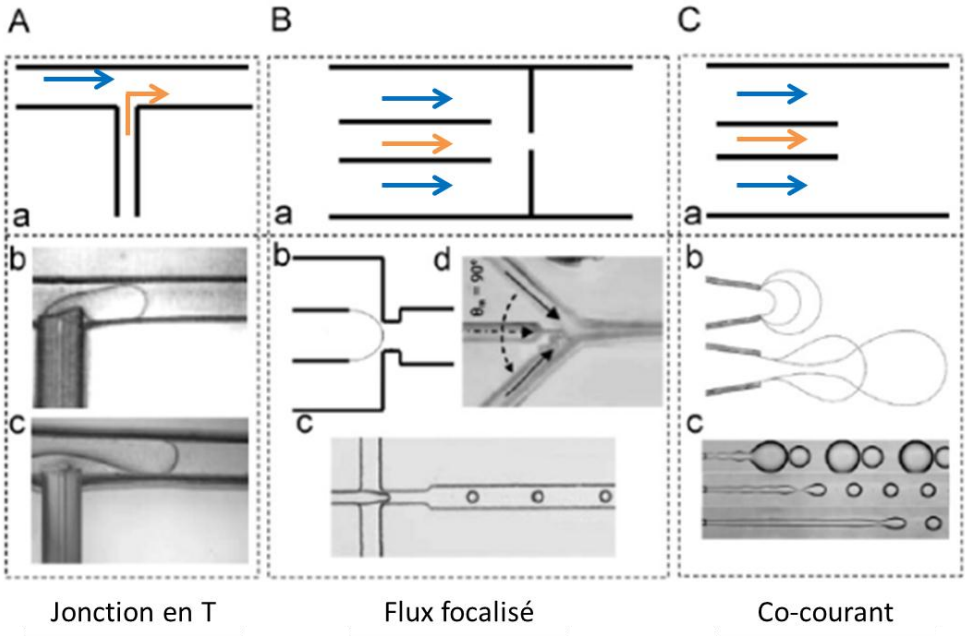


Figure 9 : Structures géométriques d'outils microfluidiques classiques. (A) Jonction en T avec (a) schéma d'une jonction en T, (b) et (c) exemples de flux croisés. (B) Focalisation de flux avec (a) et (b) schémas de jonction possibles, (c) et (d) exemples de flux focalisé. (C) Co-courant avec (a) et (b) schémas possibles, (c) exemple de co-courant [77].

Pour ces écoulements, deux mécanismes sont responsables du transfert de masse entre les fluides : la convection liée à la recirculation interne dans chaque goutte ou slug et la diffusion liée au gradient de concentration entre les deux phases [95, 101-103]. Néanmoins, la séparation des phases en sortie du microcanal reste difficile à mettre en œuvre [100, 102] et nécessite un retour à l'échelle macroscopique. Dans une majorité d'études, ces écoulements sont obtenus dans des géométries en T, en « focalisation de flux » (flow-focusing) ou en « co-courant » (figure 9) [32, 77, 104, 105] et ils sont favorisés par une augmentation de la tension interfaciale entre les fluides, une diminution de la vitesse linéaire des deux phases et un

rapport de viscosités peu élevé qui permet un cisaillement efficace de la phase dispersée par la phase continue [34, 95, 106, 107].

II-5.a.(ii). Ecoulements continus

Les écoulements continus peuvent être stratifiés ou annulaires (figure 10) [100]. L'aire interfaciale spécifique est également relativement élevée dans ces systèmes (par comparaison avec les systèmes traditionnels) et elle est constante pour un microsystème donné [38].

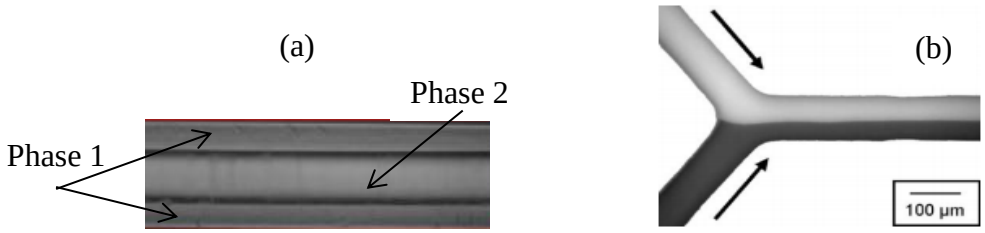


Figure 10 : Exemples d'écoulements continus (a) annulaires [38] et (b) stratifiés [108].

On parle d'écoulements annulaires (figure 10) lorsqu'un film de phase aqueuse ou organique s'écoule le long des parois du canal et que la phase immiscible s'écoule linéairement à l'intérieur de ce film. Ce dernier type d'écoulement est relativement peu répandu puisqu'il est obtenu pour des vitesses élevées et il est plus difficile à stabiliser que les écoulements parallèles ou dispersés [38, 99, 109, 110].

Par rapport à tous les autres régimes d'écoulements, les écoulements stratifiés permettent d'atteindre aisément une bonne séparation des phases en sortie du microsystème [100, 106]. Ces écoulements sont principalement obtenus dans des géométries en H ou en Y (figure 11) [32, 79] et sont favorisés par une diminution de la tension interfaciale, une augmentation de la vitesse linéaire et un rapport de viscosités plus important [95, 106, 107, 111]. Bien que le moteur principal du transfert de masse entre deux phases soit souvent la réactivité chimique, la diffusion joue un rôle important dans le cas d'écoulements stratifiés [95].

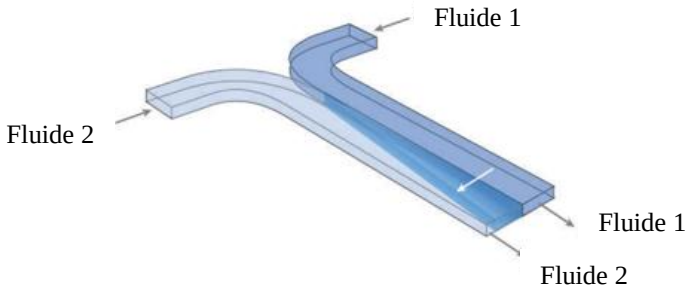


Figure 11 : Interface mobile créée dans des conditions d'écoulements laminaires dans un microsystème avec une géométrie en H [79].

II-5.b. Caractérisation des régimes d'écoulement par les nombres adimensionnels

De façon à favoriser un régime d'écoulement donné, il est nécessaire de classer les forces en présence par ordre d'importance. La comparaison de l'influence relative de deux forces en présence peut être effectuée à l'aide de nombres adimensionnels [94, 97]. Une telle caractérisation est utile pour aider à prévoir le comportement des écoulements et donc à définir des règles pour la conception de microsystèmes multiphasiques dédiés à une application donnée [112-115].

- Ecoulement laminaire

L'écoulement d'un fluide est dit laminaire lorsqu'il est strictement permanent ou lorsque le champ de vitesse évolue de façon continue et ordonnée en fonction du temps et de l'espace. Ainsi, en régime permanent, les instabilités sont dissipées par la viscosité du fluide (c'est-à-dire lorsque les forces de viscosité sont supérieures aux forces d'inertie) et les trajectoires ou les lignes de courant ne se coupent jamais au cours de l'écoulement (figure 12). En revanche, pour les écoulements turbulents, le régime permanent n'existe pas [116].

- Nombre de Reynolds Re

Le nombre de Reynolds Re caractérise le rapport des forces inertielles sur les forces de viscosité selon la relation suivante :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho v D_H}{\mu}$$

avec ρ la masse volumique d'un fluides, v la vitesse moyenne du fluide, D_H le diamètre hydraulique et μ la viscosité dynamique.

Ainsi, pour un écoulement donné, si le nombre de Reynolds est inférieur à 1, les effets de viscosité prédominent alors que pour un nombre de Reynolds supérieur à 1, les effets d'inertie sont les plus importants [117, 118].

La forme de l'écoulement dans une canalisation dépend fortement de ce nombre de Reynolds. De manière classique, les systèmes à l'échelle macroscopique sont caractérisés par un nombre de Reynolds supérieur à 10^3 impliquant la présence d'écoulements turbulents [25]. En revanche, en microsystème, les écoulements sont laminaires avec des nombres de Reynolds ne dépassant que rarement 10 [77, 119, 120]. Pour des valeurs intermédiaires de Re, les écoulements sont transitoires et le nombre de Reynolds précis pour lequel la turbulence

apparaît dépend de plusieurs paramètres tels que la géométrie du canal, le rapport d'aspect (rapport de la longueur et de la largeur ou de la profondeur du microcanal) ou encore la rugosité de la surface [117, 121].

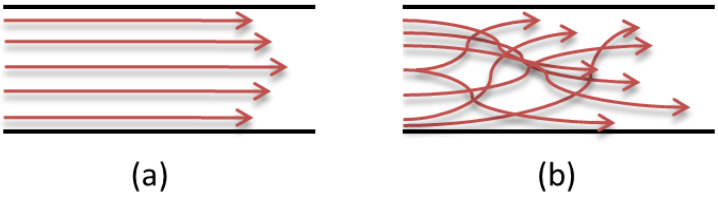


Figure 12 : Exemples de lignes de courant pour des écoulements (a) laminaires et (b) turbulents.

La présence d'écoulements laminaires implique des profils de vitesse paraboliques dans le cas d'une mise en mouvement du fluide par application d'une pression et des profils quasiment uniformes si un courant électrique (flux électroosmotique…) est utilisé [32]. Ces écoulements caractéristiques ont une influence sur le transport des espèces. Dans le plan perpendiculaire à l'écoulement, le transport moléculaire a seulement lieu par diffusion, la convection ne jouant plus aucun rôle [23, 108]. Dès lors, et malgré de faibles distances de diffusion en microsystème, les processus de mélange moléculaire sont lents [120].

Néanmoins, malgré cette limitation, les travaux portant sur des écoulements à faible nombre de Reynolds restent très intéressants puisqu'alors il est aisé de contrôler à la fois l'hydrodynamique mais également la cinétique de diffusion [23, 122]. Cette propriété de l'échelle microscopique est mise à profit pour contrôler finement des séparations et des réactions chimiques notamment de synthèses organiques rendues hautement sélectives [61].

- Nombre de Bond Bo

Le nombre de Bond Bo caractérise le rapport des forces de gravité et des forces interfaciales selon la relation :

$$Bo = \frac{(\Delta\rho)gD_H^2}{\gamma}$$

avec $\Delta\rho$ la différence entre les masses volumiques des deux fluides considérés, g l'accélération gravitationnelle et γ la tension interfaciale.

D'abord, on peut noter que le nombre de Bond ne dépend pas de la vitesse de l'écoulement mais seulement de la géométrie du canal, de la nature et de la composition chimique des fluides considérés. Ainsi, si le nombre de Bond est inférieur à 1, les forces interfaciales prédominent alors que pour un nombre de Bond supérieur à 1, les forces de gravité sont les plus importantes. Typiquement, en microsystème, le nombre de Bond est largement inférieur

à 1, ce qui conduit donc à négliger les effets de la gravité [112, 123, 124]. Dans ce cas, la flottabilité n'a aucune influence lors du processus de formation de gouttes en microsystème [125].

- Nombre de Weber We

Le nombre de Weber We exprime le rapport des forces inertielles et des forces de tension interfaciale selon la relation suivante :

$$We = \frac{\rho v^2 D_H}{\gamma}$$

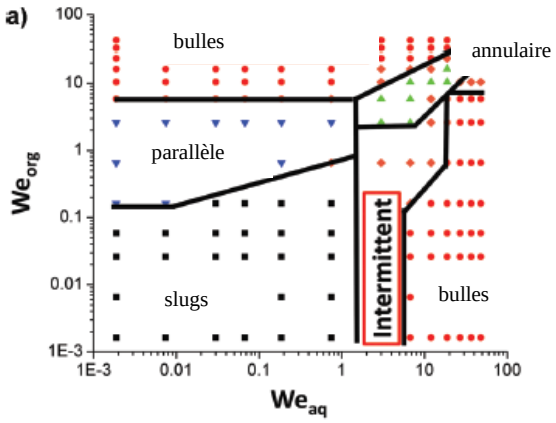


Figure 13 : Cartographie des écoulements fondée sur les nombres de Weber aqueux et organique [126].

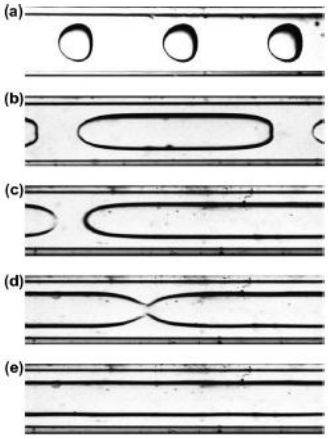


Figure 14 : Typologie des écoulements observés pour un écoulement huile-eau dans un microcanal initialement rempli avec l'huile : (a) écoulement en gouttes – gouttes d'eau dans une phase continue d'huile (Q_a = 2 µL/min, Q_o = 13 µL/min) ; (b) écoulement en slugs (Q_a = 110 µL/min, Q_o = 46 µL/min) ; (c) écoulement en slugs (Q_a = 225 µL/min, Q_o = 46 µL/min) ; (d) et (e) écoulements annulaires avec déformation interfaciale (Q_a = 530 µL/min, Q_o = 46 µL/min) [97].

Ce nombre caractérise la stabilité des interfaces pour des écoulements multiphasiques. Si le nombre de Weber est supérieur à 1 alors les forces d'inertie prédominent impliquant un écoulement chaotique et turbulent à l'interface. En revanche, pour un nombre de Weber inférieur à 1, les forces de tension interfaciale sont majoritaires, conduisant alors au maintien d'une interface stable [85]. Par exemple, le nombre de Weber est couramment utilisé pour paramétrer le processus de formation de gouttes et permet de mieux appréhender leur comportement en microsystème [117, 125]. Certains chercheurs [126] se servent de ce nombre pour établir une cartographie des écoulements (figure 13) puisqu'il rend compte des transitions existant entre les différents types d'écoulements (gouttes, slugs, flux parallèles... (figure 14)) [99, 127-129].

- Nombre capillaire Ca

Le nombre capillaire Ca caractérise le rapport des forces visqueuses et des forces de tension interfaciale et constitue donc une synthèse des nombres de Reynolds et de Weber [112] :

$$Ca = \frac{\mu v}{\gamma} = \frac{We}{Re}$$

Ce nombre est le plus utilisé en microfluidique car il donne une information relative sur la compétition entre les forces visqueuses et les forces de tension interfaciale qui sont deux forces prédominantes à l'échelle microscopique [95]. C'est cette compétition qui est responsable de la potentielle déstabilisation de l'interface et donc de la formation de gouttes (instabilité de Rayleigh-Plateau) [94]. Pour un nombre capillaire inférieur à 1, les forces de tension interfaciale dominent, ce qui tend à réduire l'aire interfaciale entre deux phases immiscibles diminuant alors la surface d'échange entre les deux phases pour le processus d'extraction liquide-liquide. Inversement, pour un nombre capillaire supérieur à 1, les forces de viscosité dominent et tendent à étirer l'interface, ce qui permet alors d'augmenter la surface d'échange disponible pour le processus d'extraction liquide-liquide [85, 94, 99]. Classiquement, pour des systèmes eau-huile en microsystème, le nombre capillaire varie entre 10^{-3} et 10^{-1} [84, 125, 130]. Or, d'après la définition précédente, ces valeurs de Ca impliquent la formation de gouttes. Néanmoins, cette conclusion semble hâtive puisqu'alors la géométrie du canal et son état de surface ne sont pas pris en compte [79]. En effet, les propriétés de surface influencent la compétition entre les forces de viscosité et les forces interfaciales. Ainsi, il est aussi possible de favoriser l'une ou l'autre des forces, via la sélection des propriétés de surface ou géométriques adéquates du microcanal, pour contrôler la génération, la fragmentation et la coalescence de gouttes en microsystème [79].

Remarque : l'ajout de tensioactifs et donc d'extractants (ces derniers possédant par nature une partie hydrophile et une partie hydrophobe) dans les systèmes biphasiques liquide-liquide a tendance à diminuer la tension interfaciale, ce qui implique alors une augmentation du nombre capillaire et donc de la surface d'échange disponible pour le processus d'extraction liquide-liquide [84].

II-5.c. Stabilisation des écoulements

La stabilité des écoulements peut être améliorée en ayant recours à des procédés physiques (piliers, structure guide, recouvrement partiel des canaux, membrane) et chimiques (modification de surface, tensioactifs) [79] qui peuvent être utilisés seuls ou combinés.

II-5.c.(i). Ecoulements dispersés

Les propriétés de surface des microcanaux jouent un rôle déterminant dans la stabilisation des écoulements en gouttes. Par exemple, la formation de gouttes aqueuses dans une phase continue organique est facilitée si la paroi interne du microcanal est hydrophobe. Si tel n'est pas le cas, la stabilisation des gouttes passe par la fonctionnalisation chimique du microcanal pour rendre les parois hydrophobes (par ajout d'octadécylsilane (ODS) par exemple) [111].
L'ajout d'un gaz inerte (figure 15), donnant lieu à des écoulements triphasiques, peut également conduire à une meilleure stabilité des écoulements [102]. Cela permet alors d'augmenter le domaine de débits utilisables pour l'obtention de gouttes [131].

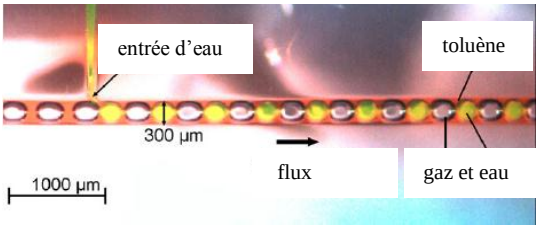


Figure 15 : Image prise au microscope d'un écoulement triphasique liquide-liquide-gaz. Le toluène est coloré avec du Sudan III (rouge), l'eau avec de la fluorescéine (jaune). La vitesse des écoulements est de 0,084 m.s^{-1} [102].

Enfin, des modifications de la composition des phases peuvent être utilisées pour stabiliser les écoulements en gouttes en jouant sur les propriétés physico-chimiques des phases (viscosité et tension interfaciale). En effet, la différence de viscosités entre les deux phases mises en jeu a une grande importance sur la formation et la stabilisation des écoulements. Ainsi, du glycérol ou du polyéthylène glycol sont parfois ajoutés pour augmenter la viscosité d'une des deux phases et la quantité est ajustée en fonction de la taille des gouttes voulue [34]. Pour augmenter la stabilité interfaciale, on peut également choisir de diminuer la tension interfaciale en ajoutant un tensioactif [132-135].

II-5.c.(ii). Ecoulements continus

La stabilisation de l'interface liquide-liquide peut passer par l'utilisation d'un canal contenant des micropiliers. Ceux-ci permettent alors, outre une meilleure stabilité des écoulements, une bonne séparation des phases en sortie du microsystème et ils induisent localement des petites turbulences qui améliorent le transport des espèces chimiques [136]. Néanmoins, l'aire interfaciale spécifique se trouve réduite dans cette configuration et la modélisation de l'hydrodynamique se complexifie (figure 16) [137].

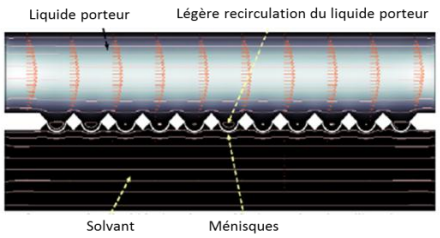


Figure 16 : Champs de vitesse en microsystème (COMSOL Multiphysics®) : le fluide porteur circule à une vitesse moyenne de 1 mm/s alors que le solvant est immobile (nombre de Reynolds Re = 0,1) [137].

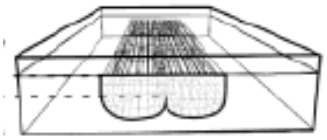


Figure 17 : Microsystème avec structure guide pour un écoulement biphasique [138].

L'utilisation d'une structure guide dans les microcanaux est une autre technique de modification de la géométrie des microsystèmes permettant de stabiliser les écoulements et d'obtenir une meilleure séparation des phases en sortie (figure 17) [138, 139]. La hauteur de cette « marche » est typiquement de l'ordre de 5 µm même si elle peut être plus élevée dans le cas de systèmes plus difficiles à stabiliser [140, 141]. Ainsi, l'inconvénient de cette technique réside dans la diminution de l'aire interfaciale spécifique [141].

Le recouvrement partiel des canaux contenant les deux fluides peut également permettre d'améliorer la stabilité de l'interface tout en ayant une bonne séparation des phases en sortie du microsystème (figure 18) [142, 143]. Cette technique est particulièrement intéressante dans le cas d'écoulements à contre-courant mais présente néanmoins l'inconvénient de réduire l'aire interfaciale spécifique [143].

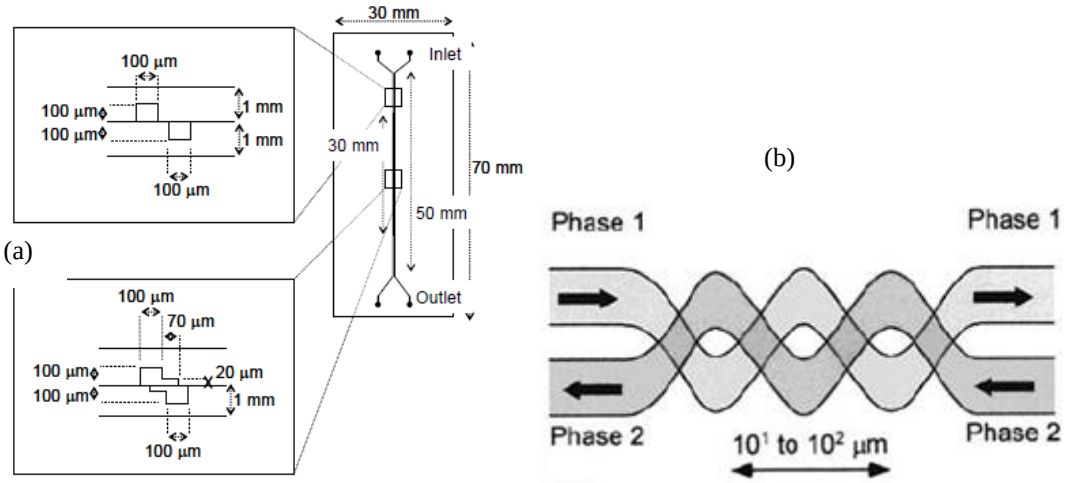


Figure 18 : Exemples de microsystèmes avec recouvrement partiel des canaux pour une utilisation (a) à co-courant [142] et (b) à contre-courant [143].

La mise en place de membranes dans les microsystèmes permet de maintenir les flux parallèles et stables tout le long du microcanal ce qui crée une très bonne séparation des phases [76, 144]. Les membranes peuvent être insérées dans le microsystème avant le collage [144] ou encore directement synthétisées *in situ* [11] et les plus courantes sont composées de

polytétrafluoroéthylène (PTFE). Néanmoins, la modélisation de l'hydrodynamique des écoulements est complexe.

La modification chimique partielle de surface permet de changer de manière sélective l'état de surface d'une partie du microcanal. Par cette technique, on peut rendre la moitié d'un canal en verre hydrophobe par ajout d'octadécyl silane [86, 139, 143] ou de trichloro(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridécafluorooctyl)silane [87]. La fonctionnalisation de la surface peut durer jusqu'à quelques heures et elle est souvent mise en œuvre via la méthode CARM (CApillary Restricted Modification) qui implique la mise en mouvement des fluides par les phénomènes de capillarité uniquement [86, 87]. Cette méthode de stabilisation des écoulements est parfois utilisée en complément des structures guides afin de séparer les phases en sortie du microsystème [139]. Par ailleurs, Logtenberg *et al.* [145] ont utilisé la modification chimique de surface pour combiner les avantages des slugs et des flux parallèles dans un microsystème en PDMS : la première moitié du microcanal n'est pas fonctionnalisée et conduit à l'obtention de slugs alors que la seconde moitié du microcanal est partiellement modifiée par physisorption d'un polymère, le poly(vinyl)pyrrolidone ou le poly(2-hydroxyéthylméthacrylate), ce qui permet la séparation des fluides en fonction de leur propriétés hydrophobes/hydrophiles (figure 19). Néanmoins, cette technique n'est que temporaire puisque la fonctionnalisation se dégrade dans le temps [76, 87].

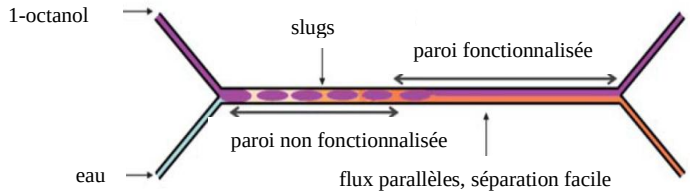


Figure 19 : Combinaison des écoulements en slugs et des écoulements parallèles dans un même microcanal [145].

Enfin, comme pour les écoulements dispersés, l'utilisation d'un tensioactif permet d'augmenter la stabilité interfaciale [146].

II-5.d. Conclusion

Les caractéristiques des écoulements en microsystème diffèrent selon les conditions expérimentales appliquées. Les caractéristiques des écoulements en gouttes ou parallèles sont présentées dans le tableau 3.

Ecoulement	GOUTTES	PARALLELES
Moteur du transfert de masse	Convection et diffusion : plus rapide	Diffusion seule : plus lent
Aire interfaciale spécifique	Elevée et variable	Elevée et constante (dans un microsystème donné)
Pression générée	Faible	Moyenne
Nombre de paramètres à contrôler	Taille, diamètre des slugs…	Position de l'interface
Séparation des phases	Difficile	Facile
Couplage avec une technique d'analyse de traces	Difficile	Plus facile

Tableau 3 : Comparaison des caractéristiques des écoulements en slugs ou en gouttes et des écoulements parallèles en microsystème.

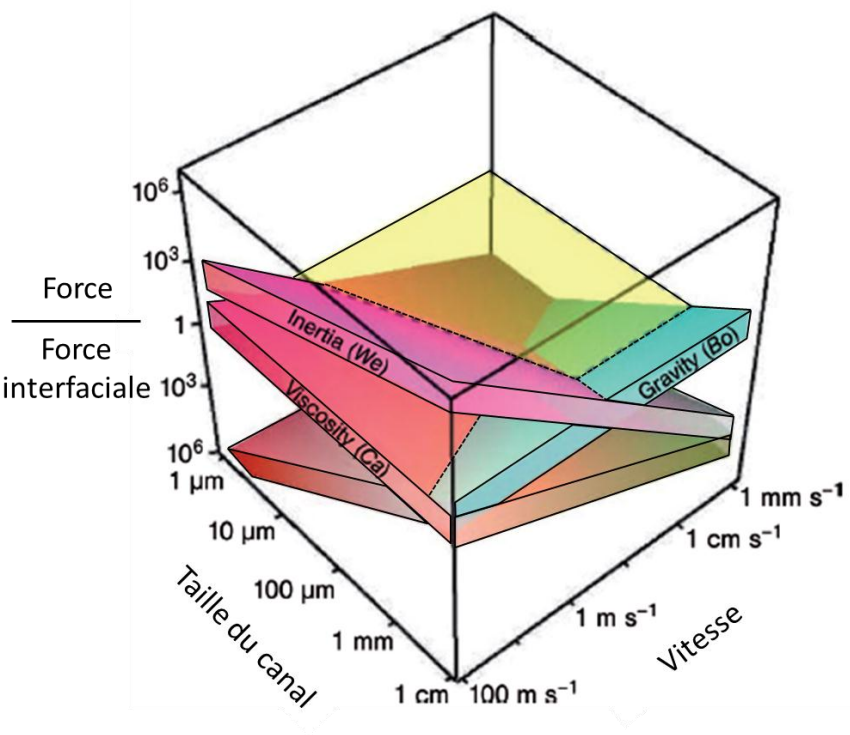


Figure 20 : Représentation des forces visqueuse, de gravité et d'inertie relativement à la force interfaciale en fonction de la dimension du canal et de la vitesse caractéristique pour les systèmes microfluidiques multiphasiques.

La détermination des nombres adimensionnels, pour des conditions expérimentales et un microsystème donnés, apporte des informations sur l'influence relative des forces en présence. Toutefois, connaître un nombre adimensionnel seul est insuffisant, c'est leur comparaison ainsi que la connaissance l'état de surface du matériau, de la géométrie du microsystème et des vitesses appliquées qui permettent de déterminer le type d'écoulement. Cet aspect multiparamétrique est représenté sur la figure 20 et explique le choix de certains auteurs d'établir la cartographie des écoulements en fonction de plusieurs nombres adimensionnels [97].

Enfin, il est possible de stabiliser les écoulements dispersés ou continus et de favoriser la séparation des phases en sortie du microsystème par diverses techniques : modification de la viscosité d'une phase par ajout d'un épaississant ou de la tension interfaciale par ajout d'un tensioactif, injection d'un gaz inerte, modification de l'état de surface du microcanal (ajustement hydrophobe/hydrophile) ; ou encore via la modification de la géométrie du microsystème : utilisation de micropiliers, d'une structure guide, d'une membrane ou recouvrement partiel des microcanaux.

II-6. Microsystèmes appliqués aux réactions en milieux multiphasiques

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence les qualités intrinsèques des microsystèmes pour l'étude des réactions multiphasiques. Par conséquent, nous examinerons ci-dessous des applications dans différents domaines de la chimie et de la biologie faisant intervenir des écoulements bi ou triphasiques, les phases étant liquides et/ou gazeuses [114, 147].

II-6.a. Systèmes biphasiques gaz-liquide

Les systèmes biphasiques gaz-liquide en microsystème permettent notamment d'étudier les réactions gaz-liquide sous haute pression, ce qui est difficile et dangereux à l'échelle macrométrique [148]. Par exemple, Ye *et al.* [149] ont étudié l'oxydation d'alcools secondaires en cétones ou en aldéhydes en utilisant un catalyseur à base de palladium. Dans cette étude, la pression totale du système utilisant le dioxygène est de 500 psi. L'exemple à caractère industriel de la fluoration du toluène dans l'acétonitrile a également été décrit dans la littérature avec un taux de réaction pouvant atteindre jusqu'à 70 % [150]. Par ailleurs, l'injection d'un gaz inerte peut aussi être effectuée dans un système liquide-liquide afin d'augmenter le transfert de masse (par recirculation interne dans les gouttes créées) [102, 131], d'aider à contrôler la séparation des phases en sortie du microsystème [102] ou encore d'augmenter le domaine d'utilisation du microsystème en termes de débits [131]. Néanmoins, ces systèmes multiphasiques faisant intervenir des gaz sont principalement utilisés pour la synthèse de composés chimiques et non pour des réactions séparatives. Ainsi, ils ne font pas partie de notre étude et ne sont donc pas décrits de manière plus détaillée ici.

II-6.b. Systèmes biphasiques liquide-liquide

Différentes applications multiphasiques liquide-liquide mises en œuvre en microsystèmes sont recensées dans la littérature.

Dans le domaine de la biologie, les microsystèmes permettent la compréhension du fonctionnement d'enzymes via l'étude de la dégradation enzymatique [139] ou de la cinétique d'action de ces enzymes [151]. La cristallisation des protéines est également un domaine largement étudié, que ce soit pour la détermination de la structure des protéines ou pour le criblage des conditions de cristallisation [151-153]. D'autres exemples sont décrits dans la littérature comme le titrage d'un anticoagulant ou la détermination du temps de coagulation [154], l'analyse d'ADN [151] ou encore l'encapsulation de macromolécules ou de cellules dans des microgouttes [151].

La technique d'encapsulation a d'ailleurs été dérivée pour la synthèse à façon de microsphères ou de nanoparticules de diamètres calibrés très utilisées pour la formulation des cosmétiques et des peintures, dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique mais également en biologie *via* la création de vésicules artificielles [135, 155]. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de micro ou nanoparticules et l'une d'entre elles fait intervenir un processus de photopolymérisation de gouttes dans un système biphasique liquide-liquide contenant donc une phase dispersée et une phase continue [156-160]. Les particules obtenues sont très faiblement dispersées en taille et l'utilisation d'outils microfluidiques permet un contrôle fin de la taille, de la morphologie et de la composition des particules [156, 157, 160, 161]. Nisisako *et al.* [162] ont ainsi photopolymérisé des microparticules en utilisant une phase organique dispersée composée de diacrylate et une phase aqueuse continue composée d'alcool polyvinylique. La taille moyenne des particules obtenues varie de 30 à 120 µm selon les conditions opératoires utilisées et le coefficient de variation sur la distribution de la taille des particules est inférieur à 2 %. Nie *et al.* [163] ont également utilisé la photopolymérisation avec un microsystème multiphasique pour la synthèse de capsules polymériques à structure noyau-enveloppe (core-shell) comme illustré sur la figure 21. Leur étude montre qu'il est possible de contrôler non seulement la taille totale des capsules mais aussi le diamètre du noyau, l'épaisseur de l'enveloppe et le nombre et la localisation des noyaux dans les capsules.

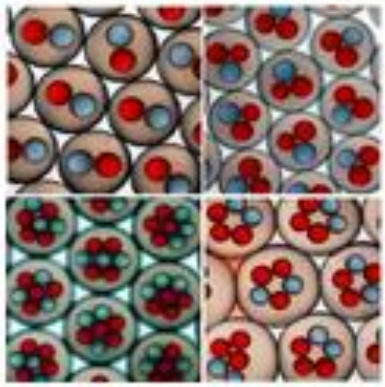


Figure 21 : Exemples de double-encapsulation de plusieurs fluides non miscibles [163].

Les microsystèmes multiphasiques liquide-liquide sont également employés dans le domaine de la synthèse de produits organiques [25, 77, 108, 164, 165, 166]. Cygan *et al.* [167] décrivent la bromation d'alcènes (styrène) dans des gouttes de benzène en utilisant une phase aqueuse contenant du sodium dodécylsulfate (SDS) comme phase continue. Des microsystèmes liquide-liquide à écoulements parallèles ont été utilisés par Nghe *et al.* [168] pour étudier la dégradation de polymères ou encore comme microviscosimètre en se servant d'un fluide de référence grâce à la relation liant les débits appliqués, les viscosités et les largeurs des deux phases (correspondant à la place occupée par chaque phase dans le microcanal) [169].

Enfin, les systèmes microfluidiques multiphasiques peuvent être utilisés à des fins analytiques *via* l'extraction liquide-liquide [103, 170-173]. Aota *et al.* [174] réalisent ainsi l'extraction en microsystème d'un complexe de cobalt dans un système biphasique eau-toluène à contre-courant. Le rendement d'extraction obtenu est très élevé puisqu'il est égal à 98,6 % malgré un coefficient de distribution faible ($\mathcal{D}$ = 1,54). Fries *et al.* [106] se sont intéressés à l'extraction de la vanilline dans un microsystème biphasique eau-toluène. Ils ont déterminé la cinétique de transfert pour ce système et étudié l'influence de l'aire interfaciale spécifique en faisant varier la largeur du microcanal utilisé. C'est l'approche retenue par Kashid *et al.* [175] pour l'extraction d'iode dans un système eau-kérosène. Dans un contexte de chimie verte, l'utilisation de systèmes aqueux biphasiques (Aqueous Two-Phase Systems, ATPS) avec des liquides ioniques est envisagée [176]. Enfin, les microsystèmes d'extraction par solvant peuvent également être triphasiques comme le montre l'étude de Surmeian [138]. Dans cette étude, le système est constitué d'une phase aqueuse donneuse, d'une phase organique jouant le rôle d'une membrane et d'une seconde phase aqueuse acceptrice.

II-6.b.(i). Microsystèmes d'extraction liquide-liquide appliqués au domaine nucléaire

A ce jour, l'extraction liquide-liquide en microsystème appliquée au domaine du nucléaire reste très peu étudiée [177, 178].

Une étude cinétique a été réalisée par Nichols *et al.* [179] en microsystème sur l'extraction des lanthanides par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) dans le *n*-dodécane. Dans cette étude, la géométrie du microsystème choisi permet de générer des gouttes de phase aqueuse de taille parfaitement maîtrisée dans la phase organique. Egalement en microsystème, Tamagawa *et al.* [101] ont étudié l'extraction du césium par l'HDEHP dans le cyclohexane avec des écoulements dispersés.

L'extraction liquide-liquide à flux continu a aussi été abordée en lab on chip. On peut citer l'extraction de U(VI) en milieu HNO_3 3 M par le TBP dans du *n*-dodécane [172]; l'extraction de Y, Eu et La d'un milieu nitrique par l'acide 2-éthylhexyl phosphonique mono-2-éthylhexyl ester (PC-88A®) dans le toluène [180] ou dans le kérosène pour Pr, Nd, Sm [142] ou celle de Y^{3+} dans l'heptane assistée par membrane [181]. Plus récemment, la même équipe a étudié l'extraction de Am(III) par l'oxyde d'octyl(phényl)-*N*,*N*-diisobutylcarbamoylméthylphosphine (CMPO) dilué dans le *n*-dodécane [170]. On trouve aussi l'extraction de Co(II) par la 8-hydroxyquinoléine à pH = 6,8 dans le système eau/heptane [182], l'extraction et la désextraction de Co(II) et Cu(II) avec la présence de 2-nitroso-1-naphthol (NN) comme extractant dans du xylène [183], ou celle du complexe Fe/acide bathophénanthrolinedisulfonique par une solution de chlorure de tri-*n*-octylméthylammonium dans le chloroforme [10]. Nagai *et al.* [184] ont étudié l'extraction de Ag(I) dans un microsystème en PDMS par formation de paires d'ions avec le 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadécane (HTCO), le 1,9-diphényl-2,5,8-trithianonane, et le 6-aza-3,9-dithiaundécane. Seules deux études ont été réalisées dans des microsystèmes en PDMS [184] ou PMMA [142], tous les autres auteurs utilisent des microsystèmes Y-Y en verre provenant de l'Institut de Technologie Microchimique (IMT, Japon). Toutefois, les microsystèmes en verre utilisés ne sont pas les mêmes d'une étude à l'autre, leurs designs varient : la longueur du canal principal, la position et la hauteur de la structure guide, lorsqu'il y en a une, changent systématiquement. Or, Hisamoto *et al.* [11] ont observé que la formation d'une interface stable entre une phase organique et une phase aqueuse ainsi que la direction longitudinale du microcanal jouent un rôle important dans l'exploitation des écoulements multiphasiques.

II-6.b.(ii). Conclusion

De cette étude bibliographique, nous retiendrons qu'il :

- n'existe que très peu de recherches et développements concernant les microsystèmes pour l'analyse nucléaire,
- est difficile de comparer les performances de différents microsystèmes pour un même système d'extraction chimique et, inversement, de mettre en évidence les différences de comportement de divers systèmes d'extraction chimique dans un microsystème donné. En effet, chaque étude a utilisé un microsystème spécifique à son système chimique.

Cela montre que pour un système chimique donné, la conception d'une puce sur mesure est requise. Pour insérer une étape de microextraction liquide-liquide à nos protocoles d'analyse, il est donc nécessaire de concevoir un microsystème spécifique à la chimie séparative à miniaturiser.

II-7. Conclusion et objectifs de l'étude

Nous avons vu que les potentialités des dispositifs d'analyse miniaturisés sont généralement présentées dans la littérature comme une petite révolution [185-188]. Les bénéfices liés à la miniaturisation des procédés d'analyses peuvent être significatifs. La diminution de volume est, en outre, associée à la grande liberté de conception de réseaux de canaux microfluidiques, ce qui ouvre la voie, d'une part, à une parallélisation des mesures et, d'autre part, au regroupement de plusieurs fonctions sur le même support, voire des chaînes complètes d'analyse. La parallélisation permet de tester un très grand nombre de conditions expérimentales simultanément et, de plus, de regrouper les fonctions, de réduire les volumes morts et de simplifier la connectique. Une conséquence de cette intégration est la réduction des durées totales d'analyse. Avec la microextraction liquide-liquide, les séparations seront plus rapides non seulement grâce à des temps de diffusion plus petits mais aussi parce que l'extraction et la désextraction vont pouvoir être couplées sur une même puce. Cinq principaux indicateurs visent à déterminer si un dispositif miniaturisé est plus avantageux :

- les performances,
- la quantité d'échantillon nécessaire,
- le temps d'analyse,

- le coût,
- le gain sur la sécurité.

Ces critères sont également valables pour l'analyse élémentaire de radionucléides et, par conséquent, le développement de microsystèmes d'extraction liquide-liquide est porteur d'une réelle avancée. Pourtant en 2014, on constate que très peu d'études sont consacrées au développement d'outils microfluidiques destinés au domaine nucléaire alors que cette technologie contribuerait à :

- diminuer les rejets (réactifs, consommables de laboratoire, solution de décontamination, etc.),
- accroître la sécurité pour l'environnement et l'opérateur (diminution de l'exposition radiologique et chimique des personnels),
- automatiser les opérations unitaires de procédé chimique,
- répondre à la forte croissance de la demande analytique liée à l'augmentation des contrôles (suivi des installations, contrôle des rejets environnementaux, non-prolifération…) et aux nouvelles demandes suscitées par les questions de démantèlement et les réacteurs de nouvelles générations.

Par ailleurs, dans la partie II-5, nous avons vu que la réduction d'échelle rend nécessaire la prise en compte de nombreux effets physiques et chimiques lors de la conception d'un microsystème. Citons de manière notable la laminarité et donc le contrôle des écoulements. Travailler à l'échelle micrométrique ne signifie pas une réduction homothétique simple des dimensions des dispositifs macroscopiques. Les problèmes liés à l'assemblage de chaque module unitaire doivent être pris en compte en se posant systématiquement la question de l'influence de la réduction des dimensions sur les différentes opérations à réaliser (de la circulation des fluides à la détection). Cette méthodologie explique le développement de microsystèmes d'analyse spécifiques à chaque application.

Partant de ces constats, **il s'avère nécessaire de développer des microsystèmes séparatifs, notamment d'extraction liquide-liquide adaptés à l'analyse des radionucléides.** Les spécificités de chaque réaction d'extraction liquide-liquide vont imposer la conception, à chaque fois, d'un microsystème conçu à façon. Cela implique de réaliser un grand nombre de prototypes dans des délais et à des coûts qui peuvent être pénalisants. **Notre objectif est d'écarter l'approche empirique de la conception des microsystèmes pour passer à une approche rationnelle afin de diminuer le nombre de prototypes nécessaires à la réalisation de l'objet final.**

Dans ce but, nous nous proposons d'étudier le comportement de trois systèmes chimiques d'extraction liquide-liquide aux comportements chimiques distincts, dans un même microsystème. Pour un même système chimique, nous allons comparer son comportement aux échelles macroscopique et microscopique. De cette façon, nous allons déterminer les paramètres qui gouvernent l'hydrodynamique et le transfert de masse et mettre en évidence leur influence respective sur les performances d'extraction.

Les trois grandes familles d'extraction sont détaillées dans le chapitre suivant afin de sélectionner les extractants répondant à nos critères de sélection (mécanismes d'extraction et cinétiques de réaction différentes, caractéristiques physico-chimiques variables, etc.). La conception du microsystème a été abordée dans un second temps en considérant un cahier des charges imposant certaines caractéristiques pour les écoulements, l'observation, le matériau, etc. Enfin, la stratégie de l'étude ainsi que la méthodologie mise en œuvre sont détaillées.

- Chapitre III -

Choix des systèmes chimiques et du microsystème, stratégie de l'étude



Chapitre

III- Choix des systèmes chimiques et du microsystème, stratégie de l'étude

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les systèmes chimiques d'extraction liquide-liquide que nous allons comparer, le type d'écoulement le plus adapté à un objectif analytique et enfin le microsystème de l'étude. Cela passe par la définition d'un cahier des charges. Une fois ces choix effectués, nous définirons la stratégie de l'étude.

III-1. Définition du cahier des charges de l'étude

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre II-7), de façon à mettre en évidence l'influence des paramètres chimiques et physiques des phases aqueuses et organiques, nous nous proposons d'étudier le comportement, dans un même microsystème séparatif, de trois systèmes chimiques d'extraction liquide-liquide correspondant aux trois grandes familles d'extractants :

- neutre,
- acide,
- par paires d'ions.

Pour chacun des systèmes, des données thermodynamiques et cinétiques doivent être disponibles dans la littérature à l'échelle macroscopique au moins afin de comparer les comportements des extractants aux échelles macroscopique et microscopique. D'un point de vue pratique, l'analyte doit être quantifiable par une technique d'analyse de traces.

Une fois les systèmes chimiques les plus adaptés à l'étude déterminés, les conditions d'écoulement et de transfert de matière devront être choisies. Les écoulements à mettre en œuvre devront permettre de :

- récupérer les phases séparément en sortie de microsystème de façon, premièrement, à quantifier le transfert de masse sans ajouter une étape de séparation de phase supplémentaire, deuxièmement, à pouvoir coupler le microsystème à un autre microsystème ou à un système de détection,
- maintenir les phases en contact suffisamment longtemps pour que l'extraction ait le temps de s'effectuer.

Le choix des systèmes chimiques, comme celui de l'hydrodynamique, a des répercussions sur le microsystème à utiliser. Celui-ci devra :

- générer des temps de contact suffisamment longs pour que le transfert ait lieu (stabilité de l'écoulement, longueur du microcanal, aire interfaciale),
- avoir une bonne résistance aux pressions générées par l'introduction de fluides visqueux,
- être compatible avec les milieux chimiques,
- permettre une observation au microscope inversé pour visualiser les écoulements ou les espèces fluorescentes *in situ*, et par conséquent être fabriqué dans des matériaux transparents à la lumière visible mais aussi dans la gamme des ultraviolets (UV) [189, 190].
- être facilement disponible, soit par prototypage rapide, soit par achat,
- avoir une mise en œuvre simple, fiable, maîtrisée et reproductible des écoulements.

L'application potentielle du microsystème à l'analyse de solutions radioactives rend indispensable l'utilisation d'un microsystème fiable et robuste afin d'éviter toute fuite des solutions que ce soit dans le microsystème en lui-même ou au niveau des connexions.

De plus, un des éléments clé de ce travail réside dans la comparaison des résultats obtenus avec plusieurs systèmes chimiques différents dans un même microsystème (géométrie, matériau), ce qui implique de travailler dans des puces fabriquées avec une excellente reproductibilité. Or les technologies de fabrication de puces, quel que soit le matériau considéré, ne sont pas pleinement développées au laboratoire. La décision a donc été prise de travailler avec des microsystèmes commerciaux préalablement testés et validés.

III-2. Choix des systèmes d'extraction liquide-liquide

Notre objectif étant de comparer d'une part l'extraction liquide-liquide de différents systèmes d'extraction dans un même microsystème et d'autre part, pour un même système chimique, son comportement aux échelles macroscopique et microscopique, plusieurs critères doivent être considérés concernant le choix des systèmes chimiques.

Les réactions d'extraction doivent mettre en jeu des mécanismes différents, c'est pourquoi nous choisirons un couple analyte/extractant dans chaque famille d'extractants : acide, neutre, paire d'ions. De façon à accentuer les différences de comportement, il faudra, de plus, choisir si possible un système réputé cinétiquement rapide et un autre cinétiquement lent. Pour ces

systèmes on devra disposer de données thermodynamiques et cinétiques à l'échelle macroscopique.

Enfin, ces couples analyte/extractant doivent intéresser l'analyse nucléaire, puisque notre objectif est de réaliser l'extraction en microsystème de radionucléides en vue de leur analyse.

Avant d'entrer dans le détail des systèmes chimiques choisis pour cette étude, il est important de rappeler le principe de l'extraction liquide-liquide, ses caractéristiques ainsi que les définitions des grandeurs associées [62, 191-193].

III-2.a. Principe de l'extraction liquide-liquide

La séparation de plusieurs éléments par extraction liquide-liquide repose sur la mise en contact de deux phases immiscibles pour lesquelles les éléments à séparer ont des affinités inégales. Pour la séparation des radionucléides par extraction liquide-liquide, dans un premier temps, on met en contact intime une solution d'alimentation aqueuse, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide organique, appelée solvant, qui extrait sélectivement un ou plusieurs des solutés initialement présents dans la phase aqueuse [62] (figure 22). Le solvant est constitué d'un extractant sélectif dilué dans un diluant contenant ou non un modificateur de phase.

Cette étape d'extraction est réalisée sous agitation, ce qui permet d'augmenter l'aire de contact entre les deux phases et donc d'accélérer le transfert de matière. Dans un second temps, les phases sont séparées sous l'effet de la gravité (naturelle ou accélérée par centrifugation).

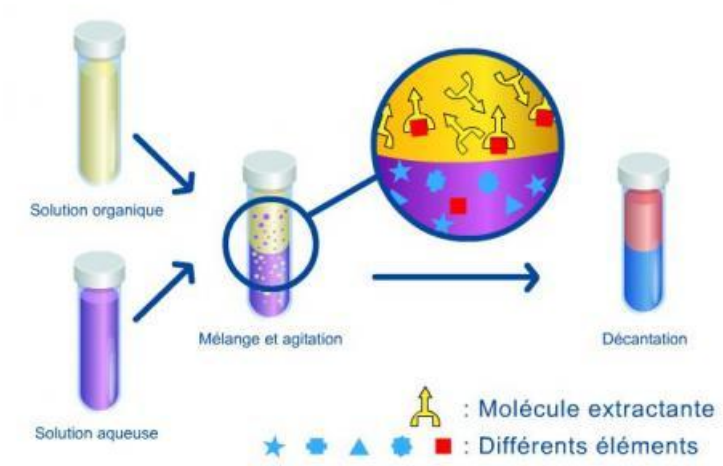


Figure 22 : Principe de l'extraction liquide-liquide à l'échelle macroscopique.

III-2.b. Equilibres et grandeurs d'extraction

En plus de sa constante d'équilibre d'extraction K_{ex}, l'efficacité d'un système d'extraction est caractérisée par différentes grandeurs.

III-2.b.(i). A l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, les grandeurs considérées répondent usuellement aux définitions suivantes [62, 191-193].

Le coefficient de distribution $\mathcal{D}_M$ est un terme adimensionnel défini comme le rapport de la concentration totale d'un élément M en phase organique et de sa concentration totale en phase aqueuse selon l'équation (1). Il s'agit d'un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas nécessairement l'état d'équilibre [194].

$$\mathcal{D}_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \qquad (1)$$

Ainsi, pour un coefficient de distribution élevé ($\mathcal{D}_M >> 1$) M est quasiment extrait en totalité alors qu'un coefficient de distribution faible ($\mathcal{D}_M << 1$) correspond à une très faible extraction.

La qualité de la séparation de deux éléments A et B se traduit par le facteur de séparation $\alpha_{A/B}$ égal au rapport des coefficients de distribution de deux solutés A et B mesurés dans les mêmes conditions (équation 2).

$$\alpha_{A/B} = \frac{\mathcal{D}_A}{\mathcal{D}_B} \qquad (2)$$

On définit également le rendement d'extraction R_M comme la fraction de la quantité totale d'espèce M transférée dans la phase organique. Pour un système donné, il est lié à $\mathcal{D}_M$ par la relation 3.

$$R_M = 100\ \frac{\mathcal{D}_M \frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1+\mathcal{D}_M \frac{V_{org}}{V_{aq}}} \qquad (3)$$

Grâce à l'équation 3, on voit que l'une des façons d'améliorer les performances d'extraction consiste à augmenter le rapport volumique des deux phases (V_{org}/V_{aq}). Toutefois, cette solution implique que la concentration de l'analyte en phase organique soit moins élevée. Pour favoriser cinétiquement l'extraction, on peut également jouer sur l'aire interfaciale spécifique A' définie comme le rapport de l'aire de l'interface (A) entre les deux phases sur le volume total des phases (V) (équation 4).

$$A' = \frac{A}{V} \qquad (4)$$

Il est également possible de réaliser plusieurs extractions successives en renouvelant la phase organique. Dans ce cas, le rendement global d'extraction pour n extractions successives ($R_{M,n}$) est calculé selon la relation (5) :

$$R_{M,n} = 1 - (1 - R)^n \qquad (5)$$

L'optimisation de l'extraction peut être réalisée en modifiant les concentrations de l'extractant, en introduisant un modificateur de phase (typiquement des alcools à longue(s) chaîne(s)) ou par l'ajout d'un tensioactif [195, 196]. Dans la même idée, on peut exploiter un effet de synergisme lié à l'utilisation simultanée de deux extractants [197-204]. Dans ce dernier cas, il est possible d'exalter l'extraction par la formation de complexes à ligands mixtes, donc associant les deux extractants, ayant une meilleure affinité pour la phase organique. Enfin, l'ajout, en phase aqueuse et à forte concentration, d'un sel minéral ionique pratiquement non-extractible permet un accroissement du rendement d'extraction et du coefficient de distribution par un effet de relargage [193].

III-2.b.(ii). A l'échelle microscopique

En microsystème, le principe de séparation de solutés par extraction liquide-liquide reste le même qu'en macrosystème. Néanmoins, quelques spécificités apparaissent à l'échelle micrométrique.

La différence essentielle est que l'extraction a lieu en mode dynamique stationnaire en microsystème [205, 206]. C'est-à-dire que les phases aqueuse et organique circulent dans le microcanal comme l'illustre la figure 23. L'extraction de l'analyte de la phase aqueuse vers la phase organique a lieu au fur et à mesure qu'il avance dans le microcanal le long de l'axe x en un temps t. On peut superposer les échelles de longueur et de temps dans le microsystème.

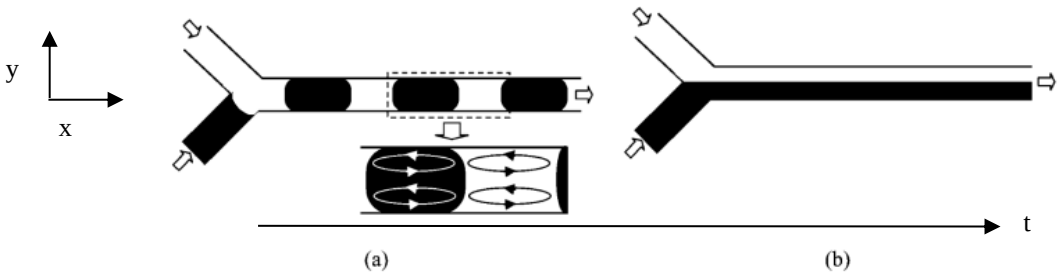


Figure 23 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide en microsystème à écoulements à gouttes (a) ou parallèles (b). Le canal est projeté dans le plan (xy) [100].

Le coefficient de distribution d'un analyte conserve la même définition qu'à l'échelle macroscopique mais varie, à chaque instant, pour toute valeur de x du microcanal et est défini par la relation (6) : $\mathcal{D}_{\mathrm{M,microsystème}} = \frac{[\mathrm{M}]_{\mathrm{org,x}}}{[\mathrm{M}]_{\mathrm{aq,x}}}$ (6)

où x détermine la positon dans le microcanal ($0 \leq x \leq L$) avec L la longueur totale de ce dernier.

La valeur de $\mathcal{D}_{\mathrm{M,microsystème}}$ augmente le long du microcanal, l'équilibre n'étant pas forcément atteint à la sortie du microsystème. En pratique, sans méthode d'analyse *in situ*, seule la valeur de $\mathcal{D}_{\mathrm{M,microsystème}}$ en sortie du microsystème peut être déterminée expérimentalement selon l'équation (7):

$$\mathcal{D}_{\mathrm{M,microsystème}} = \frac{[\mathrm{M}]_{\mathrm{org,L}}}{[\mathrm{M}]_{\mathrm{aq,L}}} = \left(\frac{[\mathrm{M}]_{\mathrm{i}}}{[\mathrm{M}]_{\mathrm{aq,L}}} - 1\right)\frac{\mathrm{Q_{aq}}}{\mathrm{Q_{org}}} \qquad (7)$$

avec $[M]_{org,L}$, $[M]_{aq,L}$ les concentrations en analyte M à la sortie du microsystème de longueur L respectivement en phase organique et en phase aqueuse, $[M]_i$ la concentration initiale en analyte M et Q_{aq}, Q_{org} les débits des phase aqueuse et organique respectivement.

Dans le cas d'écoulement à gouttes, une étape de séparation des phases est nécessaire avant analyse.

Les axes d'amélioration des performances d'extraction sont, en principe, identiques en macrosystème et en microsystème. Néanmoins, les solutions envisagées doivent également tenir compte du comportement hydrodynamique des phases. Par exemple, l'augmentation du rapport volumique V_{org}/V_{aq} reste possible en microsystème mais il faut jouer sur les débits appliqués ce qui peut impliquer, comme nous l'avons vu au chapitre II-5, des modifications des écoulements.

On peut également choisir d'augmenter l'aire interfaciale spécifique mais cela nécessite alors un changement de la géométrie du microsystème. A' = A/V donc une diminution de la largeur du microcanal par exemple permettrait de diminuer le volume total du microcanal V sans modifier l'aire interfaciale A, ce qui conduirait alors à une augmentation de l'aire interfaciale spécifique. L'extraction peut être optimisée en réalisant des extractions successives grâce à des microsystèmes couplés en série. Cette fois, il faudra tenir compte des pertes de charge générées dans chaque microsystème constituant la « chaîne » de puces couplées pour régler finement l'hydrodynamique. Dès lors, le rendement global d'extraction ne peut plus être calculé selon la relation (5) valable en macrosystème.

III-2.c. Classification des systèmes d'extraction

Dans le processus d'extraction liquide-liquide, les extractants jouent un rôle prépondérant. Pour mieux comprendre leur fonctionnement, les différentes catégories d'extractants sont décrites ici [62, 191-193].

Les espèces surlignées sont présentes en phase organique.

- Extractant neutre (extraction par solvatation)

$$M^{n+} + nX^- + n\overline{A} \rightleftarrows \overline{M(X)_n.nA}$$

Dans ce type d'extraction, des anions X^- sont co-extraits avec le cation métallique d'intérêt afin de conserver la neutralité électronique des espèces extraites solvatées par l'extractant A [207].

- Extractant acide (extraction par échange cationique)

$$M^{n+} + \overline{nHA} \rightleftarrows \overline{MA_n} + nH^+$$

L'extraction par échange de cations est souvent réalisée avec des extractants ayant un caractère acide (notés HA). Cette fois, l'équilibre d'extraction fait intervenir un échange de protons de la phase organique vers la phase aqueuse en parallèle du transfert du cation métallique d'intérêt de la phase aqueuse vers la phase organique.

- Extraction par formation de paires d'ions (extraction par échange anionique)

L'extraction par formation de paires d'ions consiste en un échange d'anions réalisé essentiellement à l'aide de sels d'amines lipophiles protonées ou de sels d'ammoniums quaternaires (R^+A^-) selon un équilibre du type [208, 209]:

$$(M_aX_b)^{n-} + \overline{n(R^+A^-)} \rightleftarrows \overline{(R^+)_n(M_aX_b)^{n-}} + nA^-$$

Un contre-anion est alors relargué en phase aqueuse.

III-2.d. Choix des couples extractant/analyte

III-2.d.(i). Choix du couple extractant/diluant

Outre le coût, le solvant doit remplir plusieurs critères : il doit avoir une forte capacité d'extraction pour l'analyte, une grande sélectivité pour l'extraction de l'analyte vis-à-vis d'un autre soluté, une bonne stabilité chimique (critère particulièrement important dans le cadre de la séparation de radionucléides pour résister à la radiolyse), une solubilité négligeable dans la

phase à extraire et des propriétés favorables des points de vue de la cinétique du transfert de masse et de la sécurité des opérateurs.

L'industrie nucléaire a été et reste encore un moteur de développement de nouveaux agents d'extraction sélectifs. Des extractants de chaque famille ont été mis au point pour l'extraction des radionucléides dans des procédés industriels [210] mais ils peuvent être utilisés à des fins analytiques pour réaliser une étape de chimie séparative [211] c'est pourquoi nous nous y sommes intéressés. L'étude bibliographique suivante porte sur la connaissance des systèmes chimiques extractants à l'échelle macroscopique sauf mentions spécifiques.

- Les extractants neutres :

Le procédé PUREX (acronyme de Plutonium Uranium Refining by EXtraction), mis au point dès 1945 et mis en service industriel pour la première fois en 1954 à l'usine de Savannah River aux États-Unis, a été choisi par la France pour le retraitement du combustible. Ce procédé fait appel à l'extractant neutre tributyl phosphate (TBP) (figure 24) [212-214] pour l'extraction de l'uranium (VI) selon l'équilibre :

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + 2\overline{TBP} \rightleftarrows \overline{UO_2(NO_3)_2.2TBP}$$

L'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) (figure 24) [215-218] constitue un autre exemple d'extractant neutre utilisé dans l'industrie pour l'extraction de Th, U, des terres rares, etc.

Le procédé TRUEX (TRans Uranium EXtraction) repose sur l'utilisation de l'oxyde de octyl(phényl)-*N*,*N*-diisobutylcarbamoylméthyl phosphine (CMPO) (figure 24) comme extractant en présence du modificateur de phase TBP [170, 219, 220]. Ce procédé constitue une modification du procédé PUREX et a été inventé aux Etats-Unis au Laboratoire National d'Argonne pour l'extraction de Am et Cm [211, 221].

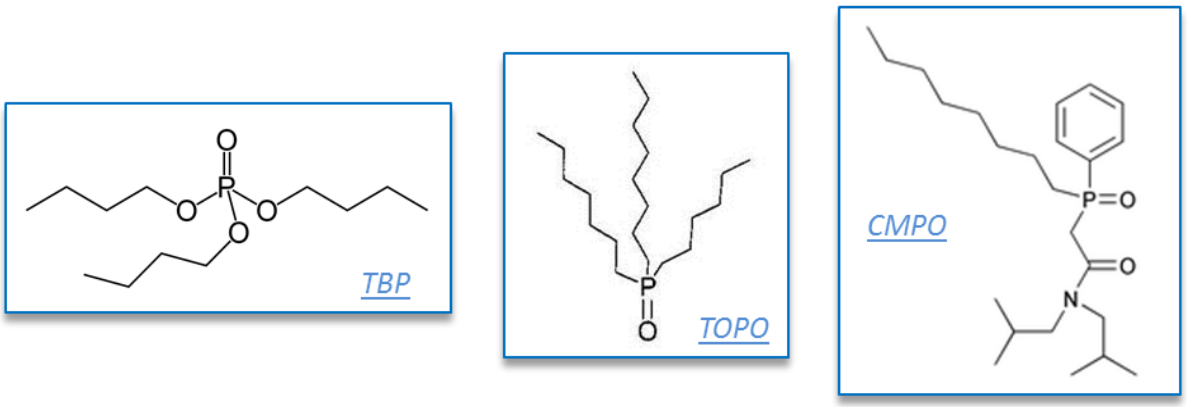


Figure 24 : Formules semi-développées des extractants neutres TBP, TOPO, CMPO.

Des extractants alternatifs aux extractants organophosphorés ont été développés pour extraire sélectivement les actinides mineurs (Am et Cm) de la solution de retraitement. Il s'agit, en

Europe, des malonamides destinés au procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) et, au Japon, des diglycolamides [222]. Parmi les diamides, le malonamide *N,N*-diméthyl *N,N*-dibutyl tétradécyl (DMDBTDMA) (figure 25) a été choisi comme extractant de référence [223]. Les diglycolamides agissent comme des extractants tri-dentates grâce à la présence d'un groupement éthoxy entre les deux groupements amides. Jusqu'ici, le diglycolamide optimisé pour la séparation des actinides et des lanthanides est le *N,N,N',N'*-tétraoctyl diglycolamide (TODGA) (figure 25) [224]. L'extraction des lanthanides et de Ce, Am, U, Pu, Th, Fe, Sr et Cs en milieu nitrique ou chlorhydrique concentré par une solution de TODGA en milieu *n*-dodécane a été réalisée [224-226]. Il semble qu'en plus des lanthanides et des actinides trivalents, l'extraction de Sr ou Cs soit possible dans certaines conditions.

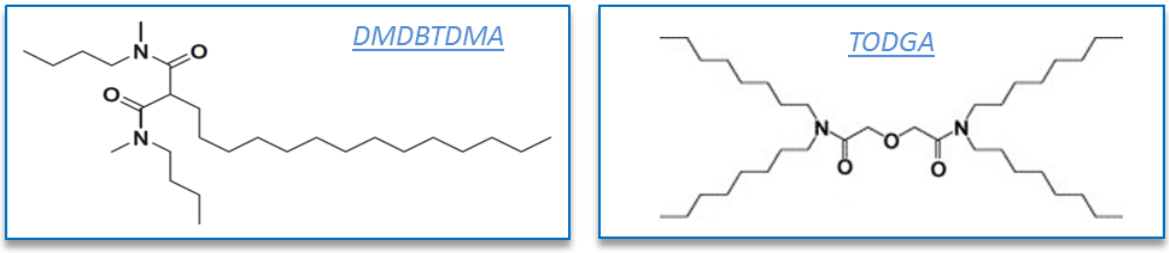


Figure 25 : Formules semi-développées des extractants neutres DMDBTDMA et TODGA.

Si les données thermodynamiques sont abondantes pour tous les extractants décrits ici, nous disposons de très rares données cinétiques concernant les extractants organophosphorés pour la raison simple qu'ils ne présentent pas de problèmes cinétiques. On peut citer l'extraction de Np(V) par un mélange TBP-CMPO [226]. Développées plus récemment, les diglycolamides ont encore peu été étudiées du point de vue cinétique.

En revanche, le DMDBTDMA, ayant une cinétique d'extraction lente, a fait l'objet de nombreuses études à l'équilibre thermodynamique et quelques études cinétiques sont disponibles dans la littérature à ce jour. Les cinétiques d'extraction de Eu(III) [227] et de co-extraction de Ln(III)/An(III) [228] par le DMDBTDMA dans le tétrapropylène hydrogéné (TPH) ont été étudiées respectivement dans une cellule rotative à membrane et dans une cellule agitée. A la fin des années 90, Toulemonde [229] et Dal Don [230] ont mesuré des constantes cinétiques d'extraction de U, Am et des lanthanides par le DMDBTDMA dans le *n*-dodécane. Plusieurs systèmes d'étude permettent la mesure de constantes cinétiques d'extraction. Le montage choisi dans les études citées [229, 230] est un montage à aire interfaciale constante, dont l'acronyme est ARMOLLEX (ARgonne MOdified Lewis cell for Liquid-Liquid EXtraction). Avec ces dispositifs, les chercheurs souhaitaient connaître

parfaitement la valeur de l'aire interfaciale spécifique et pouvoir minimiser le régime diffusionnel pour accéder au régime purement chimique de la cinétique.

De plus, des études sur les phénomènes d'aggrégation de Nd et de U avec le DMDBTDMA dans le *n*-dodécane [231] ou dans l'hexane [232] ont été réalisées pour des systèmes micellaires.

Disposant de données à la fois thermodynamiques et cinétiques pour l'extractant DMDBTDMA dans le *n*-dodécane, nous l'avons sélectionné comme extractant neutre modèle, à cinétique lente, pour l'étude en microsystème à flux continu.

- Les extractants acides :

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) (figure 26) utilisé dans le procédé TALSPEAK (Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorus Extractant and Aqueous Komplexes) pour la séparation actinides trivalents/lanthanides trivalents [233-242] est l'un des extractants acides les plus étudiés. Dans la liste des éléments extraits, on trouve : les lanthanides, Ra, Fe, Ni, Co, Sr, V, Be, Y, Co, Zn, Cs, Zr, Mo. Il existe quelques études cinétiques de transfert de masse réalisées avec l'HDEHP [243]. Cianetti *et al.* [244] se sont intéressés à l'extraction de Zn(II), Co(II) et Ni(II), Guo Xin *et al.* [245] ont étudié l'activité interfaciale de HDEHP dans divers solvants pour extraire Ni et la cinétique de séparation des transplutoniens et des terres rares a été étudiée par différents auteurs [246-248].

Comme nous l'avions vu chapitre II-6.b, une étude cinétique a été réalisée par Nichols *et al.* [179] en microsystème sur l'extraction des lanthanides par l'HDEHP dans le *n*-dodécane. Dans cette étude, la géométrie du microsystème permet de générer des gouttes de phase aqueuse de taille parfaitement maîtrisée dans la phase organique.

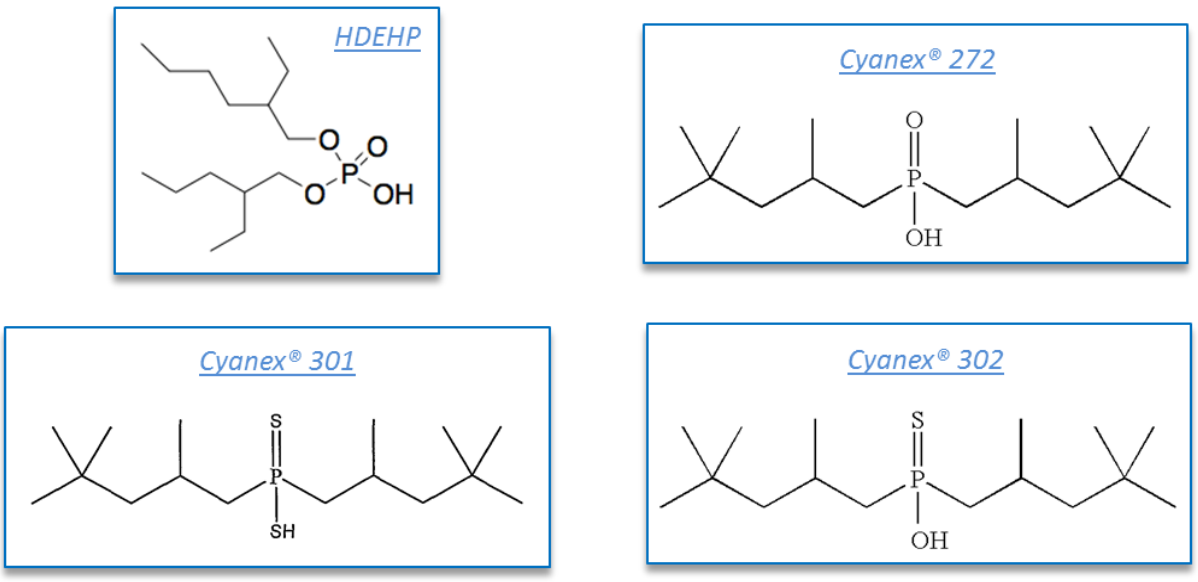


Figure 26 : Formules semi-développées des extractants acides HDEHP, Cyanex® 272, Cyanex® 301 et Cyanex® 302.

Une autre catégorie d'extractant acide a été développée : il s'agit des extractants organophosphiniques [249], les Cyanex® (figure 26), dont les plus connus sont l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) monothiophosphinique (Cyanex® 302) , l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (Cyanex® 301) et l'acide bis(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (Cyanex® 272) actuellement utilisé dans l'industrie pour la séparation Ni/Co. Pashkov *et al.* [250] ont étudié l'extraction de Ni(II) en milieu sulphate par le Cyanex® 301 dilué dans le nonane. Deux études cinétiques concernant l'extraction de Sc, Y, La et Gd par le Cyanex® 302 dans l'heptane à partir d'une phase aqueuse 1 M NaCl, pH = 4,7 ont été réalisées par Wu *et al.* [249, 251]. On recense davantage de publications concernant le Cyanex® 272 [233, 249, 251-253]. El-Hefny *et al.* [254] ont étudié l'équilibre et le mécanisme d'extraction du samarium par le Cyanex® 272 (sous formes acide et sel de sodium) dilué dans le kérosène à partir d'une phase aqueuse HCl, $NaClO_4$. Une autre équipe [255, 256] a réalisé l'étude à la fois thermodynamique et cinétique pour l'extraction du lanthane en milieu nitrate-acétate par le Cyanex® 272 dilué dans le toluène. Dans ces mêmes études, la synergie avec l'extractant TOPO a également été étudiée. On dispose des isothermes de Gibbs et Szyszkowski pour le Cyanex® 272 à différentes interfaces eau/diluant (*n*-heptane, cyclohexane, CCl_4, toluène, benzène, chloroforme) ainsi que des données cinétiques d'extraction de l'ytterbium en milieu NaCl, HCl en fonction du pH [257-259].

Ainsi le Cyanex® 272 et l'HDEHP ont largement été étudiés d'un point de vue cinétique. Néanmoins, l'HDEHP ayant été étudié, en plus, dans un microsystème à écoulements dispersés, nous disposons de données de comparaison supplémentaires. C'est pourquoi nous avons retenu l'HDEHP comme modèle d'extractant acide à cinétique rapide.

- Les extractants formant des paires d'ions :

La littérature est très abondante concernant l'extraction de l'uranium et des terres rares par la trioctylamine protonée (Alamine® 336) (figure 27) [260-262] et le chlorure de méthyl-trioctylammonium (Aliquat® 336) (figure 27) [10, 263, 264] bien que l'Aliquat® 336 soit aussi utilisé pour le recyclage des métaux Ni, Co, Pt, Rh, U, V, W [265, 266]. En effet, des procédés sont mis au point pour la séparation de ces éléments issus des mêmes minerais (bastanite, monazite ou xenotime). Les séparations sont principalement étudiées pour des phases aqueuses sulfurique, chlorhydrique [267] et nitrique [268], l'ammonium quaternaire étant dilué dans le kérosène [269, 270] ou le xylène [271]. En particulier, l'Alamine® 336 est utilisée en amont du cycle pour la récupération de l'uranium après attaque des minerais uranifères par l'acide sulfurique :

$$(UO_2(SO_4)_2)^{2-} + 2\overline{(R_3NH^+)_2.SO_4^{2-}} \rightleftarrows \overline{(R_3NH^+)_4.(UO_2(SO_4)_3)^{4-}} + SO_4^{2-}$$

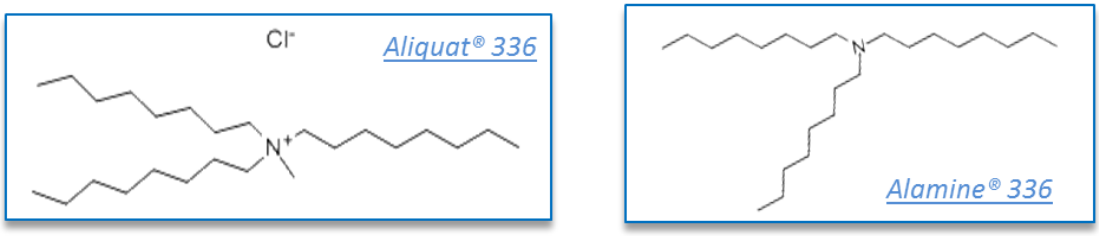


Figure 27 : Formules semi-développées des extractants par formation de paires d'ions Aliquat® 336 et Alamine® 336.

Il existe très peu d'études portant sur la cinétique d'extraction par l'Aliquat® 336 [272], probablement parce que les cinétiques sont rapides et ne posent donc pas de problème à l'échelle industrielle [266]. Toutefois, à l'échelle microscopique, comme nous l'avions vu chapitre II-6.b, Tokeshi *et al.* [10] ont réalisé l'extraction du complexe Fe/acide bathophénanthrolinedisulfonique par une solution de chlorure de tri-*n*-octylméthylammonium dans le chloroforme [10] en régime d'écoulement à flux parallèles. Cette étude pourrait servir de point de comparaison avec la nôtre, c'est pourquoi l'U(VI)/Aliquat® 336 sera notre modèle d'extractant par formation de paires d'ions.

III-2.d.(ii). Choix des éléments

Ce travail de thèse étant orienté vers l'analyse des radionucléides présents dans les déchets radioactifs, nous devons choisir parmi plusieurs éléments d'intérêt (chapitre I). On peut citer de façon non exhaustive ^{55}Fe, ^{59}Ni, ^{63}Ni, ^{93}Mo, ^{93}Zr, ^{99}Tc, ^{107}Pd, ^{108}Ag, ^{110}Ag, ^{129}I, ^{241}Pu, ^{235}U, ^{238}U, ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{159}Sm et les actinides mineurs Am, Cm, Np.

Le choix de l'élément à extraire est guidé par plusieurs critères à la fois techniques et scientifiques.

Tout d'abord, du point de vue expérimental, l'élément doit pouvoir être suivi et quantifié par des techniques disponibles au laboratoire. Les techniques couramment utilisées pour l'analyse élémentaire en microfluidique sont la spectrométrie de masse à ionisation plasma par couplage inductif (ICP-MS) (en raison de sa grande sensibilité) et la fluorescence (pour un éventuel suivi *in situ* des espèces dans le microsystème). Le cas échéant, on pourra envisager également des mesures nucléaires.

Ayant déjà sélectionné les extractants de l'étude, nous devons disposer de données thermodynamiques et cinétiques fiables d'extraction pour les couples élément/extractant ce qui impose une contrainte supplémentaire.

Pour l'extractant neutre DMDBTDMA, nous disposons de données pour deux éléments d'intérêt pour l'analyse nucléaire, l'américium et l'europium [229, 230]. L'europium étant un analogue chimique de l'américium ayant des isotopes non radioactifs, nous pourrons le manipuler au laboratoire de microfluidique. De plus, Eu est facilement analysable par ICP-MS. Le samarium présente les mêmes qualités que l'europium. Comme lui, il est fluorescent [273], facilement analysable par ICP-MS et fait l'objet de demande d'analyses dans les déchets.

Nous avons vu que les lanthanides ont fait l'objet de nombreuses études d'extraction liquide-liquide par l'HDEHP, c'est pourquoi pour ce système nous avons retenu encore une fois l'europium.

Enfin, les rares études cinétiques dont nous disposons concernant l'Aliquat® 336 portent sur l'extraction de l'uranium. Tout naturellement, c'est un élément d'intérêt pour l'analyse nucléaire. Sur le plan pratique, lui aussi est fluorescent [274] et facilement analysable par ICP-MS.

III-2.e. Conclusion

Les systèmes chimiques retenus pour l'étude sont donc constitués des couples phase organique/phase aqueuse ayant des modes d'extraction et des cinétiques distincts. Ils sont reportés dans le tableau 4 pour chaque type d'extractant.

	Phase organique	**Phase aqueuse**	**Cinétique**
Extractant neutre* (extractant solvatant)	DMDBTDMA dilué dans le *n*-dodécane	Eu(III) en solution dans HNO_3	lente
Extractant acide (échangeur cationique)**	HDEHP dilué dans le *n*-dodécane	Eu(III) en solution dans un milieu AcO(H,Na) / HNO_3	rapide
Formation de paires d'ions (échangeur anionique)	Aliquat® 336 dilué dans un mélange 1-décanol 1 % (v) / *n*-dodécane	U(VI) en solution dans HCl	rapide

Tableau 4 : Couples phase organique/phase aqueuse sélectionnés pour chaque type d'extractant.

*L'extraction de Sm(III) en milieu nitrique par le DMDBTDMA dilué dans le *n*-dodécane sera aussi réalisée en microsystème comme exemple d'application dans le chapitre VI.

**L'extraction de Co(II) en milieu chlorhydrique par l'Aliquat® 336 dilué dans une solution de 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane sera aussi réalisée en microsystème comme exemple d'application (chapitre VI).

On notera que les phases aqueuses comme les phases organiques sont particulièrement corrosives et qu'il conviendra d'en tenir compte pour le choix du matériau constitutif du microsystème.

III-3. Conditions d'écoulements et choix du microsystème

En dressant le cahier des charges pour la séparation par extraction liquide-liquide des radionucléides en microsystème, nous avons constaté que les écoulements à mettre en œuvre devaient permettre de :

(1) récupérer les phases séparément en sortie de microsystème (géométrie d'introduction des fluides, position de l'interface)

(2) maintenir les phases en contact suffisamment longtemps pour que l'extraction ait le temps de s'effectuer.

Pour régler le point (1), les écoulements à flux continus parallèles sont les mieux indiqués puisqu'ils ne nécessitent pas d'opération supplémentaire de séparation que ce soit à l'échelle macroscopique ou microscopique (chapitre II-5.a). Le point (2) est résolu à condition de pouvoir maintenir les écoulements stables dans un microsystème suffisamment longtemps. Cela implique certaines caractéristiques physico-chimiques et géométriques du microsystème qui doit, en plus, être compatible avec les systèmes chimiques particulièrement corrosifs sélectionnés.

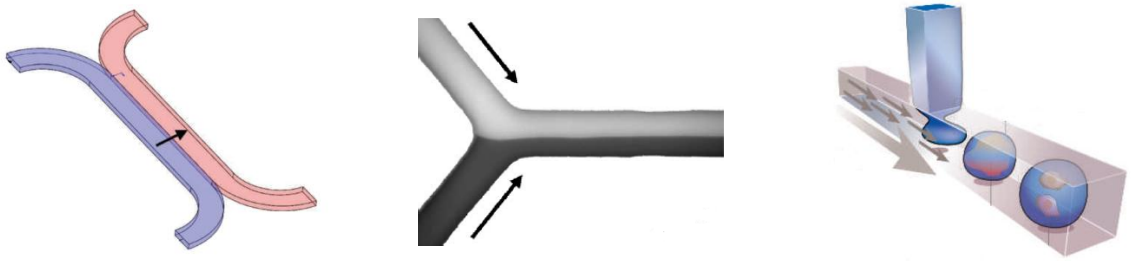
D'autre part, nous avons vu dans le cahier des charges que le microsystème devait :

- avoir une bonne résistance aux pressions pouvant résulter de l'utilisation de fluides visqueux (par exemple les solutions de DMDBTDMA),
- avoir une mise en œuvre simple, maîtrisée et reproductible des flux parallèles,
- permettre une observation *in situ* au microscope inversé,
- être facilement disponible.

III-3.a. Géométries d'introduction et de sortie des fluides

Les écoulements parallèles sont adaptés à l'extraction liquide-liquide de radioéléments en microsystème car ils permettent de récupérer les phases séparément en sortie de microsystème ainsi que le contrôle de l'aire et de la position de l'interface. Contrairement aux géométries en T qui favorisent les écoulements à gouttes (figure 28) [134, 275], les écoulements parallèles

sont principalement obtenus dans des géométries en Y ou éventuellement en H dans le cas de filtres (figure 28) [32, 79]. C'est pourquoi la géométrie en Y a été retenue pour les entrées et sorties du microsystème utilisé dans le présent travail.



Filtre en H [41] Système en Y [108] Système en T [79]

Figure 28 : Exemples de géométries d'introduction des fluides en microsystèmes.

III-3.b. Comparaison des matériaux utilisés pour la fabrication des microsystèmes

Le choix du matériau constitutif du microsystème est primordial puisqu'il conditionne sa résistance chimique et mécanique, ses propriétés optiques ainsi que la méthode de microfabrication qui intervient dans la qualité des microcanaux, par exemple leur rugosité.

III-3.b.(i). Le silicium

Historiquement, les premiers microsystèmes analytiques ont été fabriqués en silicium car les techniques de gravure sur silicium étaient déjà maîtrisées par l'industrie de la microélectronique [13, 276]. Ce matériau a des caractéristiques avantageuses pour les applications biologiques puisqu'il est chimiquement inerte et a une excellente stabilité thermique. Néanmoins, le silicium est opaque à la lumière visible et n'est pas compatible avec l'utilisation d'acides concentrés. Il a progressivement été remplacé par le verre dont la technique de gravure est similaire.

III-3.b.(ii). Le verre

Le verre est un matériau intéressant pour la détection par spectrophotométrie puisqu'il est transparent dans le domaine visible et ultraviolet (figure 29) [190]. De plus, il est inerte, a des parois rigides et non perméables et est très résistant aux différents milieux chimiques (acides concentrés, solvants organiques polaire et apolaires) [22, 277-279].

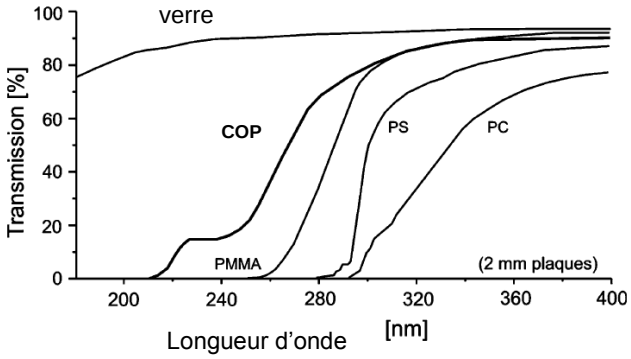


Figure 29 : Comparaison de la transmission du verre et de différents polymères utilisés en microfluidique pour des longueurs d'onde variant de 200 à 400 nm [190].

Les méthodes de fabrication des microsystèmes en verre sont multiples (gravures par voie sèche ou humide, photolithographie, ablation laser, lithographie par faisceau d'ions, gravure plasma, etc.) mais ne sont pas toutes égales en termes de performances (rapidité, polyvalence, rugosité finale) [16, 280-283].

Le protocole séquentiel de microfabrication par attaque chimique par voie humide est schématisé sur la figure 30 [284, 285]. Sur la plaque inférieure, la première étape consiste à effectuer le dépôt d'une résine photosensible par « étalement à la tournette » sur la plaque de verre. Si cette résine est positive, un masque avec la géométrie voulue est intercalé entre le support traité et le rayonnement UV appliqué, ce qui va permettre la dégradation de la résine pour les zones exposées. Après une étape de rinçage, la plaque de verre est immergée en milieu acide fluorhydrique (HF). La gravure des canaux se développe alors sur les zones qui n'ont pas été protégées par la résine durant l'étape d'irradiation. Ici, le temps d'exposition, la température et la teneur en acide de la solution de HF vont déterminer la profondeur des canaux. Lorsque cette étape est terminée, la couche de résine est supprimée et le support lavé. La fermeture des microcanaux est ensuite réalisée par collage à chaud d'une seconde plaque de verre dans laquelle les connecteurs d'entrées et de sorties ont été préalablement gravés.

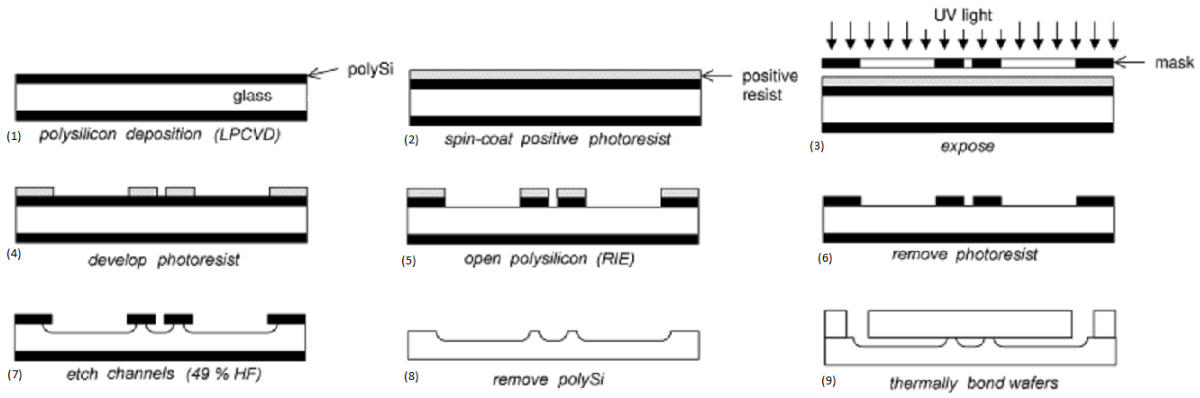


Figure 30 : Principe du protocole opératoire de fabrication de microsystèmes en verre par attaque chimique par voie humide [280].

Cette technique de fabrication de microsystèmes en verre offre un grand choix de formes géométriques mais les dimensions des microcanaux sont, elles, limitées par le processus d'attaque chimique (figure 31). En effet, le verre étant isotrope, la largeur et la profondeur des canaux gravés sont deux grandeurs indissociables. Dès lors, la dimension maximale et le rapport de la largeur et de la hauteur du microcanal, c'est-à-dire le rapport d'aspect, sont fortement contraints [280, 284].

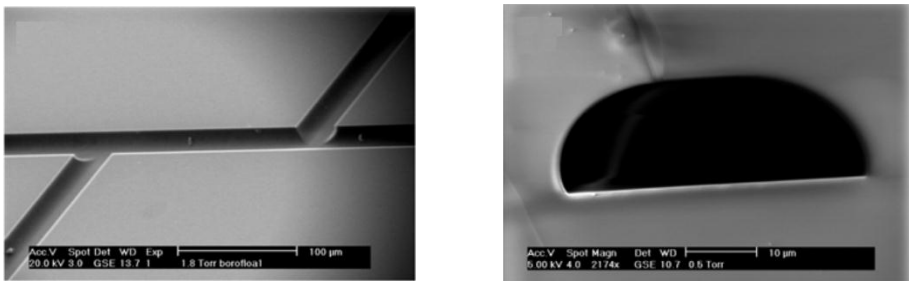


Figure 31 : Exemples de microcanaux obtenus par attaque chimique par voie humide sur un substrat en verre [280].

Comme on le voit, le principal inconvénient du verre réside dans les techniques de microfabrication qui doivent être réalisées en salle blanche, nécessitent un appareillage coûteux et des produits chimiques toxiques dans certains cas [189, 277, 278, 279, 286]. En revanche, le verre est parfaitement adapté à nos contraintes chimiques, à l'application de pressions élevées et à l'observation *in situ*.

III-3.b.(iii). Les polymères

Durant la dernière décennie, l'utilisation de matériaux polymériques s'est considérablement développée grâce aux nouvelles techniques de microfabrication. Les matériaux polymériques les plus utilisés pour la fabrication des microsystèmes sont le poly(diméthylsiloxane) (PDMS), le poly(méthylméthacrylate) (PMMA), le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS) et les polymères cyclo oléfines (COP) [279, 287].

Parmi ces polymères, le PDMS est le plus couramment employé, notamment dans le domaine de la biologie (figure 32). C'est un élastomère flexible à température ambiante, peu coûteux, très simple à mettre en forme (microfabrication par photopolymérisation et collage) parfaitement adapté au prototypage rapide, ce qui explique l'intérêt qu'il suscite. De plus, c'est un matériau transparent aux UV, adapté à la détection *in situ* par des méthodes optiques (spectrophotométrie, fluorimétrie...). En revanche, sa résistance aux acides et aux solvants organiques est très faible et les pressions tolérées ne s'élèvent pas au-delà de quelques bars [190].

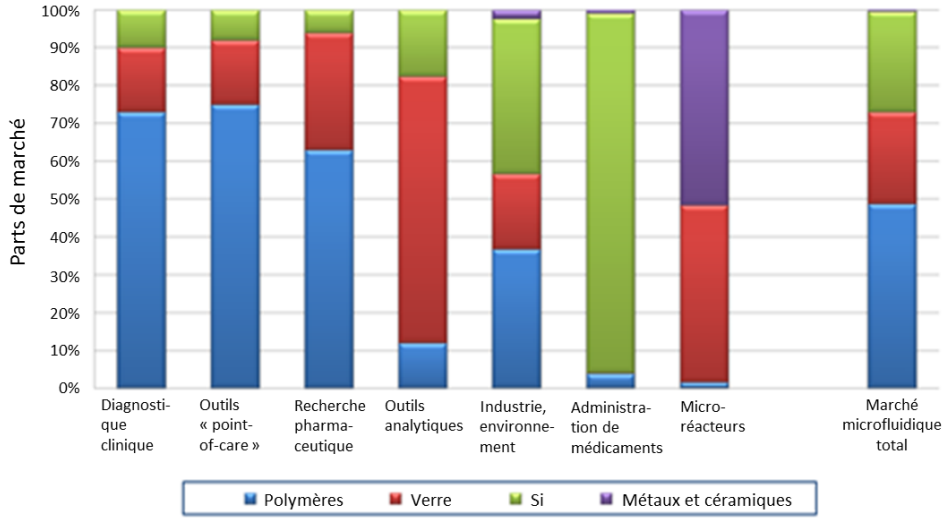


Figure 32 : Proportion des matériaux utilisés pour les microsystèmes selon les domaines d'application [288].

Les polymères thermoplastiques PC, le PS et le PMMA sont mis en forme le plus souvent par injection/moulage à chaud [279]. Les polymères rigides PMMA et PC donnent des structures moins déformables. Bien qu'ils présentent une meilleure transparence aux UV que le PDMS (figure 29), leur résistance chimique reste très faible pour des milieux non biologiques [289-291], ce qui explique que leur application reste limitée à quelques laboratoires sur puce.

L'apparition des polymères cyclo-oléfines (COP), en particulier du copolymère d'oléfines cycliques (COC), a élargi l'éventail des matériaux utilisés pour la conception des microsystèmes. Ils sont transparents dans le visible et le proche-UV (figure 29) et présentent une meilleure résistance chimique, notamment aux solvants polaires. Néanmoins, la résistance chimique des COP reste faible dans le cas de solvants apolaires ou de certains milieux acides [190].

Des matériaux polymériques plus résistants commencent à émerger [292]. Goyal *et al.* [289] ont, par exemple, fabriqué un microsystème en SIFEL (polymère perfluoré) pour réaliser l'extraction liquide-liquide de ^{64}Cu en milieu acide chlorhydrique 0,1 M dans une solution de toluène contenant 10 µM de 2-hydroxy-4-*n*-octyloxybenzophénone oxime (HOBO). Ainsi, le développement de nouveaux matériaux pour la microfluidique est en cours et semble particulièrement prometteur, y compris pour les analyses radiochimiques, dans le cas des élastomères à base de fluor comme le Dyneon™ (téflon) ou encore les perfluoroéthers (PFPE), mais leur stade de développement n'est pas suffisamment avancé à l'heure actuelle [289, 292, 293].

III-3.c. Choix du matériau

Les caractéristiques des différents matériaux décrits dans cette partie sont résumées dans le tableau 5.

La sélection du matériau constitutif du microsystème doit tenir compte des principaux critères que sont la résistance chimique aux acides concentrés et aux solvants organiques et la transparence pour une observation *in situ* des écoulements et des espèces fluorescentes.

D'après le tableau 5, seul le silicium n'est pas adapté à l'observation *in situ*. Les polymères (PDMS, PMMA, PC, PS, COP), bien que plus adaptés au prototypage rapide, ne sont pas compatibles avec l'utilisation simultanée de solvants organiques et d'acides concentrés requis par notre application (tableau 4) [190, 289].

Seul le verre présente une bonne résistance chimique, de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pression) et optiques puisqu'il est transparent [189]. Ainsi, nos critères de sélection sont parfaitement remplis par ce matériau. Dès lors, et malgré le coût important, le verre est choisi comme matériau constitutif du microsystème. En revanche, comme les méthodes de microfabrication sont difficiles et coûteuses, pour obtenir rapidement des microsystèmes nous avons opté pour des microsystèmes en verre commercialisés.

		PDMS	PMMA	PC	PS	COP	Si	Verre
Résistance chimique	Alcool aliphatique	+	-	±	+	+	+	+
	Acide faible ou dilué	-	±	+	+	+	+	+
	Acide fort ou concentré	-	-	-	±	+	+	+
	Hydrocarbure aliphatique	-	±	±	-	-	+	+
	Hydrocarbure aromatique	-	-	-	-	-	+	+
Observation *in situ*		+	±	±	±	±	-	+
Fabrication		+	+	+	+	+	-	-
Coût		+	+	+	+	+	-	-
Commercialisation		+	+	+	+	+	+	+
Prototypage rapide		+	+	+	+	+	-	-

Tableau 5 : Comparaison des principaux matériaux utilisés pour la microfabrication.

Remarque : il faut noter que le processus de microfabrication de microsystèmes en verre est long et nécessite notamment l'accès à une salle blanche. Dès lors, la stratégie définie pour ce

travail, et qui consiste à développer la modélisation de l'extraction liquide-liquide en microsystème, prend toute son sens pour limiter le nombre de prototypes requis.

III-3.d. Choix et caractéristiques du microsystème commercialisé choisi

Pour disposer rapidement d'un microsystème à la mise en œuvre fiable, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un microsystème en verre commercialisé.

Plusieurs entités commercialisent des puces en verre. Les plus connues sont la société Micronit, créée dès 1999 et basée aux Pays-Bas, l'Institut de Technologie Microchimique (IMT) créé en 2001 et basé au Japon, la société Dolomite, également créée en 2001, basée au Royaume-Uni et la société Mikroglas créée en 2004 et basée en Allemagne. Néanmoins, parmi ces entités bien implantées dans le secteur de la microfluidique, seules Dolomite et l'IMT commercialisent des puces en verre avec des microcanaux à jonctions Y-Y, géométrie requise pour l'obtention d'écoulements parallèles. Leurs caractéristiques respectives sont reportées dans le tableau 6.

	Dolomite	**IMT**
		
Nom	Y-junction Chip	ICC-DY10
Taille de la puce	22,5mm x 15mm x 4mm	70mm x 30mm x 1,4mm
Profondeur du canal W	100 µm	40 µm
Largeur du canal H	205 µm	100 µm
Longueur du canal L (entre les 2 jonctions)	12,5 mm	80 mm
Rugosité	5 nm	< 40 nm (limite de l'appareil)
Aire interfaciale spécifique A'	5000 m^2/m^3	10000 m^2/m^3
Gamme de pression	≤ 30 bar	-
Gamme de température	-15°C à 150°C	-

Tableau 6 : Caractéristiques des puces « Y-junction Chip » commercialisées par Dolomite et « ICC-DY10 » de l'IMT.

On remarque que les deux puces diffèrent principalement par :

- la longueur du canal d'extraction puisqu'elle est de 1,25 cm pour la puce de Dolomite et de 8 cm pour la puce de l'IMT. Une grande longueur de canal permet d'avoir une

durée de contact élevée entre les deux phases, ce qui favorise l'obtention d'un bon rendement d'extraction. D'un autre côté, plus la longueur du canal est élevée, plus il est difficile de stabiliser les écoulements.

- l'aire interfaciale spécifique, qui dépend aussi des dimensions du microcanal (partie III-2.a). Plus sa valeur est élevée, plus la cinétique globale d'extraction est favorisée [33]. Or, l'aire interfaciale spécifique est d'environ 5000 m^2/m^3 pour la puce de Dolomite et est égale à 10000 m^2/m^3 pour la puce de l'IMT. Ce critère est donc plus favorable dans le cas de la puce de l'IMT.
- leur dimension totale. Celle-ci est également un critère important pour pouvoir manipuler les puces avec aisance et pour l'observation au microscope. De ce point de vue, les plus grandes dimensions en largeur et longueur de l'ensemble de la puce de l'IMT, tout comme sa plus faible épaisseur de verre, semblent mieux convenir à une observation et une manipulation sous microscope.

On remarque que la rugosité est très faible pour les deux puces, et est donc adaptée au contrôle des écoulements. La valeur donnée pour la puce vendue par l'IMT est une limite de détection due à leur appareil de mesure.

La plus grande longueur de microcanal accessible, la valeur de l'aire interfaciale plus élevée aussi bien que les critères de facilité de mise en œuvre expérimentale, nous ont conduit à choisir de travailler sur l'extraction liquide-liquide de radionucléides dans des puces en verre à jonction en Y commercialisées par l'IMT. Ce choix a, par ailleurs, été conforté par le report dans la littérature depuis les années 2000 de l'utilisation des puces de l'IMT, avec diverses géométries, pour l'extraction liquide-liquide en microsystème [10, 11, 51, 86, 87, 138-140, 172, 174, 181, 294, 295]. Ces microsystèmes ayant déjà été éprouvés, nous les avons jugés suffisamment fiables.

L'application potentielle du microsystème à l'analyse de solutions radioactives rend indispensable sa fiabilité et sa robustesse afin d'éviter toute fuite des solutions que ce soit dans le microsystème lui-même ou au niveau des connexions. De plus, un des éléments clé de ce travail réside dans la comparaison des résultats obtenus entre plusieurs systèmes chimiques différents dans une même géométrie de microsystème, ce qui implique de travailler dans des puces fabriquées avec une excellente reproductibilité. Cette solution commerciale nous a donc parue la meilleure.

III-4. Stratégie de l'étude

Pour résumer, **trois systèmes chimiques** d'intérêt pour le domaine nucléaire ont été choisis appartenant à chaque type d'extractant :

- le système DMDBTDMA/Eu(III) en milieu nitrique dont l'extractant est neutre (extraction par solvatation) et la cinétique lente,
- le système HDEHP/Eu(III) en milieu nitrique dont l'extractant est acide (extraction par échange de cations) et la cinétique rapide,
- le système Aliquat® 336/U(VI) en milieu chlorhydrique (extraction par échange d'anions) à cinétique également rapide.

Ces trois systèmes chimiques seront étudiés dans un même microsystème référent ICC-DY10, (ayant un microcanal de longueur L = 8 cm, de largeur H = 100 µm et de profondeur W = 40 µm) afin de faciliter les comparaisons.

Le microsystème choisi est un **microsystème en verre** fiable et commercialisé par l'IMT qui présente une excellente résistance chimique vis-à-vis des milieux acides concentrés et solvants organiques ainsi que de bonnes propriétés mécaniques pour résister aux pressions générées par les écoulements de phases visqueuses. Du point de vue pratique, ses dimensions facilitent l'observation directe des écoulements sous microscope sur une grande distance de microcanal. Enfin, une géométrie du microcanal **à jonction Y** a été choisie pour générer des **écoulements continus parallèles** afin de séparer les phases en sortie du microsystème.

Les objets de l'étude ayant été sélectionnés dans ce chapitre, la stratégie retenue pour répondre aux objectifs comporte différentes étapes :

- La première consistera à **optimiser les conditions chimiques** en batch à l'équilibre pour les trois systèmes chimiques considérés afin d'obtenir de bonnes performances d'extraction (chapitre IV-2).
- Dans un second temps, une méthodologie de l'implémentation de l'extraction liquide-liquide en microsystème sera développée. Tout d'abord, l'**étude du domaine d'utilisation du microsystème**, d'un point de vue hydrodynamique, sera effectuée pour chacun des systèmes chimiques (avec les compositions optimisées en batch) afin de déterminer les conditions de débits pour lesquels des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie du microsystème sont obtenus (chapitre IV-3). Ensuite, dans les zones d'utilisation ainsi définies, l'**optimisation de l'extraction liquide-liquide en microsystème** sera réalisée en étudiant l'influence de paramètres

accessibles tels que les débits, la longueur du microcanal, l'aire interfaciale spécifique (chapitre IV-4). Cela permettra de valider l'utilisation des outils microfluidiques pour l'extraction des radionucléides en comparant les résultats obtenus en batch et en microsystème et également d'observer l'influence des paramètres physiques d'une part et chimiques d'autre part.

- Une troisième étape, qui fera l'objet du chapitre V, consistera à **modéliser l'extraction liquide-liquide en microsystème en considérant l'hydrodynamique et le transfert de matière**. Cette modélisation doit faciliter la compréhension de l'influence des compositions des phases sur les profils de vitesses, et donc sur l'adaptation de la géométrie du microsystème (notamment la forme et les dimensions de la section du microcanal). Grâce à cette modélisation, les profils de concentration de l'analyte en tout point du microcanal seront déterminés, ce qui conduira alors à la sélection de la longueur optimale d'extraction pour atteindre ou se rapprocher de l'équilibre en microsystème. *In fine*, cette modélisation se voudra prédictive pour concevoir des microsystèmes à façon pour une application et donc un système chimique donné.
- Enfin, pour répondre aux attentes d'applications des outils microfluidiques pour des séparations d'intérêt dans le nucléaire, plusieurs **développements analytiques** concernant les lanthanides et l'uranium ont été réalisés et seront décrits au chapitre VI. De plus, un premier pas vers l'automatisation de la technique d'extraction liquide-liquide en microsystème a été fait à travers les couplages entre deux puces d'extraction/désextraction (figure 33), entre une puce et le système de détection (ICP-MS) et à travers l'extraction et la désextraction soit sur deux puces couplées soit de manière simultanée sur une même puce.

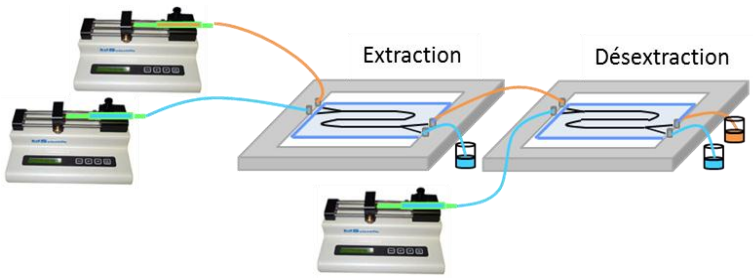


Figure 33 : Schéma de principe du couplage d'une puce d'extraction liquide-liquide et d'une puce de désextraction.

- Chapitre IV -

Développement méthodologique de la microextraction liquide-liquide : contrôle de l'hydrodynamique et optimisation de l'extraction



Chapitre

IV- Développement méthodologique de la microextraction liquide-liquide : contrôle de l'hydrodynamique et optimisation de l'extraction

Trois couples analyte/extractant ont été sélectionnés pour être étudiés : U(VI)/Aliquat® 336 (extraction par échange anionique et formation de paires d'ions), Eu(III)/DMDBTDMA (extractant neutre solvatant) et Eu(III)/HDEHP (extraction par échange cationique avec un extractant acide). Ces trois systèmes d'extraction liquide-liquide ont des mécanismes d'action distincts, des cinétiques d'extraction variables (rapide ou lente) et les caractéristiques physico-chimiques (telles que les viscosités) des solutions mises en jeu peuvent également être très différentes.

L'étude de l'extraction liquide-liquide en microsystème nécessite de déterminer, dans un premier temps, les compositions chimiques conduisant à une extraction optimale en batch à l'équilibre pour chacun des trois systèmes chimiques considérés. Les valeurs des coefficients de distribution et des rendements ainsi obtenues en batch serviront ensuite de valeurs de référence pour les expériences réalisées en microsystème.

Dans un deuxième temps, une fois ces compositions chimiques fixées et donc les viscosités des phases figées, l'étude de l'hydrodynamique de chacun des systèmes chimique a été réalisée avec l'objectif de déterminer les couples de débits aqueux et organiques permettant d'obtenir des écoulements parallèles et des phases séparées en sortie de microsystème comme requis dans le cahier des charges (chapitre III-1). C'est ce que nous avons appelé l'étude du domaine d'utilisation du microsystème.
Enfin, connaissant le domaine d'utilisation hydrodynamique du microsystème pour chacun des systèmes chimiques, l'extraction liquide-liquide en microsystème a été optimisée principalement en s'intéressant aux temps de contact entre les phases aqueuse et organique.

IV-1. Matériels et méthodes

IV-1.a. Réactifs chimiques

Extractants : le *N*,*N*-diméthyl *N*,*N*-dibutyl tétradécyl malonamide (DMDBTDMA, 98,8 %) synthétisé par Pharmasynthèse SAS, l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP, 99 %) commercialisé par Sigma Aldrich et le chlorure de méthyl-trioctylammonium (Aliquat® 336, 98 %) commercialisé par Alfa Aesar. Ces extractants ont été utilisés sans purification préalable.

Solvants et diluants : 1-décanol (99 %), *n*-dodécane (≥ 99 %), isopropanol commercialisés par Sigma-Aldrich.

Phase aqueuse : Eau ultrapure produite par un système Direct-Q UV3 (Millipore), acide chlorhydrique (HCl, 37 %) commercialisé par Merck, acide nitrique (HNO_3, 65 %), commercialisé par VWR, acétate de sodium anhydre (99,7 %) commercialisé par Fischer Scientific et acide acétique commercialisé par Sigma Aldrich (≥ 99,7 %).

Eléments métalliques : Solutions monoélémentaires SPEX Certiprep des éléments Eu et Gd (standard interne pour les mesures ICP-MS de l'europium) à une concentration de 1000 $mg.L^{-1}$ dans de l'acide nitrique à 2 %. Solution monoélémentaire SPEX Certiprep de Bi (standard interne pour les mesures ICP-MS de l'uranium) à une concentration de 1000 $mg.L^{-1}$ dans de l'acide nitrique à 10 % et solution monoélémentaire SPEX Certiprep de U à une concentration de 10000 $mg.L^{-1}$ dans de l'acide nitrique à 5 %. Solution monoélémentaire SPEX Certiprep de Co à une concentration de 1000 $mg.L^{-1}$ dans de l'acide nitrique à 2 %. Les phases aqueuses de Eu et Sm sont préparées respectivement à partir des sels $Eu(NO_3)_3.xH_2O$ (99,99 %) et $Sm(NO_3)_3.6H_2O$ (99,999 %) commercialisés par Sigma-Aldrich tandis que les phases aqueuses U(VI) sont préparées à partir de la solution SPEX monoélémentaire d'uranium.

IV-1.b. Préparation des solutions

Les phases organiques sont préparées par dissolution d'une quantité pesée de l'extractant choisi (DMDBTDMA, HDEHP ou Aliquat® 336) dans le *n*-dodécane. Pour la phase organique contenant l'Aliquat® 336 dans le *n*-dodécane, il est nécessaire d'ajouter 1 % (v/v) de 1-décanol comme modificateur de phase afin de solubiliser l'extractant.

- DMDBTDMA/*n*-dodécane : [DMDBTDMA] = 0,1 M, 0,5 M ou 1,0 M.
- HDEHP/*n*-dodécane : [HDEHP] = 10^{-2} M.
- Aliquat® 336/1-décanol/*n*-dodécane : [Aliquat® 336] = 10^{-2} M.

Les solutions aqueuses sont préparées par ajout d'une quantité pesée de la solution mère ou de sels de l'analyte dans l'acide nitrique ou chlorhydrique.

- Eu/HNO_3 (avec le DMDBTDMA) : [Eu(III)] = 10^{-2} M et [HNO_3] varie de 1 M à 6 M.
- Eu/HNO_3 (avec l'HDEHP) : [Eu(III)] = 10^{-4} M et [HNO_3] = 10^{-4} M. Le pH est ajusté entre 2,5 et 5,0 dans un tampon AcO(H,Na) à la concentration 2.10^{-2} M à l'aide de HNO_3.
- U/HCl (avec l'Aliquat 336®) : [U(VI)] = 10^{-5} M et [HCl] varie de 2 M à 8 M.

Les phases organique et aqueuse sont pré-équilibrées avant l'ajout des éléments en phase aqueuse par mise en contact et agitation magnétique forte pendant 3 heures de façon à ce que les échanges de molécules d'eau ou d'acide aient déjà eu lieu de la phase aqueuse vers la phase organique et de même, inversement, pour que les faibles quantités solubles de solvant soit passées en phase aqueuse. De cette façon, seuls les transferts d'éléments seront considérés dans les expériences d'extraction.

IV-1.c. Caractérisation physico-chimique des phases

Pour chaque système chimique, les densités et les viscosités des deux phases ainsi que la tension interfaciale sont déterminées après l'étape de pré-équilibre des phases. Les densités sont mesurées au moyen d'un densimètre DMA 4500 (Anton Paar). La température de mesure est fixée à (293,15 ± 0,01) K et la précision des mesures est de l'ordre de ± 3.10^{-6} $kg.dm^{-3}$. Les viscosités à pression atmosphérique et à une température de (293,15 ± 0,02) K sont déterminées à l'aide d'un viscosimètre Lovis 2000 M/ME (Anton Paar). L'incertitude sur les mesures de viscosité est inférieure à 0,5 %. La tension interfaciale est mesurée sur un tensiomètre K100C MK2 (Krüss). Le principe de fonctionnement de ces appareils ainsi que les méthodes de mesure utilisées sont décrits en annexes 1et 2.

Chaque échantillon est pesé sur une balance de précision (précise à 10^{-5} g, XP26, Mettler Toledo) afin de connaître le volume collecté. Des aliquots sont ensuite prélevés et dilués avant analyse.

IV-1.d. Détermination de l'europium et de l'uranium

La détermination de l'europium et de l'uranium a été réalisée par ICP-MS (ICP-MS 7700 x - Agilent Technologies). Chaque échantillon est dilué dans une solution d'HNO_3 2 % avant analyse de sorte à ce que la concentration n'excède pas 10 $\mu g.L^{-1}$. La détection de l'uranium et de l'europium a été faite respectivement aux masses 238 et 153. Le principe de mesure ainsi que les paramètres instrumentaux sont détaillés en annexe 3.

IV-1.e. Expériences en batch – Extraction liquide-liquide

Pour les mesures d'extraction liquide-liquide en batch à l'équilibre, 400 µL de la phase aqueuse contenant l'analyte (Eu ou U) dilué dans HNO_3 ou HCl sont mis en contact avec un volume égal de phase organique contenant l'extractant (DMDBTDMA, HDEHP ou Aliquat® 336) dans un tube Eppendorf® de 2 mL et agités à l'aide d'un thermomixer Eppendorf® afin d'atteindre l'équilibre. Les conditions d'agitation sont les suivantes : T = 293 K, 1400 tour/min, $t_{agitation}$ = 48 h. Après centrifugation, les concentrations finales d'europium et d'uranium en phase aqueuse sont déterminées par des mesures ICP-MS. Le coefficient de distribution et le rendement d'extraction sont calculés à partir des concentrations de l'analyte en phase aqueuse avant et après extraction (relations (1) et (3)). La répétabilité des mesures est évaluée sur 5 répliques.

IV-1.f. Expériences en microsystème

Notons que toutes les solutions injectées en microsystème sont filtrées avant utilisation et toutes les mesures sont effectuées à 293 K. De plus, la répétabilité des expériences est évaluée à partir de 5 répliques.

IV-1.f.(i). Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé est présenté figure 34. Le microsystème est placé dans un support en acier inoxydable (ICH-04, IMT). Les phases aqueuse et organique sont injectées par des seringues reliées au microsystème par des capillaires en PEEK (diamètre externe = 510 µm et diamètre interne = 125 µm) et des connecteurs Luer-lock en téflon (ISC-01, IMT).

Deux pousse-seringues (KD Scientific) sont utilisées pour générer séparément les débits des deux phases. En sortie du microsystème, des capillaires en PEEK sont également utilisés pour collecter les deux phases dans des tubes Eppendorf® de 2 mL. Pour la suite, par convention, on utilisera les termes entrée/sortie 1 pour l'entrée ou la sortie de la phase aqueuse et entrée/sortie 2 pour l'entrée ou la sortie de la phase organique.

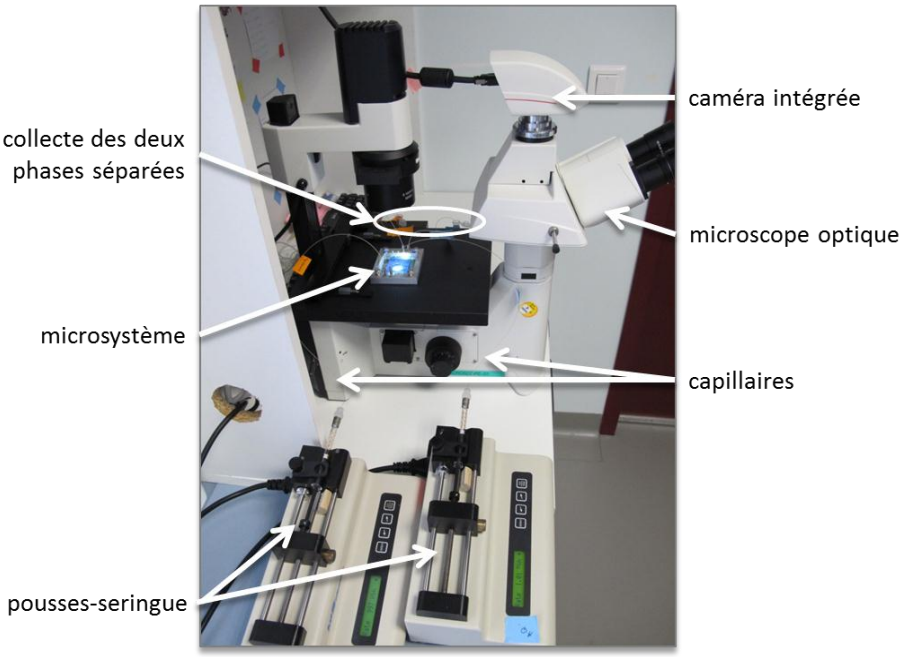


Figure 34 : Photographie du montage expérimental.

Pour l'observation des écoulements, le microsystème est placé sous un microscope optique inversé (DEMIL LED Leica) équipé d'une lentille objectif avec un grandissement de 40 et d'une caméra DFC 295 (Hamamatsu) permettant l'enregistrement de vidéos ou la prise de photographies.

IV-1.f.(ii). Microsystèmes

Les microsystèmes utilisés dans ce travail sont commercialisés par l'IMT (Japon). Le microsystème de référence de l'étude est le microsystème ICC-DY10 dont le microcanal a une profondeur W = 40 µm, une largeur H = 100 µm et une longueur L = 8 cm. Les différents microsystèmes utilisés sont brièvement décrits dans le tableau 7 (annexe 4).

Forme du canal	Microsystème	Largeur H	Profondeur W	Longueur L	Nombre d'entrées
	ICC-DY10	100 µm	40 µm	8 cm	2
	ICC-DY15			12 cm	
	ICC-DY200			20 cm	
	DR14700			8 cm	3
	ICC-DY10G	160 µm	40 µm (guide = 5 µm)	8 cm	2

Tableau 7 : Caractéristiques des différents microsystèmes utilisés.

IV-1.f.(iii). Domaine d'utilisation du microsystème

Avant de procéder à l'étude du domaine d'utilisation du microsystème pour l'obtention d'écoulements laminaires parallèles, une étape de conditionnement est réalisée en injectant de l'eau ultrapure et le diluant dans les entrées 1 et 2 respectivement à des débits égaux de 0,5 $mL.h^{-1}$ pendant 5 minutes. Ensuite, dans les seringues, l'eau ultrapure est remplacée par la solution d'acide nitrique ou chlorhydrique sans analyte et le diluant est remplacé par la phase organique contenant l'extractant. Comme nous le verrons, ce sont surtout les viscosités des phases qui influencent l'hydrodynamique. Il se trouve qu'aux concentrations choisies, les viscosités des phases aqueuses sont imposées uniquement par les autres constituants des phases (en particulier l'acide). Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter l'analyte pour ces études.
Après remplissage, les deux phases sont injectées dans le microsystème et on laisse les flux se stabiliser pendant 5 minutes supplémentaires. L'étude du domaine d'utilisation se fait ensuite en deux temps.
Dans un premier temps, les domaines d'obtention d'écoulements parallèles sont déterminés : le débit de la phase aqueuse est fixé (entre 0,02 $mL.h^{-1}$ et 1,0 $mL.h^{-1}$) et les débits de la phase organique correspondant à la limite entre écoulements parallèles et écoulements instables sont recherchés dans une plage variant de 0 $mL.h^{-1}$ à 5,0 $mL.h^{-1}$. En effet, pour des débits supérieurs à 5,0 $mL.h^{-1}$, on estime que les vitesses d'écoulement seront trop rapides pour atteindre une extraction efficace.
Dans un second temps, les couples de débits pour lesquels une bonne séparation des phases est obtenue sont recherchés. Ainsi, de la même manière, le débit de la phase aqueuse est fixé entre 0,02 $mL.h^{-1}$ et 1,0 $mL.h^{-1}$ et le débit de la phase organique varie dans le domaine d'écoulements parallèles précédemment déterminé.

Pour finir, le microsystème est rincé avec de l'eau ultrapure et le diluant injectés dans les entrées 1 et 2 respectivement à des débits égaux de 0,5 $mL.h^{-1}$ pendant 10 minutes, puis avec de l'isopropanol dans les deux entrées à 0,5 $mL.h^{-1}$ pendant 10 minutes. Ensuite, le microsystème est entièrement rincé à l'acétone puis séché.

IV-1.f.(iv). Microextraction liquide-liquide

Avant de procéder à l'extraction liquide-liquide en microsystème, une étape de conditionnement est réalisée en injectant de l'eau ultrapure et le diluant dans les entrées 1 et 2 respectivement à des débits égaux de 0,5 $mL.h^{-1}$ pendant 5 minutes. Ensuite, dans les seringues, l'eau ultrapure est remplacée par la phase aqueuse contenant l'analyte et le diluant est remplacé par la phase organique contenant l'extractant. Après remplissage, les deux phases sont injectées dans le microsystème et on laisse les flux se stabiliser pendant 5 minutes supplémentaires.

La seconde étape correspond à l'extraction liquide-liquide en elle-même. Un débit choisi de phase aqueuse est appliqué et le débit de la phase organique est alors imposé pour obtenir une bonne séparation des phases en sortie du microsystème. Les valeurs de débits sont choisies dans le domaine d'utilisation du microsystème du système chimique donné. Lorsque l'état stationnaire est atteint (flux laminaires parallèles, interface stable), les phases sont collectées en sortie du microsystème jusqu'à l'obtention d'environ 150 µL de phase aqueuse. Pour chaque couple de débits appliqués, une photographie des écoulements en microsystème est prise pour déterminer la position de l'interface dans le microcanal.

Nous avons décidé de travailler à un débit donné de phase aqueuse et de recaler la position de l'interface toujours à la même hauteur en modifiant le débit de la phase organique en fonction de sa composition. L'interface est positionnée autant que possible vers le centre du canal de façon à atteindre une bonne séparation des deux phases en sortie du microsystème. De cette façon, les mêmes conditions hydrodynamiques sont appliquées pour la phase que l'on cherche à appauvrir et dont on souhaite modéliser les propriétés.

La troisième et dernière étape consiste à rincer le microsystème selon la même procédure que celle décrite dans la partie « domaine d'utilisation du microsystème ».

IV-2. Détermination des compositions optimales des phases pour l'extraction

Notre approche méthodologique consiste, dans un premier temps, à optimiser les conditions chimiques d'extraction en batch à l'équilibre pour les trois systèmes d'extraction pour deux raisons. D'abord, il faut s'assurer que l'extraction est chimiquement possible, c'est-à-dire que les conditions de milieu favorisent le transfert de l'analyte de la phase aqueuse vers la phase organique. Ensuite, l'extraction en microsystème va avoir lieu de façon dynamique et la composition des phases va influencer fortement la nature des écoulements comme nous l'avons vu au chapitre II-5.b à travers le nombre de Reynolds $Re = \rho v D_H / \mu$ et le nombre capillaire $Ca = \mu v / \gamma$. On constate que pour chacun de ces nombres intervient notamment la viscosité dynamique μ. C'est donc seulement une fois les compositions chimiques des phases connues que les domaines d'écoulements pourront être déterminés.

Les compositions optimales des phases ont été déterminées par des expériences d'extraction réalisées en batch, à l'équilibre. Rappelons que l'étude bibliographique (chapitre III-2.c) a permis de choisir des systèmes chimiques pour lesquels nous disposions de données thermodynamiques. L'objectif de la thèse n'est donc pas de refaire l'étude exhaustive des réactions d'extraction mais seulement de les mettre en œuvre de façon à avoir de bons rendements d'extraction tout en se plaçant dans des conditions compatibles par la suite avec le passage en microsystème.

En effet, en microsystème, nous ne voulons pas que le transfert de l'analyte modifie les conditions d'écoulements. Il faut donc que les densités et viscosités des phases restent constantes au cours des échanges. Par conséquent, les propriétés physiques des phases organiques doivent être imposées principalement par l'extractant et le diluant. Dans le cas des phases aqueuses, ces propriétés physiques doivent être imposées par l'acide nitrique ou chlorhydrique et évidemment l'eau. Pour les phases organiques, pour chaque type d'extractant, les concentrations des analytes, une fois extraits, doivent toujours être faibles devant les concentrations des extractants.

IV-2.a. Système U/Aliquat® 336

L'Aliquat® 336 est un échangeur d'anions de type ammonium quaternaire (R_4NCl) capable d'extraire l'uranium(VI) des milieux HCl selon l'équilibre suivant [296-301] :

$$UO_2(Cl)_n^{2-n} + (n-2)\,\overline{R_4N^+, Cl^-} \rightarrow \overline{(R_4N^+)_{n-2}UO_2(Cl)_n^{2-n}} + (n-2)\,Cl^-, \text{ pour } n \geq 3$$

De façon à répondre aux contraintes liées aux propriétés physiques des phases, nous avons fixé les concentrations d'Aliquat® 336 et d'uranium égales à 10^{-2} M et à 10^{-5} M respectivement. En revanche, nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction de l'uranium R_U. L'évolution de R_U avec [HCl] est présentée figure 35.

Le rendement d'extraction augmente avec la concentration d'acide chlorhydrique jusqu'à atteindre un maximum d'environ 95 % pour une concentration de HCl égale à 7 M. Par contre, pour [HCl] > 7 M, le rendement d'extraction diminue légèrement parce qu'il y a compétition entre l'extraction de U(VI) et de Cl^-. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés par Sato [240, 302].

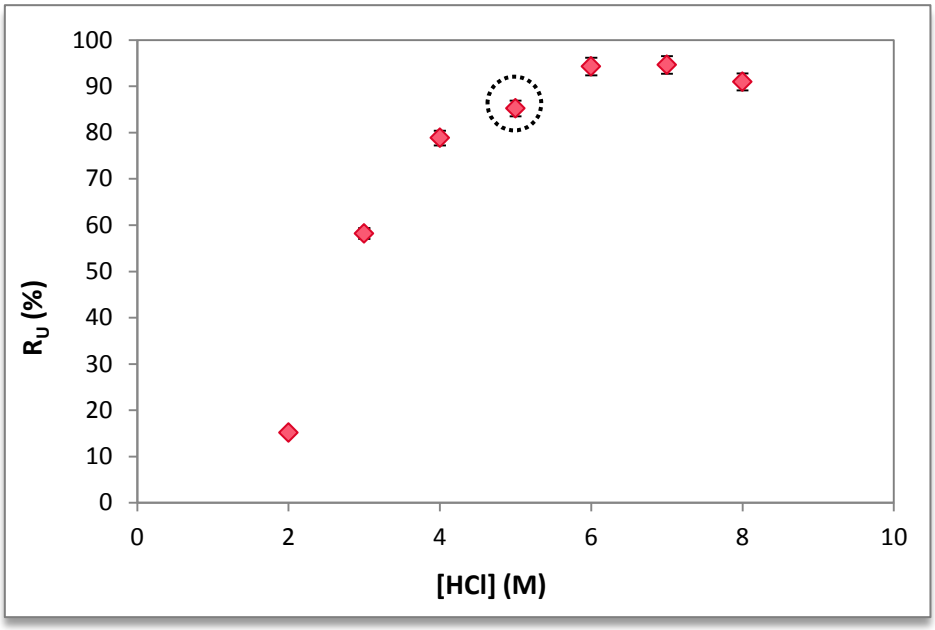


Figure 35 : Evolution du rendement d'extraction de U(VI) en fonction de [HCl], en batch à l'équilibre avec [U(VI)] = 10^{-5} M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1% (v) et à T = 293 K, V_{org}/V_{aq} = 1.

Les meilleures performances d'extraction sont obtenues pour [HCl] = 6 M, néanmoins, de façon à limiter la corrosion de notre banc expérimental miniaturisé (support en acier et connectiques), nous avons décidé de fixer la concentration de HCl égale à 5 M pour la suite de l'étude. Dans ces conditions, les performances d'extraction sont les suivantes :

$$R_U = (85{,}2 \pm 1{,}2)\ \%$$

$$\mathcal{D}_U = 5{,}8 \pm 0{,}5$$

Conditions chimiques optimales :

Phase aqueuse : [U] = 10^{-5} M ; [HCl] = 5 M

Phase organique : [Aliquat® 336] = 10^{-2} M dans un mélange 1-décanol 1 % (v/v) / n-dodécane

Les caractéristiques physico-chimiques mesurées pour ces phases sont résumées dans le tableau 8.

Composition	Masse volumique ρ (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique μ (mPa.s)	Tension interfaciale γ (mN.m^{-1})
[HCl] = 5 M [U(VI)] = 10^{-5} M	1080,84 ± 0,01	1,269 ± 0,005	29,83 ± 0,28
[Aliquat® 336] = 10^{-2} M 1-décanol 1% (v/v) *n*-dodécane	750,36 ± 0,01	1,481 ± 0,002	

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du système [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) / *n*-dodécane pour T = 293,15 K.

Il est difficile de comparer les résultats obtenus pour la caractérisation physico-chimique des phases avec les valeurs décrites dans la littérature car ces dernières sont peu nombreuses et surtout généralement déterminées dans des conditions chimiques (concentrations, diluants…) différentes. Pour ce système chimique, nous pouvons néanmoins noter que Sato [297] rapporte des viscosités variant de 0,6 mPa.s à 2,0 mPa.s pour une phase organique constituée d'Aliquat® 336 à une concentration de 5.10^{-2} M dans différents diluants (benzène, toluène, chloroforme, etc.) mais pas dans le *n*-dodécane. La valeur que l'on obtient expérimentalement se trouve dans cette gamme de viscosités.

On peut également noter que, pour ce système chimique, les viscosités des deux phases sont très proches ($\mu_{org}/\mu_{aq} \approx 1,2$).

IV-2.b. Système Eu/DMDBTDMA

Pour ce système chimique, nous avons fixé la concentration de Eu(III) égale à 10^{-2} M et fait varier les concentrations d'acide nitrique et de DMDBTDMA. Les résultats obtenus, présentés figure 36, montrent que l'extraction de Eu(III) est favorisée par une augmentation de la concentration de HNO_3 en accord avec l'équilibre d'extraction [228, 230, 303, 304] :

$$Eu^{3+} + 3\,NO_3^- + 2\,\overline{DMDBTDMA} \rightarrow \overline{Eu(NO_3)_3(DMDBTDMA)_2}$$

Pour [HNO_3] supérieure à 5 mol.L^{-1}, le rendement d'extraction diminue à cause à la fois de la réaction compétitive d'extraction d'acide nitrique en phase organique et de la formation de complexes anioniques $Eu(NO_3)_x^{3-x}$ en phase aqueuse [305]. Pour une concentration d'acide nitrique donnée, l'augmentation de la concentration en DMDBTDMA favorise l'extraction. Ainsi, il est possible d'obtenir des rendements d'extraction supérieurs à 90 % pour des concentrations élevées d'acide nitrique et d'extractant. Néanmoins, pour certaines concentrations de DMDBTDMA et d'acide nitrique appartenant à la zone rouge de la figure

36, on observe la formation d'une troisième phase. Ce phénomène correspond à une démixtion de la phase organique en deux phases distinctes : l'une riche en extractant et « lourde » nommée troisième phase et l'autre constituée majoritairement du diluant et dite phase organique légère. Il apparaît généralement dans les processus d'extraction liquide-liquide à haute acidité mais dépend également de la nature de l'extractant et du diluant ainsi que de la température et de la concentration en ions extraits. Les domaines de formation de troisième phase observés sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature [231, 306, 307].

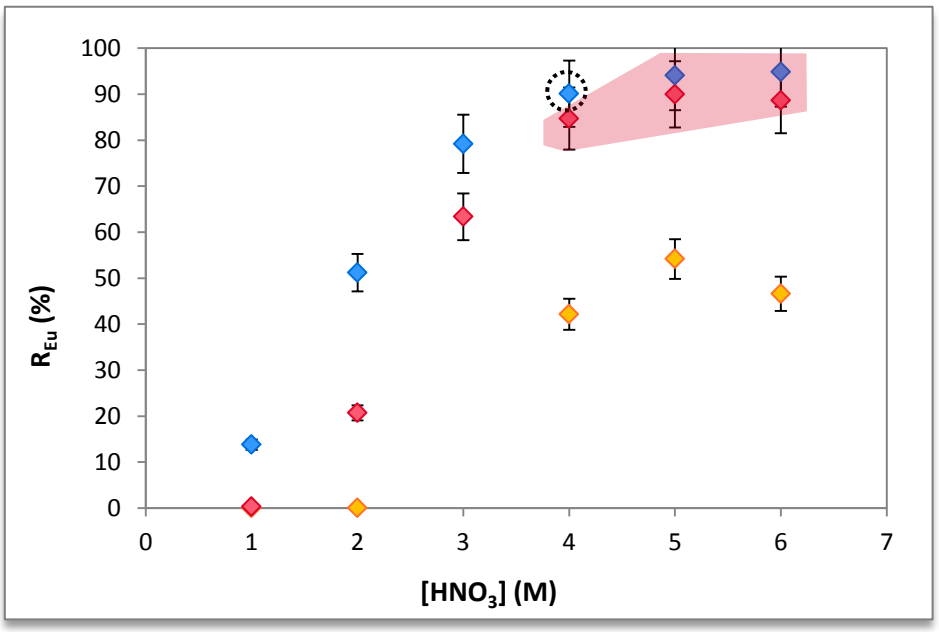


Figure 36 : Evolution du rendement d'extraction de Eu(III) en fonction de [HNO_3] et [DMDBTDMA], en batch à l'équilibre avec [Eu(III)] = 10^{-2} M et à T = 293 K, V_{org}/V_{aq} = 1. La zone rouge correspond à la formation d'une troisième phase. ♦ [DMDBTDMA] = 0,1 mol.L^{-1} ; ♦ [DMDBTDMA] = 0,5 mol.L^{-1} ; ♦ [DMDBTDMA] = 1,0 mol.L^{-1}.

Il est particulièrement important d'éviter la formation d'une troisième phase en microsystème. C'est pourquoi, pour ce système, les conditions chimiques optimales correspondent alors à des concentrations de DMDBTDMA et de HNO_3 égales à 1 M et 4 M respectivement, la concentration d'europium étant fixée à 10^{-2} M. Les performances d'extraction en batch, à l'équilibre, obtenues dans ces conditions sont :

$$R_{Eu} = (90{,}1 \pm 0{,}3)\ \%$$

$$\mathcal{D}_{Eu} = 9{,}1 \pm 0{,}3$$

Conditions chimiques optimisées :

Phase aqueuse : [Eu] = 10^{-2} M ; [HNO_3] = 4 M

Phase organique : [DMDBTDMA] = 1 M dans le n-*dodécane*

Les caractéristiques physico-chimiques mesurées sont résumées dans le tableau 9**.**

Composition	Masse volumique ρ (kg.m^{-3})	Viscosité dynamique μ (mPa.s)	Tension interfaciale γ (mN.m^{-1})
[HNO_3] = 4 M [Eu(III)] = 10^{-2} M	1131,14 ± 0,01	1,186 ± 0,001	29,82 ± 0,41
[DMDBTDMA] = 1M *n*-dodécane	846,04 ± 0,01	18,11 ± 0,02	

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques du système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M à T = 293,15 K.

Les valeurs expérimentales des viscosités des deux phases (tableau 9) sont inférieures à celles rapportées dans la thèse de Dal Don [230] pour des mesures effectuées à 25°C, à savoir μ_{aq} = 0,9 mm^2.s^{-1} pour [HNO_3] = 2 M et μ_{org} = 14,1 mm^2.s^{-1} pour [DMDBTDMA] = 1 M dans le tétrapropylène hydrogéné (TPH). Les écarts peuvent s'expliquer par les différences expérimentales : l'écart de température de mesure qui varie de 25°C dans les travaux de Dal Don à 20°C dans cette thèse, les diluants de la phase organique (TPH et *n*-dodécane) et [HNO_3] égale à 2 M dans un cas et 4 M pour notre système. Les ordres de grandeurs sont cependant les mêmes, aussi nous conserverons nos valeurs expérimentales pour la suite de notre étude.

Berthon *et al.* [231] ont mesuré la tension interfaciale pour un système [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane et [HNO_3] = 2 M à température ambiante. La valeur reportée est égale à 14 mN.m^{-1} (figure 37) et est inférieure à la valeur expérimentale déterminée ici (29,82 ± 0,41 mN.m^{-1}). Cet écart peut s'expliquer par une différence de pureté du DMDBTDMA. En effet, il suffit de traces d'impuretés tensioactives dans la solution d'extractant pour faire chuter la tension interfaciale.

Enfin, cette fois, on peut remarquer que l'écart de viscosités entre les deux phases est important puisque le rapport de la viscosité de la phase organique et de celle de la phase aqueuse est $\mu_{org}/\mu_{aq} \approx 15,3$.

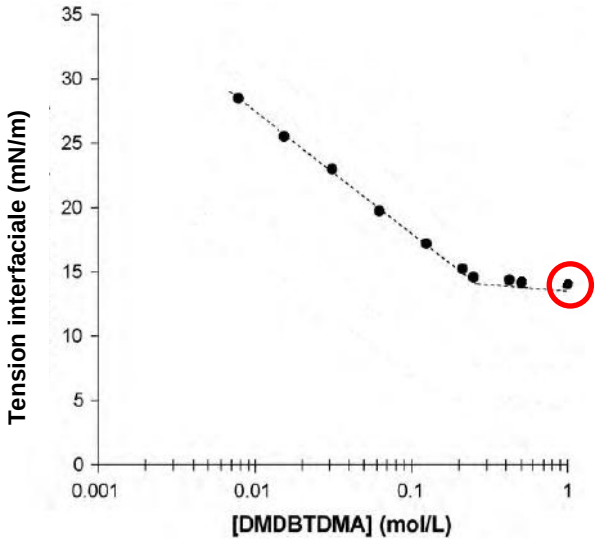


Figure 37 : Tension interfaciale à l'interface d'une solution aqueuse contenant [HNO_3] = 2 M et d'une solution organique contenant le DMDBTDMA dans du *n*-dodécane à température ambiante [231].

IV-2.c. Système Eu/HDEHP

Pour ce système chimique, l'équilibre d'extraction s'écrit [240-242] :

$$Eu^{3+} + 3\overline{(HA)_2} \Leftrightarrow \overline{EuA_3(HA)_3} + 3H^+ \text{ où A = HDEHP}$$

La concentration de Eu a été fixée à 10^{-4} M. De façon à éviter la précipitation de Eu(III) en phase aqueuse, un tampon acétate a été ajouté. Des concentrations [HDEHP] =10^{-2} M et [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M permettent une bonne solubilité de tous les composés et notamment de l'europium en phase aqueuse comme le montre la figure 38.

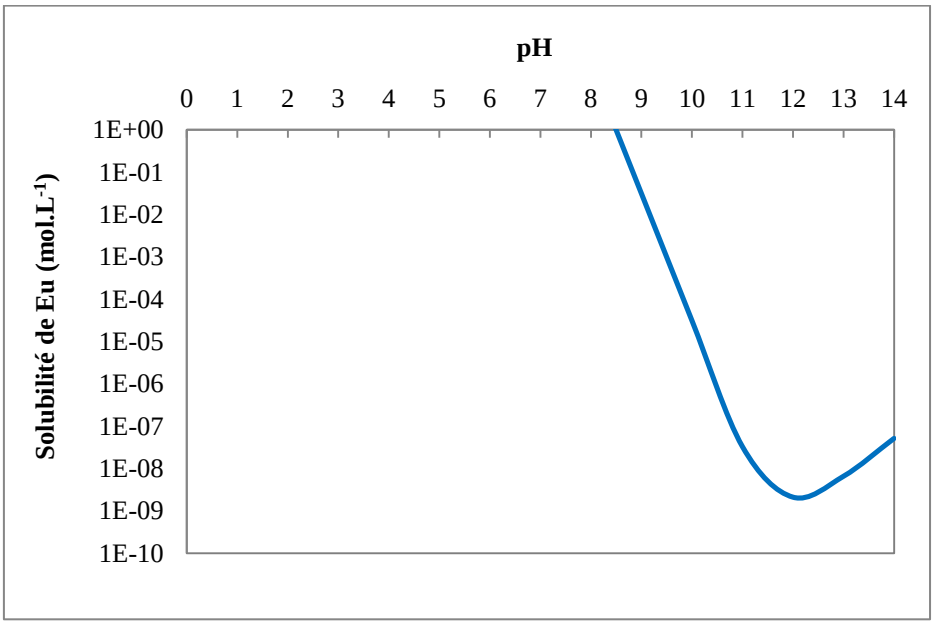


Figure 38 : Diagramme de solubilité de l'europium en fonction du pH en milieu acétate [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M.

Pour ces compositions de phases, l'évolution du rendement d'extraction et du coefficient de distribution de Eu(III) avec le pH a été déterminée comme le montrent les figures 39 et 40 respectivement.

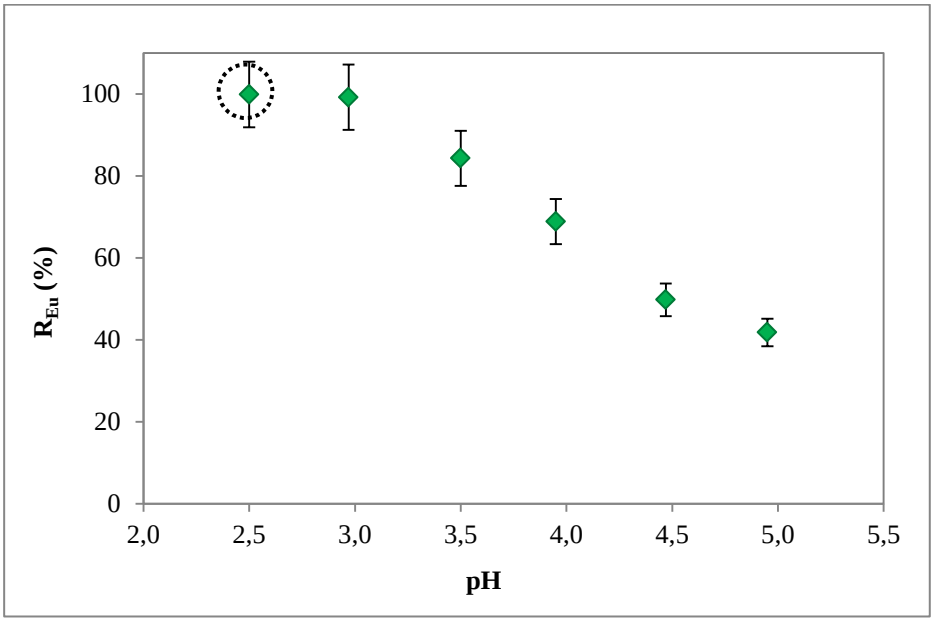


Figure 39 : Evolution du rendement d'extraction de Eu(III) en batch à l'équilibre en fonction du pH avec [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane et à T = 293 K, V_{org}/V_{aq} = 1.

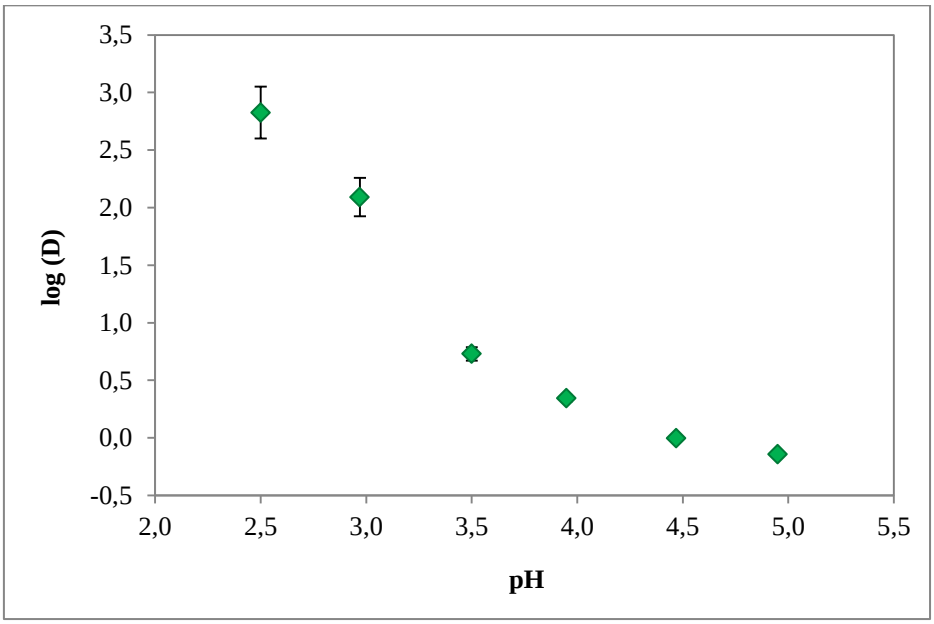


Figure 40 : Evolution du coefficient de distribution de Eu(III) en batch à l'équilibre en fonction du pH avec [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane et à T = 293 K, V_{org}/V_{aq} = 1.

Le rendement d'extraction de l'europium par l'HDEHP augmente lorsque le pH diminue jusqu'à atteindre une extraction totale (figure 39). Ce résultat est de prime abord surprenant.

En effet, l'équation suivante montre que le coefficient de distribution du l'europium devrait augmenter avec le pH, or ce n'est pas le cas :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{EuA_3(HA)_3}][H^+]^3}{[Eu^{3+}][\overline{(HA)_2}]^3}$$

$$\log \mathcal{D}_{Eu} = \log K_{ex} + 3\,pH + 3\log[\overline{(HA)_2}]$$

L'origine principale de ce comportement singulier est certainement liée à la présence du tampon acétate qui conduit à la formation de complexes acétate de l'europium (figure 41).
De fait, le diagramme de répartition de l'europium en milieu acétate montre que pour des pH compris entre 2,5 et 5,0, plusieurs espèces sont présentes : Eu^{3+}, $Eu(CH_3COO)^{2+}$, $Eu(CH_3COO)_2^{+}$, $Eu(CH_3COO)_3$. On voit que pour les pH entre 2,5 et 3,0, Eu^{3+} est l'espèce largement majoritaire en solution. Par contre, pour les pH supérieurs à 3,0, la complexation des ions Eu^{3+} par les ions acétate apparaît diminuant alors la quantité d'europium libre et donc disponible pour l'extraction. Ainsi, l'extraction de l'europium par l'HDEHP est en compétition avec le phénomène de complexation de l'europium par les ions acétates en phase aqueuse, et cela d'autant plus que le pH est élevé d'où l'observation d'une diminution du coefficient de distribution lorsque le pH augmente.

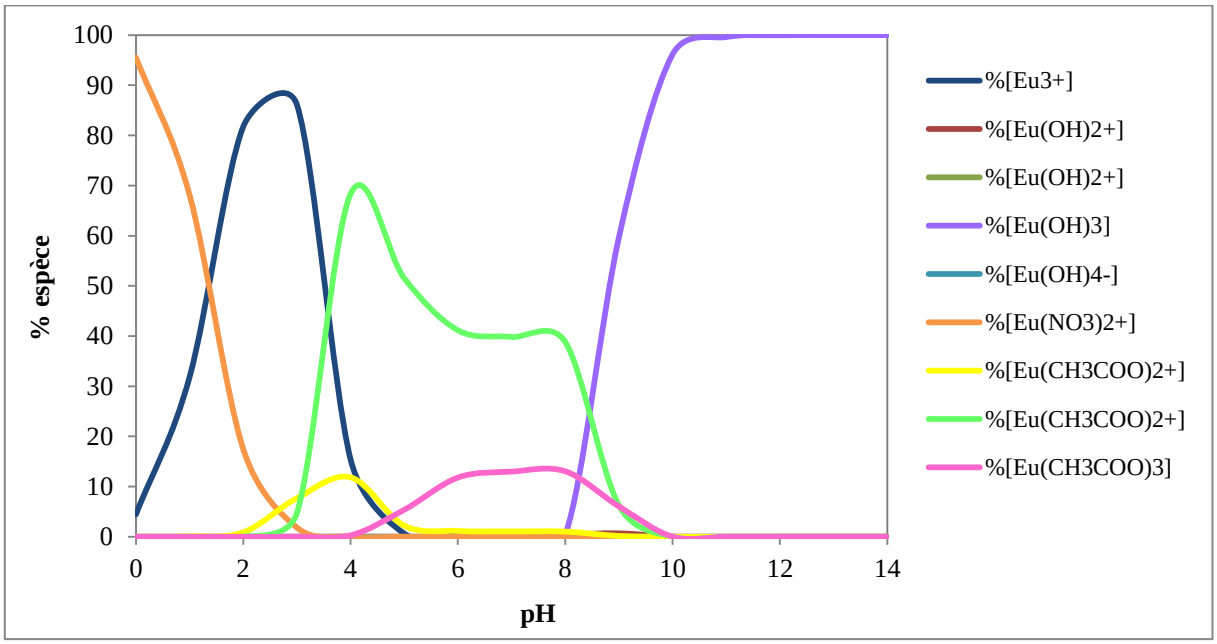


Figure 41 : Diagramme de répartition de Eu(III) en milieu acétate et nitrique avec [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M. Les constantes utilisées pour les calculs proviennent de l'article [308].

On choisit donc de travailler à pH = 2,5 de manière à obtenir le meilleur rendement d'extraction possible. Ainsi, pour ce pH, les performances d'extraction sont les suivantes:

$$R_{Eu} = (99,9 \pm 0,1)\ \%$$

$$\mathcal{D}_{Eu} = 670 \pm 91$$

Conditions chimiques optimisées :

Phase aqueuse : [Eu] = 10^{-4} M ; [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M ; [HNO_3] = 10^{-4} M à pH = 2,5

Phase organique : [HDEHP] = 10^{-2} M dans le n-*dodécane*

Les caractéristiques physico-chimiques mesurées apparaissent dans le tableau 10. Néanmoins, il faut noter que des problèmes de stabilité des mesures pour la tension interfaciale ont été constatés, on a donc choisi d'utiliser la valeur de tension interfaciale décrite par Szymanowski *et al.* [309] pour le système chimique [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-décane et [HCl] = 0,1 M à 25°C. En effet, pour la suite de l'étude, l'ordre de grandeur de la tension interfaciale suffit.

Composition	**Masse volumique ρ (kg.m^{-3})**	**Viscosité dynamique μ (mPa.s)**	**Tension interfaciale γ (mN.m^{-1})**
[HNO_3] = 10^{-4} M [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M [Eu(III)] = 10^{-4} M	998,71 ± 0,01	1,045 ± 0,006	≈ 30
[HDEHP] = 10^{-2} M *n*-dodécane	750,18 ± 0,01	1,511 ± 0,001	

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques du système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M / pH = 2,5 pour T = 293 K.

Il est difficile de comparer ces valeurs expérimentales avec les valeurs décrites dans la littérature car les conditions chimiques ne sont jamais identiques [179]. On note également que, comme pour le système chimique U/Aliquat® 336, les viscosités des deux phases constitutives du système Eu/HDEHP sont très proches ($\mu_{org}/\mu_{aq} \approx 1,4$).

IV-2.d. Conclusion

Les compositions optimales des phases choisies pour chaque système chimique ainsi que les performances d'extraction en batch sont rappelées dans le tableau 11. Ce sont ces compositions qui seront utilisées pour la suite de l'étude en microsystème.

	Extractant échangeur d'anions (formation de paires d'ions)	Extractant solvatant neutre	Extractant acide échangeur de cations
Phase organique	[Aliquat® 336] = 10^{-2} M dilué dans 1-décanol 1% (v/v) / *n*-dodécane μ_{org} = (1,481 ± 0,002) mPa.s	[DMDBTDMA] = 1 M dilué dans le *n*-dodécane μ_{org} = (18,11 ± 0,02) mPa.s	[HDEHP] = 10^{-2} M dilué dans le *n*-dodécane μ_{org} = (1,045 ± 0,006) mPa.s
Phase aqueuse	[HCl] = 5 M [U(VI)] = 10^{-5} M μ_{aq} = (1,269 ± 0,005) mPa.s	[HNO_3] = 4 M [Eu(III)] = 10^{-2} M μ_{aq} = (1,186 ± 0,001) mPa.s	[HNO_3] = 10^{-4} M [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M [Eu(III)] = 10^{-4} M μ_{aq} = (1,511 ± 0,001) mPa.s
$\mathcal{D}_M$	5,77 ± 0,5	9,1 ± 0,3	670 ± 91
R_M (%)	85,2 ± 1,2	90,1 ± 0,3	99,9 ± 0,1

Tableau 11 : Compositions optimales, viscosités des phases aqueuses et organiques pour chaque type d'extractant et performances d'extraction.

Finalement, les mesures de viscosités des phases montrent que non seulement les systèmes chimiques diffèrent par la nature des équilibres d'extraction mis en jeu, mais également par les rapports des viscosités des phases μ_{org}/μ_{aq}. On dispose de deux couples pour lesquels le rapport est voisin de 1, U/Aliquat® 336 et Eu/ HDEHP et d'un couple pour lequel μ_{org}/μ_{aq} est proche de 15, Eu/DMDBTDMA. Nous verrons que ces propriétés rendent la comparaison du comportement des systèmes chimiques dans le même microsystème d'autant plus intéressante.

IV-3. Domaines d'utilisation du microsystème

Après avoir fixé les compositions des phases de façon à avoir les meilleurs rendements d'extraction et à conserver les viscosités inchangées pendant le transfert des analytes, nous avons étudié l'hydrodynamique des trois systèmes chimiques dans le microsystème référent ICC-DY10 (IMT) à jonctions Y décrit dans le tableau 7 (IV-1).

Notre objectif est de déterminer, dans chaque cas, quels sont les couples de débits de phase aqueuse Q_{aq} et phase organique Q_{org} qui permettent d'obtenir :

- des écoulements continus parallèles,

- de collecter les phases séparément en sortie du microsystème. Cela implique que l'interface entre les deux phases soit globalement centrée sinon l'une des phases fuira dans l'autre comme c'est le cas figure 42 où l'on voit la phase organique fuir du côté de la phase aqueuse.

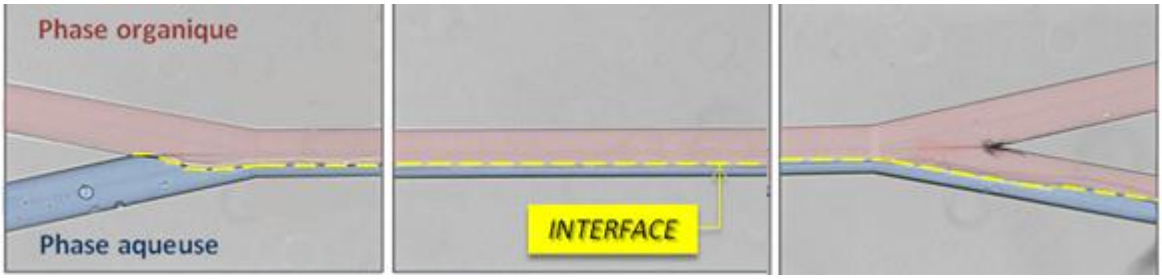


Figure 42 : Illustration de la position de l'interface dans le microsystème ICC-DY10 (réalisée à partir de photographies microscope).

Connaître ces couples de débits, c'est connaître le domaine d'utilisation du microsystème. Ce domaine varie d'un système chimique à l'autre puisqu'il dépend des caractéristiques physico-chimiques des deux phases injectées (masse volumique, viscosité, tension interfaciale).
Une fois les domaines d'utilisation déterminés selon le protocole décrit dans la partie Matériels et méthodes (IV-1.f), les écoulements ont été caractérisés par des nombres adimensionnels.

IV-3.a. Système U/Aliquat® 336

Le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 obtenu pour le système chimique U/Aliquat® 336 est présenté figure 43. La zone verte correspond aux couples de débits pour lesquels les écoulements obtenus sont parallèles tout le long du canal. Le régime établi est laminaire stationnaire. En revanche, dans la zone rouge les écoulements sont instables, c'est-à-dire que soit l'interface forme des vagues, soit il y a formation de gouttes. Entre les deux, les points rouges, déterminés expérimentalement, marquent la transition entre les écoulements parallèles et les écoulements instables. La zone de travail pour l'extraction liquide-liquide à flux parallèles se situe donc dans la zone verte. Cette zone couvre un très large domaine de débits y compris des débits très faibles de la phase aqueuse.

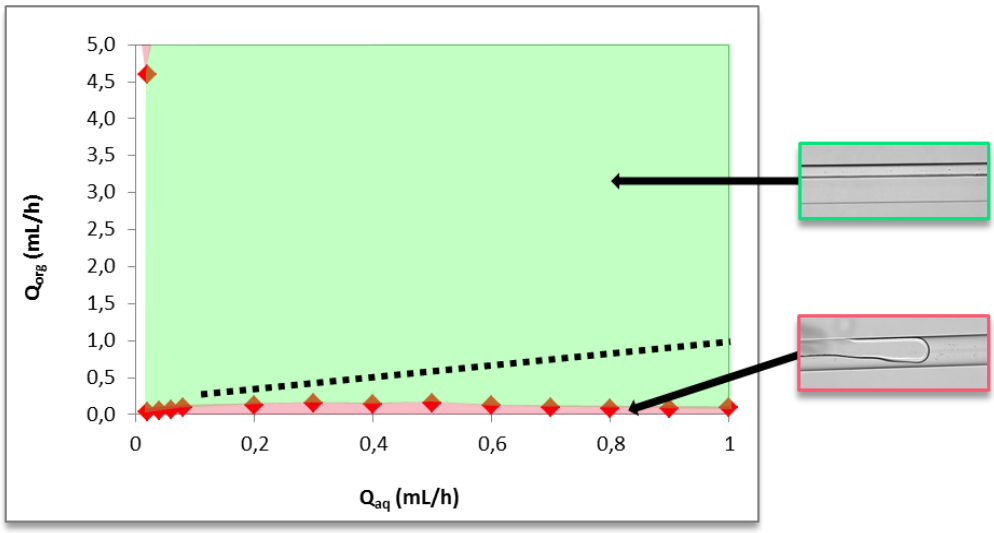


Figure 43 : Cartographie des écoulements, parallèles en vert ou instables en rouge, obtenus dans le microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane et T = 293 K. La droite en pointillés représente les couples de débits pour lesquels les phases sont séparées en sortie du microsystème.

Néanmoins, vouloir obtenir la séparation effective des phases en sortie du microsystème pour ces écoulements parallèles réduit considérablement le domaine d'utilisation du microsystème : les couples de débits répondant aux deux critères sont rassemblés dans le tableau 12 et sont représentés par la courbe expérimentale en pointillés de la figure 43. Il n'est pas possible d'obtenir une bonne séparation des phases en sortie du microsystème pour des débits de phase aqueuse inférieurs à 0,1 mL.h^{-1}. L'obtention de phases séparées passe par l'application de débits de phases aqueuse et organique proches ayant un rapport Q_{aq}/Q_{org} d'environ 1,2. Ce rapport, déterminé de manière expérimentale, est directement lié au rapport des viscosités des deux phases μ_{org}/μ_{aq} environ égal à 1,2 pour ce système chimique. Pour deux fluides circulant à co-courant dans un microcanal, comme ici, il est en effet possible de relier le rapport des débits des phases au rapport de leurs viscosités [310, 311] selon la relation (8):

$$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} = \frac{H_{aq}\,\mu_{org}}{H_{org}\,\mu_{aq}} \qquad (8)$$

Avec H_{org} et H_{aq} les largeurs occupées respectivement par la phase organique et la phase aqueuse dans le microcanal. Pour la suite, on note H_{org} = H-h (soit 100-h pour le microsystème référence) et H_{aq} = h conformément à la figure 44.

Q_{aq} (mL/h)	Q_{org} (mL/h)	H_{aq} (µm)	Re_{aq}	Re_{org}	We_{aq}	We_{org}	Ca_{aq}	Ca_{org}	Bo
0,10	0,08	50	0,672	0,324	$3,95.10^{-4}$	$1,80.10^{-4}$	$5,87.10^{-4}$	$5,55.10^{-4}$	
0,20	0,16	51	1,33	0,653	$1,55.10^{-3}$	$7,32.10^{-4}$	$1,16.10^{-3}$	$1,12.10^{-3}$	
0,30	0,25	49	2,08	0,981	$3,78.10^{-3}$	$1,65.10^{-3}$	$1,82.10^{-3}$	$1,68.10^{-3}$	
0,40	0,35	45	3,02	1,27	$7,97.10^{-3}$	$2,78.10^{-3}$	$2,64.10^{-3}$	$2,18.10^{-3}$	$3,55.10^{-4}$
0,50	0,44	48	3,51	1,71	$1,08.10^{-2}$	$4,99.10^{-3}$	$3,07.10^{-3}$	$2,92.10^{-3}$	
0,60	0,52	49	4,17	2,03	$1,52.10^{-2}$	$7,10.10^{-3}$	$3,65.10^{-3}$	$3,49.10^{-3}$	
0,80	0,65	49	5,49	2,57	$2,64.10^{-2}$	$1,14.10^{-2}$	$4,80.10^{-3}$	$4,41.10^{-3}$	
1,00	0,85	51	6,62	3,49	$3,83.10^{-2}$	$2,09.10^{-2}$	$5,79.10^{-3}$	$5,99.10^{-3}$	

Tableau 12 : Débits expérimentaux appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème ICC-DY10 avec écoulements parallèles et séparation des phases et nombres adimensionnels associés pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane.

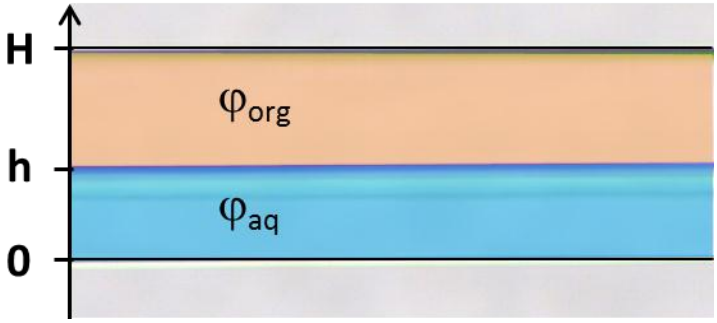


Figure 44 : Photographie microscope du microcanal ICC-DY10 avec la largeur H = 100 µm et h la position de l'interface dans le microcanal.

Les phases sont séparées en sortie de microsystème lorsque $H_{org} \approx H_{aq}$, et dans ce cas $Q_{aq}/Q_{org} \approx \mu_{org}/\mu_{aq}$.

Les nombres adimensionnels caractérisant l'hydrodynamique du système ont été calculés pour ces couples de débits (tableau 12). Les nombres de Reynolds sont inférieurs à 10 pour les deux phases ce qui permet de dire que les écoulements sont laminaires comme nous l'avons vu au chapitre II-5.b. De plus, les nombres de Weber, les nombres capillaires et le nombre de Bond obtenus sont largement inférieurs à 1, ce qui signifie que les forces de tension interfaciale sont plus importantes que les forces d'inertie, de viscosité et de gravité.

IV-3.b. Système Eu/DMDBTDMA

Le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 obtenu pour le système chimique Eu/DMDBTDMA est présenté figure 45. Le même formalisme que pour le système U/Aliquat® 336 a été utilisé.

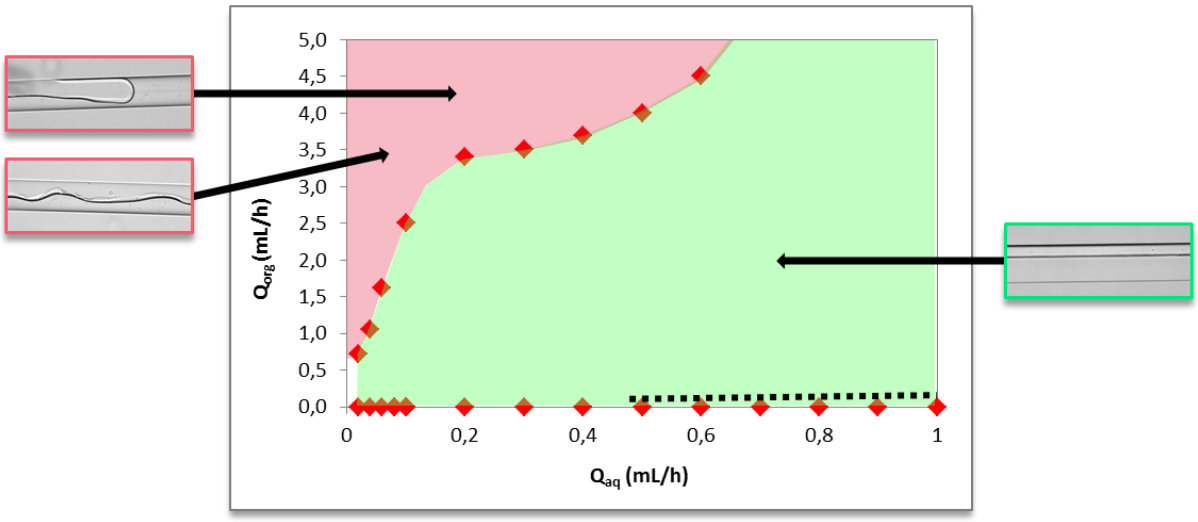


Figure 45 : Cartographie des écoulements, parallèles en vert ou instables en rouge, obtenus dans le microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane et T = 293 K. La droite en pointillés représente les couples de débits pour lesquels les phases sont séparées en sortie du microsystème.

On observe que le domaine (en vert) représentant les couples de débits pour lesquels les écoulements sont parallèles est plus réduit que dans le cas du système échangeur d'anions précédent. Les couples de débits permettant de collecter les phases séparément sont listés dans le tableau 13 et représentés par la courbe en pointillés de la figure 45. On observe que :

- il n'est pas possible d'obtenir une bonne séparation des phases en sortie du microsystème pour des débits de phase aqueuse inférieurs à 0,5 $mL.h^{-1}$,
- l'obtention de phases séparées nécessite d'imposer des débits aqueux très supérieurs aux débits organiques avec un rapport cas $Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$ proche du rapport $\mu_{org}/\mu_{aq} \approx 15$. Ici, H_{org} varie de 40 µm à 48 µm pour les couples de débits appliqués expérimentalement et qui permettent la séparation des phases. Or, la relation liant les débits, la position de l'interface et les viscosités n'est valable que pour des interfaces centrées dans le microcanal (relation (8)). L'écart ainsi observé entre les rapports Q_{aq}/Q_{org} et μ_{org}/μ_{aq} s'explique par la position de l'interface légèrement décentrée pour certains couples de débits.

Q_{aq} (mL/h)	Q_{org} (mL/h)	H_{aq} (µm)	Re_{aq}	Re_{org}	We_{aq}	We_{org}	Ca_{aq}	Ca_{org}	Bo
0,500	0,030	60	3,16	$1,39.10^{-2}$	$7,29.10^{-3}$	$4,37.10^{-5}$	$2,31.10^{-3}$	$3,15.10^{-3}$	
0,600	0,035	59	3,86	$1,58.10^{-2}$	$1,09.10^{-2}$	$5,66.10^{-5}$	$2,82.10^{-3}$	$3,59.10^{-3}$	
0,700	0,075	52	5,05	$2,92.10^{-2}$	$1,86.10^{-2}$	$1,95.10^{-4}$	$3.69.10^{-3}$	$6.65.10^{-3}$	
0,800	0,080	53	5,69	$3,17.10^{-2}$	$2,36.10^{-2}$	$2,29.10^{-4}$	$4,15.10^{-3}$	$7,22.10^{-3}$	
0,900	0,060	58	5,90	$2,63.10^{-2}$	$2,54.10^{-2}$	$1,57.10^{-4}$	$4,31.10^{-3}$	$5,98.10^{-3}$	$3,06.10^{-4}$
1,000	0,090	53	6,15	$2,89.10^{-2}$	$2,76.10^{-2}$	$1,91.10^{-4}$	$4,49.10^{-3}$	$6,58.10^{-3}$	
1,100	0,070	59	7,04	$3,17.10^{-2}$	$3,62.10^{-2}$	$2,29.10^{-4}$	$5,14.10^{-3}$	$7,22.10^{-3}$	
1,200	0,100	56	8,07	$4,24.10^{-2}$	$4,75.10^{-2}$	$4,09.10^{-4}$	$5,89.10^{-3}$	$9,64.10^{-3}$	
1,300	0,115	54	9,11	$4,63.10^{-2}$	$6,06.10^{-2}$	$4,89.10^{-4}$	$6,65.10^{-3}$	$1,05.10^{-2}$	
1,400	0,125	56	9,49	$5,24.10^{-2}$	$6,58.10^{-2}$	$6,26.10^{-4}$	$6,93.10^{-3}$	$1,19.10^{-2}$	

Tableau 13 : Débits expérimentaux appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème ICC-DY10 avec écoulements parallèles et séparation des phases et nombres adimensionnels associés pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane.

Les nombres adimensionnels caractérisant l'hydrodynamique du système ont été calculés pour ces couples de débits (tableau 13) et montrent que pour ce système aussi les écoulements sont laminaires et les forces de tension interfaciale prédominent.

IV-3.c. Système Eu/HDEHP

Pour le système chimique Eu/HDEHP, le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 est présenté figure 46.

La zone verte correspondant aux écoulements parallèles couvre un très large domaine de débits mais exclut les débits aqueux les plus faibles Q_{aq} < 0,3 mL.h^{-1}. Les couples Q_{aq}, Q_{org} situés sur la courbe en pointillés de la figure 46 permettent la séparation des phases en sortie de microsystème. Il n'est pas possible d'obtenir une séparation des phases en sortie du microsystème pour Q_{aq} < 0,5 mL.h^{-1}. L'obtention de phases séparées passe par l'application de débits de phases aqueuse et organique proches ayant un rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$ compatible avec le rapport $\mu_{aq}/\mu_{org} \approx 1,4$. Ici, l'interface est globalement centrée pour obtenir des phases séparées, donc la relation liant les débits, les viscosités et la position de l'interface reste valable. Ainsi, l'écart entre les deux rapports est dû aux incertitudes expérimentales.

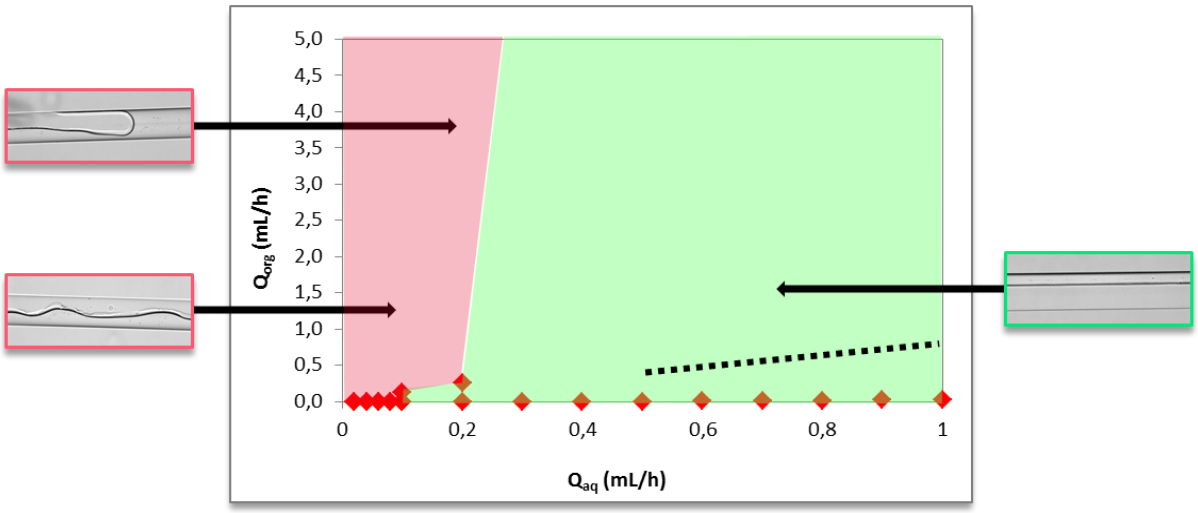


Figure 46 : Cartographie des écoulements, parallèles en vert ou instables en rouge, obtenus dans le microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5 et T = 293 K. La droite en pointillés représente les couples de débits pour lesquels les phases sont séparées en sortie du microsystème.

Q_{aq} (mL/h)	Q_{org} (mL/h)	H_{aq} (µm)	Re_{aq}	Re_{org}	We_{aq}	We_{org}	Ca_{aq}	Ca_{org}	Bo
0,5	0,42	58	3,27	1,97	$6,82.10^{-3}$	$6,89.10^{-3}$	$2,09.10^{-3}$	$3,50.10^{-3}$	
0,6	0,50	56	4,06	2,24	$1,05.10^{-2}$	$8,90.10^{-3}$	$2,59.10^{-3}$	$3,97.10^{-3}$	
0,7	0,60	57	4,66	2,75	$1,38.10^{-2}$	$1,34.10^{-2}$	$2,97.10^{-3}$	$4,88.10^{-3}$	
0,8	0,68	49	6,32	2,58	$2,55.10^{-2}$	$1,18.10^{-2}$	$4,03.10^{-3}$	$4,57.10^{-3}$	$2,65.10^{-4}$
0,9	0,75	53	6,56	3,08	$2,75.10^{-2}$	$1,68.10^{-2}$	$4,19.10^{-3}$	$5,47.10^{-3}$	
1,0	0,80	55	7,02	3,43	$3,15.10^{-2}$	$2,08.10^{-2}$	$4,48.10^{-3}$	$6,08.10^{-3}$	

Tableau 14 : Débits expérimentaux appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème ICC-DY10 avec écoulements parallèles et séparation des phases et nombres adimensionnels associés pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5 avec $\gamma \approx 30$ mN.m^{-1} [309].

Les écoulements remplissant les critères expérimentaux ont été caractérisés par les nombres adimensionnels présentés dans le tableau 14. Là encore les écoulements sont laminaires et les forces de tension interfaciale prédominent.

IV-3.d. Conclusion

Les domaines d'utilisation du microsystème ICC-DY10, correspondant aux couples de débits pour lesquels on obtient des écoulements continus parallèles tout en positionnant l'interface quasiment au centre du microcanal ($H_{org} \approx H_{aq} \approx 50$ µm), sont limités pour les trois systèmes chimiques. Dans le cas des systèmes Eu/DMDBTDMA et Eu/HDEHP seuls les débits $Q_{aq} \geq$

0,5 mL.h^{-1} remplissent ces conditions. Dans le cas du système U/Aliquat® 336, des valeurs plus faibles sont accessibles puisqu'il faut que $Q_{aq} \geq 0{,}1$ mL.h^{-1}. On remarque que les rapports Q_{aq}/Q_{org} tendent vers les rapports μ_{org}/μ_{aq} quand l'interface est centrée (validant les valeurs expérimentales des viscosités).

Une des façons d'élargir les domaines d'utilisation du microsystème, pour les systèmes Eu/DMDBTDMA et Eu/HDEHP, vers de plus faibles débits aqueux consiste à introduire une structure guide à l'intérieur du microcanal (chap II-5.c.(ii)). Des tests ont été réalisés dans le microsystème représenté figure 47 comportant une structure guide en son milieu censée favoriser le maintien de la laminarité des flux. Les dimensions de ses canaux sont les suivantes : longueur L = 8 cm, largeur H = 160 µm, profondeur W = 40 µm, avec une structure guide haute de 5 µm.

Dans le cas de Eu/DMDBTDMA, la structure guide ne suffit pas à confiner les phases probablement à cause de la viscosité trop importante de la phase organique par rapport à celle de la phase aqueuse. En revanche, pour le système chimique Eu/HDEHP, la différence de viscosités entre les deux phases est faible et l'utilisation d'une structure guide a permis d'abaisser la limite des débits aqueux : il faut $Q_{aq} \geq 0{,}3$ mL.h^{-1} pour obtenir les écoulements souhaités.

Par la suite, la microextraction liquide-liquide sera étudiée dans le microsytème à structure guide uniquement pour le système Eu/HDEHP.

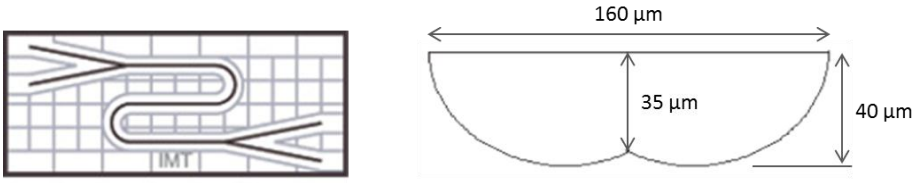


Figure 47 : Schéma du microsystème à structure guide ICC-DY10G et section du canal. Longueur L = 8 cm, largeur H = 160 µm, profondeur W = 40 µm, avec une structure guide haute de 5 µm.

Enfin, en utilisant les valeurs de débits et les valeurs de densités et viscosités des phases, les écoulements ont été caractérisés à travers la détermination des nombres adimensionnels classiquement utilisés en microfluidique (Re, We, Ca, Bo) et dans tous les cas les forces interfaciales prédominent dans nos conditions expérimentales. Cette caractérisation typologique sera utilisée pour la modélisation des écoulements (chapitre V).

IV-4. Optimisation de la microextraction liquide-liquide

IV-4.a. Définition des temps de contact

En microsystème, l'extraction liquide-liquide se déroule alors que les deux phases circulent dans le microcanal à des débits distincts, c'est pourquoi il est nécessaire de calculer pour chacune d'elle les temps de contact. Par convention, nous assimilerons le temps de contact d'une phase avec la phase opposée à son temps de séjour moyen dans le microsystème. Les temps de contact sont donc calculés par les relations [142, 170, 181, 183] :

- en phase aqueuse $t_{aq} = \frac{h\,W\,L}{Q_{aq}}$ (9)
- en phase organique $t_{org} = \frac{(H-h)\,W\,L}{Q_{org}}$ (10)

avec les paramètres géométriques du microcanal : L la longueur du microcanal, H la largeur H, W la profondeur et h la position de l'interface (figure 44).

Ces expressions tiennent compte des débits appliqués mais également de la largeur spécifique de la phase considérée : h pour la phase aqueuse et (H-h) pour la phase organique selon nos conventions (figure 44). Comme nous l'avons vu lors de l'étude des domaines d'utilisation du microsystème, la position h de l'interface dépend, elle-même, des débits et des viscosités des deux phases.

Les temps de contacts sont des paramètres importants. En effet, il faut que les phases soient suffisamment longtemps en contact pour que le transfert de l'analyte de la phase aqueuse vers la phase organique puisse s'effectuer. Comme c'est la phase aqueuse que l'on doit « appauvrir », c'est principalement t_{aq} qui doit être suffisamment long. Par conséquent, pour améliorer les performances d'extraction, nous allons optimiser t_{aq}. Pour cela, d'après la relation (9), on peut :

- diminuer Q_{aq} : cependant, plus Q_{aq} sera faible, plus la laminarité sera difficile à conserver et la séparation des phases difficile à atteindre,
- augmenter la longueur L du microcanal d'extraction : plus L augmente, plus la laminarité des écoulements est difficile à conserver, il faudra donc étudier le domaine d'utilisation des microsystèmes ayant des microcanaux plus longs,
- augmenter l'aire interfaciale spécifique A',
- réaliser plusieurs étages d'extraction.

Dans la suite, nous avons comparé les performances d'extraction en fonction de t_{aq} car c'est la phase aqueuse qui doit être appauvrie. Le coefficient de distribution en microsystème est calculé par la relation (7) définie au chapitre III-2.a :

$$\mathcal{D}_{M,\text{microsystème}} = \frac{[M]_{org,L}}{[M]_{aq,L}} = \left(\frac{[M]_i}{[M]_{aq,L}} - 1\right)\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \qquad (7)$$

et le rendement par la relation :

$$R_M = 100\,\frac{\mathcal{D}_M\frac{V_{org}}{V_{aq}}}{1+\mathcal{D}_M\frac{V_{org}}{V_{aq}}} \qquad (3)$$

IV-4.b. Système U/Aliquat® 336

IV-4.b.(i). Influence de Q_{aq}

Tout d'abord, nous avons étudié l'influence de Q_{aq} sur les performances d'extraction afin de faire varier t_{aq}. Il faut noter que la variation de Q_{aq} entraîne nécessairement une variation de Q_{org} (et donc de t_{org}) de manière à conserver constant le rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$ (comme expliqué au chapitre IV-3.a) et donc à maintenir une bonne séparation des phases en sortie du microsystème. L'évolution du rendement d'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 dans le microsystème ICC-DY10 avec t_{aq} est présentée sur la figure 48. Les débits aqueux testés appartiennent au domaine d'utilisation du microsystème pour ce système chimique, c'est-à-dire Q_{aq} compris entre 0,10 mL.h^{-1} à 1,00 mL.h^{-1} (Q_{org} étant alors compris entre 0,08 mL.h^{-1} et 0,85 mL.h^{-1}) (la zone rose représente les débits exclus du domaine).

Le rendement d'extraction augmente avec le temps de contact de la phase aqueuse pour atteindre une valeur maximale R_U = (76,3 ± 0,7) % pour t_{aq} = 5,8 s et t_{org} = 7,2 s correspondant au couple de débits Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1}. Ce rendement d'extraction maximal est inférieur à celui obtenu en batch à l'équilibre $R_{U,batch}$ = (85,2 ± 1,2) % représenté par une droite horizontale en pointillés sur la figure 48. Ces deux valeurs de rendement sont directement comparables car que ce soit en batch ou en microsystème V_{aq}/V_{org} est proche de 1.

Comme le rendement d'extraction en microsystème reste inférieur à $R_{U,\ batch}$, dans la puce ayant un microcanal de 8 cm, nous avons cherché à améliorer les performances d'extraction en allongeant cette fois la longueur du microcanal dans le but d'accéder à des valeurs de t_{aq} beaucoup plus grandes.

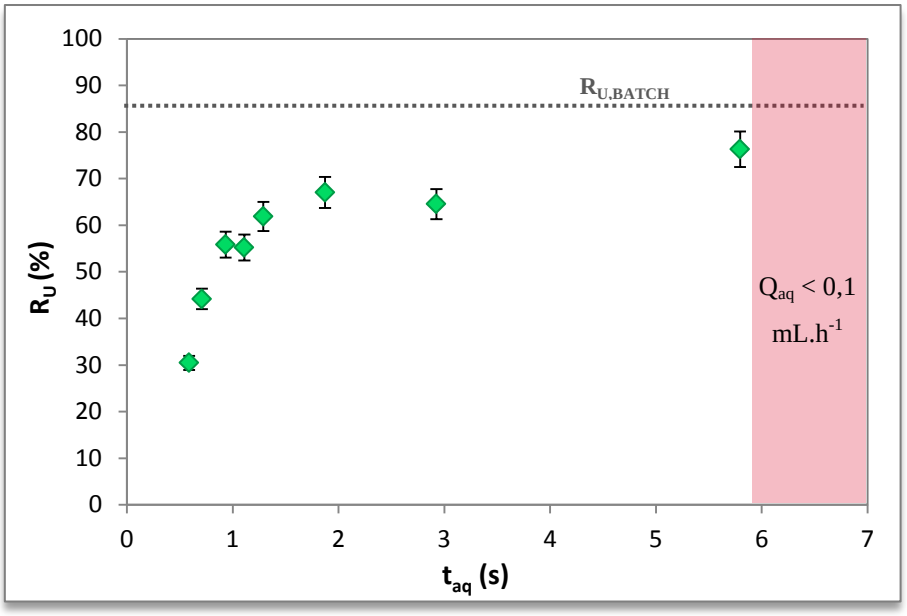


Figure 48 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$, T = 293 K. La droite en pointillés représente la valeur du rendement d'extraction obtenue en batch dans les mêmes conditions mais à l'équilibre (composition des phases, $V_{aq}/V_{org} = 1$, T = 293 K).

IV-4.b.(ii). Influence de la longueur du canal

Comme le montre effectivement la relation (9), l'augmentation de t_{aq} peut être réalisée en augmentant la longueur du microcanal (de cette façon on augmente également l'aire interfaciale entre les deux phases). Par la suite, des expériences de microextraction liquide-liquide de l'uranium par l'Aliquat® 336 ont été réalisées dans des microcanaux de 12 cm et de 20 cm de long. Les puces utilisées à cette fin (ICC-DY15 pour L = 12 cm et ICC-DY200 pour L = 20 cm) sont également commercialisées par l'IMT et leurs caractéristiques, similaires à celles de la puce ICC-DY10, sont décrites annexe 4. Seule la longueur du microcanal change, mais nous avons d'abord déterminé le domaine d'utilisation de ces microsystèmes pour ce système chimique. Pour ces deux puces, le domaine d'utilisation est identique à celui obtenu pour la puce ICC-DY10 (figure 43), ce qui implique de travailler avec $Q_{aq} \geq 0,1$ mL.h^{-1} de façon à conserver les écoulements parallèles et les phases séparées.

Les rendements d'extraction obtenus pour l'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 en fonction de t_{aq} pour des microcanaux de 8, 12 et 20 cm sont représentés sur la figure 49.

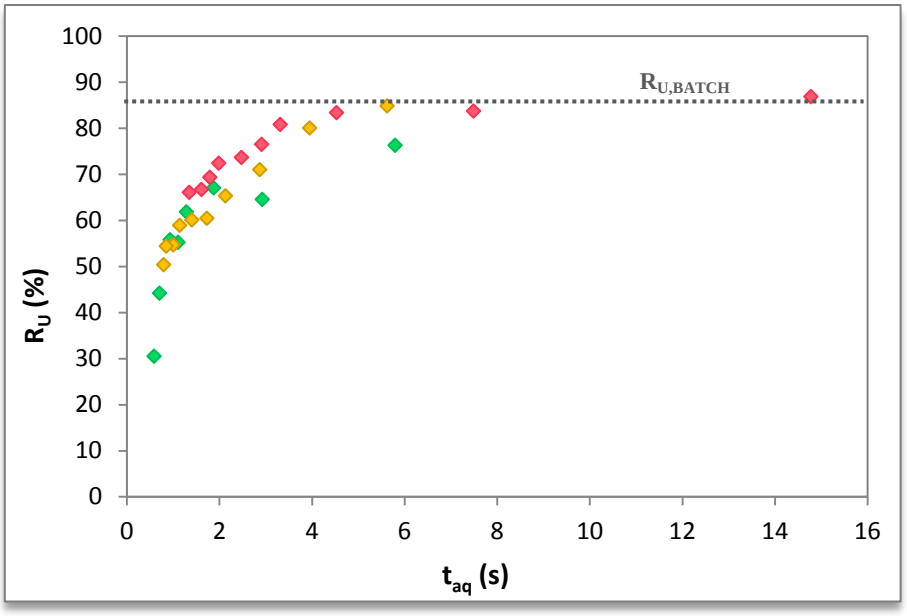


Figure 49 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, dans le cas des microsystèmes : ♦ ICC-DY10 (L = 8 cm), ♦ ICC-DY15 (L = 12 cm), ♦ ICC-DY200 (L = 20 cm), $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$, T = 293 K.

Comme dans le cas de la puce d'une longueur de 8 cm, le rendement d'extraction de l'uranium augmente avec t_{aq}. Pour des longueurs de microcanal de 12 cm et de 20 cm, les rendements maximaux obtenus pour le rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$ sont $R_{U,12cm}$ = (84,9 ± 1,0) % et $R_{U,20cm}$ = (86,8 ± 0,7) % respectivement, ce qui correspond à la valeur de rendement obtenue en batch à l'équilibre pour le même rapport volumique, aux incertitudes expérimentales près (valeur symbolisée par la droite horizontale en pointillés sur la figure 49).

On peut donc conclure que les mêmes performances d'extraction sont obtenues en microsystème et en batch pour le système chimique U/Aliquat® 336, mais que l'équilibre d'extraction est atteint en 6 s seulement dans des volumes de microcanaux de 480 nL et de 800 nL, pour des longueurs respectives de 12 cm et de 20 cm. On retrouve bien les avantages attendus de la miniaturisation qui sont la réduction des temps d'analyse et des volumes.

Par ailleurs, si une longueur de 8 cm de microcanal n'est pas suffisante pour réaliser l'extraction optimale, on peut s'interroger sur la longueur minimale de microcanal nécessaire (comprise entre 8 et 12 cm).

Afin d'optimiser encore l'extraction, nous avons étudié l'influence de l'aire interfaciale spécifique A'.

IV-4.b.(iii). Influence de l'aire interfaciale spécifique

Augmenter l'aire interfaciale spécifique permet d'étendre la surface d'échange entre la phase aqueuse et la phase organique tout en diminuant les effets de volume. Cela doit permettre de privilégier les phénomènes à l'interface plutôt que dans le volume, facilitant ainsi le transfert de matière. Or, nous avons vu dans le chapitre II que cette aire interfaciale spécifique est constante pour un microsystème de géométrie donnée lorsque les écoulements sont parallèles. C'est pourquoi il a fallu changer de microsystème pour faire varier A' et utiliser le microsystème schématisé figure 50 (dont les caractéristiques sont fournies en annexe 4) permettant des écoulements parallèles triphasiques. Ce microsystème (DR14700) a été réalisé sur mesure par l'IMT et pour faciliter les comparaisons avec les microsystèmes précédemment utilisés (ICC-DY10, ICC-DY15 et ICC-DY200), les dimensions largeur et profondeur de microcanal de 100 µm et de 40 µm ont été conservées. Une longueur de microcanal de 8 cm a été choisie afin de faciliter la stabilisation des écoulements et de doubler l'aire interfaciale spécifique du microsystème triphasique par rapport aux microsystèmes biphasiques précédemment utilisés (tableau 16).

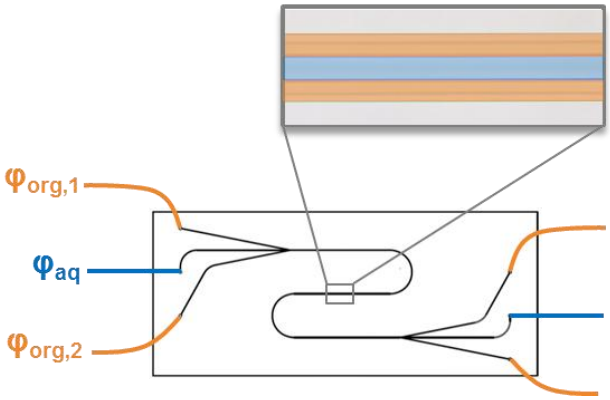


Figure 50 : Schéma du microsystème triphasique DR14700 avec une phase aqueuse confinée entre deux phases organiques.

Pour réaliser l'extraction liquide-liquide de l'uranium par l'Aliquat® 336 dans le microsystème triphasique, nous avons injecté une phase aqueuse confinée entre deux phases organiques identiques (figure 50). Les débits expérimentaux imposés pour chaque phase sont reportés dans le tableau 15. Il faut noter que les débits de phase aqueuse inférieurs à 0,3 $mL.h^{-1}$ ne permettent pas d'obtenir une bonne séparation des phases en sortie du microsystème. Ainsi, les débits de phase aqueuse appliqués sont compris entre 0,3 $mL.h^{-1}$ à 1,0 $mL.h^{-1}$ avec un rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 0,6$. Ce rapport volumique est inférieur à celui appliqué précédemment

dans le cas du microsystème biphasique ($Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$) et cela s'explique par la présence d'une phase organique supplémentaire.

	PHASE ORGANIQUE n°1			PHASE ORGANIQUE n°2				
Q_{aq} (mL/h)	**$Q_{org,1}$ (mL/h)**	**$t_{org,1}$ (s)**	**largeur $\varphi_{org,1}$ (µm)**	**$Q_{org,2}$ (mL/h)**	**$t_{org,2}$ (s)**	**largeur $\varphi_{org,2}$ (µm)**	**$t_{aq,total}$ (s)**	**R_U (%)**
0,30	0,23	2,0	41	0,23	2,0	39	1,4	**87,0**
0,40	0,30	1,6	41	0,30	1,5	40	1,1	**87,5**
0,50	0,37	1,3	42	0,42	1,1	39	0,8	**87,0**
0,60	0,45	1,1	41	0,55	0,9	41	0,6	**86,9**
0,70	0,56	0,8	40	0,62	0,8	41	0,6	**86,7**
0,80	0,63	0,7	40	0,67	0,7	42	0,5	**85,8**
0,90	0,67	0,7	42	0,72	0,7	41	0,5	**83,6**
1,00	0,70	0,7	41	0,80	0,6	43	0,4	**78,9**

Tableau 15 : Débits appliqués dans le cas du système triphasique DR14700 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, temps de contact, largeurs occupées par les deux phases organiques et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K.

L'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le microsystème triphasique est reportée figure 51. On peut noter que le rendement d'extraction augmente avec t_{aq} jusqu'à atteindre un palier (en 0,6 s seulement). Sur ce palier, la valeur du rendement dans le système triphasique $R_{U,triphasique} = (87,0 \pm 0,5)$ % est similaire à celle déterminée en batch à l'équilibre $R_{U,BATCH} = (85,2 \pm 1,2)$ %. Ainsi, de la même manière que pour le microsystème biphasique et malgré des temps de contact de phase aqueuse plus faibles et un rapport volumique en microsystème triphasique ($Q_{aq}/Q_{org} \approx 0,6$) défavorable par rapport à celui utilisé en batch ($V_{aq}/V_{org} = 1$), le rendement optimal d'extraction est atteint.

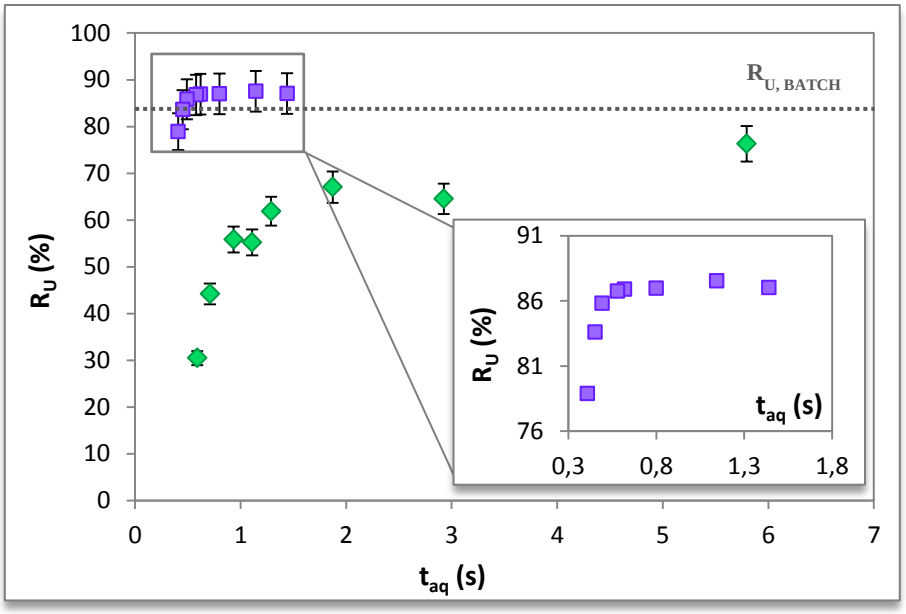


Figure 51 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, dans le cas des microsystèmes : ■ triphasique DR14700 (avec $Q_{aq}/Q_{org} \approx 0,6$), ♦ biphasique ICC-DY10 (avec $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$), T = 293 K.

Les caractéristiques des microsystèmes biphasique et triphasique sont comparées dans le tableau 15.

Microsystème	A' = A/V (mm^{-1})	h (µm)	l_{diff} max (µm)	$t_{aq, optimal}$ (s)
ICC-DY10	10	49	49	≈ 6
DR14700	20	18	9	≈ 0,6

Tableau 16 : Caractéristiques des microsystèmes biphasique ICC-DY10 et triphasique DR14700 et grandeurs expérimentales associées pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, T = 293 K.

On peut noter que, pour le microsystème triphasique, l'extraction optimale est atteinte pour un temps de contact $t_{aq,optimal} \approx 0,6$ s, soit 10 fois plus rapidement qu'avec le microsystème biphasique ICC-DY10 (pour lequel $t_{aq,optimal} \approx 6$ s). Ce gain est dû à l'augmentation de l'aire interfaciale spécifique mais également à la réduction du temps de diffusion τ_{diff} de l'uranium en phase aqueuse (tableau 16). En effet, le temps de diffusion τ_{diff} est lié à la distance de diffusion l_{diff} selon la relation 11 [10, 84] :

$$\tau_{diff} = \frac{l_{diff}^2}{D} \qquad (11)$$

Dans le cas du système biphasique, la distance de diffusion correspond à la largeur occupée par la phase aqueuse soit l_{diff} = h = 49 µm (figure 52 a). En revanche, pour le système triphasique, la distance de diffusion ne correspond pas à la largeur h occupée par la phase aqueuse (figure 52 b). En effet, l'uranium peut diffuser à la fois vers la phase organique 1 et

vers la phase organique 2 divisant alors par deux la distance de diffusion d'où l_{diff} = h/2 = 9 µm.

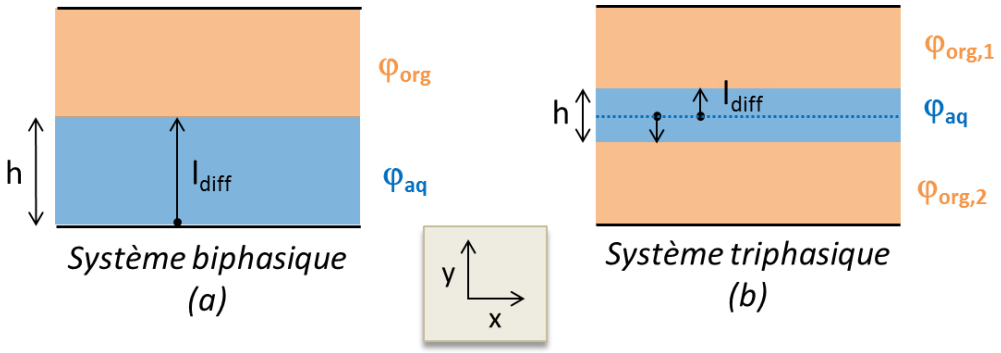


Figure 52 : Illustration des longueurs de diffusion pour les microsystèmes (a) biphasique ICC-DY10 et (b) triphasique DR14700.

En système triphasique, les distances et les temps de diffusion sont encore réduits par rapport aux systèmes biphasiques ce qui permet un gain important sur les temps de contact nécessaires à l'obtention du meilleur rendement d'extraction. Cependant, l'inconvénient des systèmes triphasiques réside dans la réduction du domaine de débits utilisables pour avoir une bonne séparation des phases.

IV-4.b.(iv). Conclusion

Pour le système chimique U/Aliquat® 336, l'optimisation de l'extraction liquide-liquide en microsystème a été réalisée en augmentant le temps de contact de la phase aqueuse avec la phase organique soit en :

- faisant varier Q_{aq} dans le domaine d'utilisation du microsystème référence ICC-DY10,
- allongeant la longueur du microcanal,
- augmentant l'aire interfaciale spécifique au moyen d'un microsystème triphasique.

Les résultats sont reportés dans le tableau 17.

Les mêmes performances d'extraction sont obtenues en microsystème et en batch pour le système chimique U/Aliquat® 336 mais en des temps beaucoup plus courts et avec des volumes nettement moins importants en faveur du microsystème. On retrouve bien les avantages attendus de la miniaturisation qui sont les réductions des temps d'analyse et des volumes.

D'autre part, nous avons également noté qu'il serait judicieux de pouvoir prévoir la longueur optimale de microcanal pour réaliser l'extraction de l'uranium dans un microsystème donné plutôt que de procéder par essais.

	Batch*	Microsystème ICCDY10 (L = 8 cm)	Microsystème ICC-DY15 (L = 12 cm)	Microsystème triphasique (L = 8 cm)
$\mathbf{R_{U,\ optimal}}$	(85,2 ± 1,2) %	(76,3 ± 0,7) %	(84,9 ± 1,0) %	(87,0 ± 0,5) %
$\mathbf{\mathcal{D}_{U,\ optimal}}$	5,8 ± 0,5	4,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	4,3 ± 0,1
$\mathbf{t_{aq,\ optimal}}$	60 s	≈ 5,8 s	≈ 6,0 s	≈ 0,6 s
$\mathbf{V_{total,\ optimal}}$	0,8 mL ($0{,}8.10^6$ nL)	320 nL	480 nL	320 nL

* en batch, nous avons déterminé le temps optimal pour atteindre l'équilibre en faisant une étude cinétique

Tableau 17 : Comparaison des performances d'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane, T = 293 K.

IV-4.c. Système Eu/DMDBTDMA

Notre objectif est encore une fois d'optimiser l'extraction liquide-liquide pour le système Eu/DMDBTDMA en augmentant le temps de contact de la phase aqueuse.

IV-4.c.(i). Influence de Q_{aq}

L'évolution du rendement d'extraction de l'europium par le DMDBTDMA dans le microsystème ICC-DY10 avec t_{aq} est représentée sur la figure 53. Comme pour le système U/Aliquat® 336, l'influence des débits sur les performances d'extraction est tout d'abord étudiée dans le domaine d'utilisation déterminé précédemment, c'est-à-dire pour 0,5 $mL.h^{-1} \leq Q_{aq} \leq$ 1,2 $mL.h^{-1}$ (avec un rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$) (la zone rose représente les débits exclus).

Le rendement d'extraction augmente avec le temps de contact de la phase aqueuse pour atteindre une valeur maximale $R_{Eu,}$ = (26,2 ± 0,9) % pour un temps de contact t_{aq} = 1,4 s correspondant à un débit de phase aqueuse Q_{aq} = 0,5 $mL.h^{-1}$. Les performances d'extraction obtenues ici sont faibles pour ce système chimique dans le microsystème de référence mais elles peuvent probablement être améliorées en augmentant les temps de contact *via* l'utilisation d'un microcanal plus long.

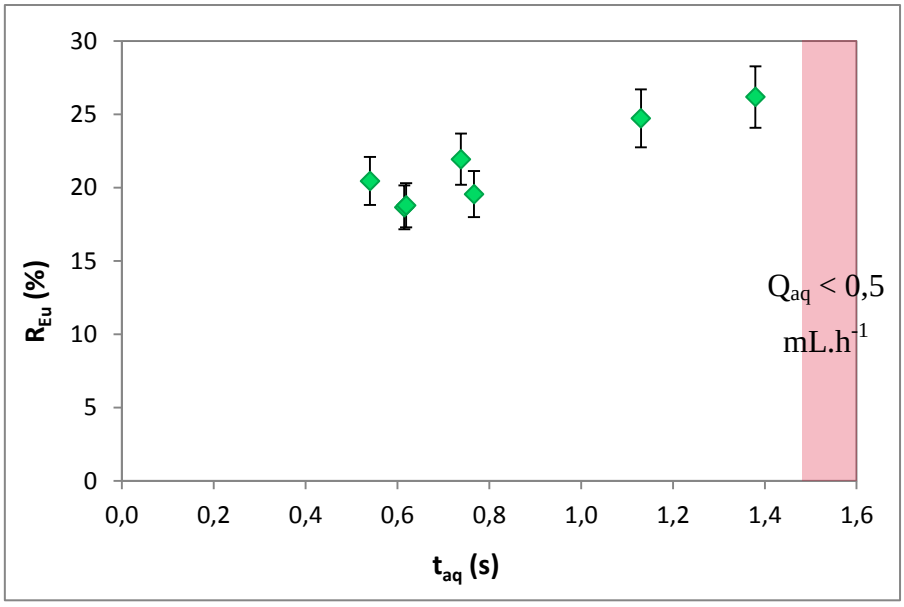


Figure 53 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$, T = 293 K.

IV-4.c.(ii). Influence de la longueur du canal

Ici, on choisit de réaliser l'extraction dans un microcanal de 20 cm de long (ICC-DY200). Obtenir des écoulements parallèles et des phases séparées en sortie de microsystème implique d'imposer un rapport de débits $Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$ identique à celui nécessaire pour la puce ICC-DY10, ce qui est logique car la composition des phases est la même. Néanmoins, l'augmentation de la longueur du microcanal favorise l'apparition d'instabilités et cela réduit la gamme de débits permettant une bonne séparation des phases : alors que les débits $Q_{aq} \geq 0,5$ mL.h^{-1} appartenaient au domaine d'utilisation de la puce de 8 cm, il faut des débits $Q_{aq} \geq 0,8$ mL.h^{-1} pour la puce de 20 cm.

Les rendements d'extraction obtenus pour l'extraction liquide-liquide de l'europium par le DMDBTDMA dans des microcanaux de 8 et 20 cm sont présentés sur la figure 54.

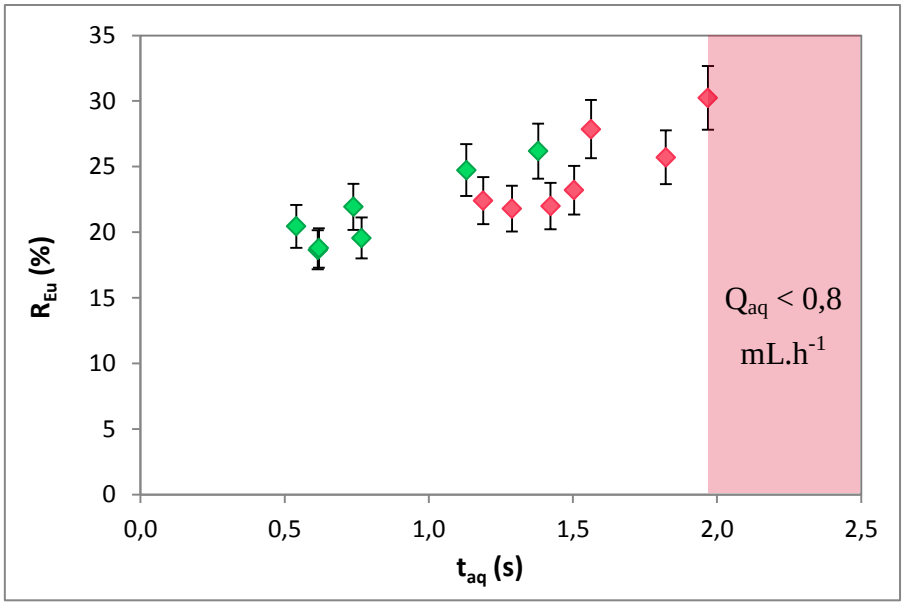


Figure 54 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane dans le cas des microsystèmes ♦ : ICC-DY10 (L = 8 cm) et ♦ ICC-DY200 (L = 20 cm), $Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$, T = 293 K.

On observe une augmentation du rendement d'extraction avec t_{aq} pour atteindre une valeur maximale R_{Eu} = (30,2 ± 0,9) % et un temps de contact t_{aq} = 2,0 s correspondant à un débit de phase aqueuse Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1}. Ainsi, pour un rapport Q_{aq}/Q_{org} constant (≈ 14), l'augmentation de la longueur du microcanal a effectivement conduit à une amélioration du rendement d'extraction. Par contre, on note que ces performances restent inférieures à celles obtenues précédemment en batch à l'équilibre ($R_{Eu,batch}$ = (90,1 ± 0,3) %).

Cependant, dans ce cas, la comparaison des résultats en batch et en microsystème n'est pas possible de manière directe. Bien que les compositions des phases soient identiques, les rapports V_{aq}/V_{org} mis en jeu sont différents en batch et en microsystème.

IV-4.c.(iii). Influence du rapport volumique V_{aq}/V_{org}

Comme décrit dans la partie matériels et méthodes, le rapport volumique V_{aq}/V_{org} est égal à 1 pour l'extraction liquide-liquide en batch (400 µL de chaque phase) alors qu'en microsystème, nous avons vu que pour ce système chimique que $V_{aq}/V_{org} = Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$ (IV-3.b).

Pour comparer les performances d'extraction en batch et en microsystème, nous avons donc réalisé des extractions en batch pour différents rapports V_{aq}/V_{org}. En effet, il n'est pas possible de faire varier ce rapport en microsystème tout en conservant une bonne séparation des phases et des conditions hydrodynamiques identiques. Les résultats obtenus sont présentés figure 55.

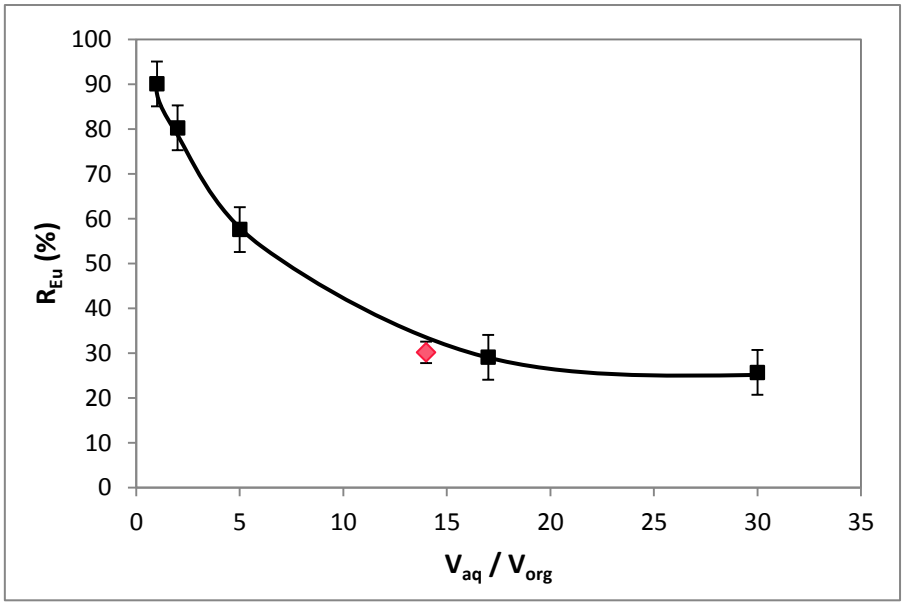


Figure 55 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du rapport volumique V_{aq}/V_{org} pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M : ■ en batch et à l'équilibre, ♦ rendement maximal obtenu en microsystème ICC-DY200, T = 293 K

On observe que le rendement d'extraction obtenu en batch à l'équilibre diminue lorsque V_{aq}/V_{org} augmente. La valeur R_{Eu} = (30,2 ± 0,9) % obtenue en microsystème pour $V_{aq}/V_{org} \approx$ 14 est légèrement inférieure à la valeur théorique R_{th} = 35 % obtenue en batch à l'équilibre pour le même rapport volumique. Cela signifie donc que l'équilibre n'est pas atteint en microsystème et qu'il faudrait pouvoir augmenter de manière plus significative les temps de contact pour l'atteindre.

Néanmoins, on remarque que, pour ce rapport volumique, même si l'équilibre était atteint en microsystème, le rendement d'extraction serait faible (R_{th} = 35 %). Pour améliorer le rendement d'extraction dans ce microsystème, il faudrait pouvoir déplacer l'équilibre en diminuant le rapport V_{aq}/V_{org} par exemple en utilisant en microsystème triphasique (ce qui permettrait également d'augmenter l'aire interfaciale spécifique) avec deux phases organiques et une phase aqueuse ou encore en changeant la géométrie du microcanal. Brièvement envisagée, l'utilisation d'un microsystème triphasique s'est révélée inadéquate car la viscosité de la phase organique est bien trop élevée par rapport à celle de la phase aqueuse. Du fait de ce rapport de viscosité μ_{org}/μ_{aq} élevé et de la présence de deux flux de phase organique et d'un seul de phase aqueuse, cette dernière est fortement comprimée entre les deux phases organiques et il est alors difficile d'obtenir des phases séparées en sortie du microsystème.

De plus, dans les microsystèmes ICC-DY10 et ICC-DY200, il est impossible de modifier ce rapport volumique ($Q_{aq}/Q_{org} \approx 14$) pour ce système chimique sans compromettre la séparation des phases.

Dès lors, pour améliorer les performances d'extraction, il est envisagé d'effectuer le couplage en série de deux puces d'extraction liquide-liquide de manière à augmenter le nombre d'étages d'extraction pour le système chimique neutre Eu/DMDBTDMA.

IV-4.c.(iv). Couplage µ-ELL / µ-ELL

Cela consiste à coupler plusieurs puces d'extraction liquide-liquide en série et à répéter les opérations de partage pour compléter l'extraction, en conservant la même phase aqueuse d'une puce à l'autre et en introduisant une phase organique fraîche à chaque entrée de chaque puce. Le couplage de deux puces d'extraction liquide-liquide ICC-DY10 a été réalisé selon le montage expérimental présenté figure 56.

Ce montage comporte deux puces ICC-DY10 couplées en série de la manière suivante :

- dans la première puce (n°1) les phases aqueuse et organique sont injectées dans les entrées 1 et 2 respectivement, puis,
- en sortie de cette puce n°1, la phase organique est collectée dans un tube Eppendorf® alors que la phase aqueuse passe en continu dans la puce n°2 connectée à la puce n°1 via un capillaire en PEEK,
- une phase organique « neuve » est alors injectée dans l'entrée 2 de la puce n°2 et les deux phases sont collectées en sortie du microsystème.

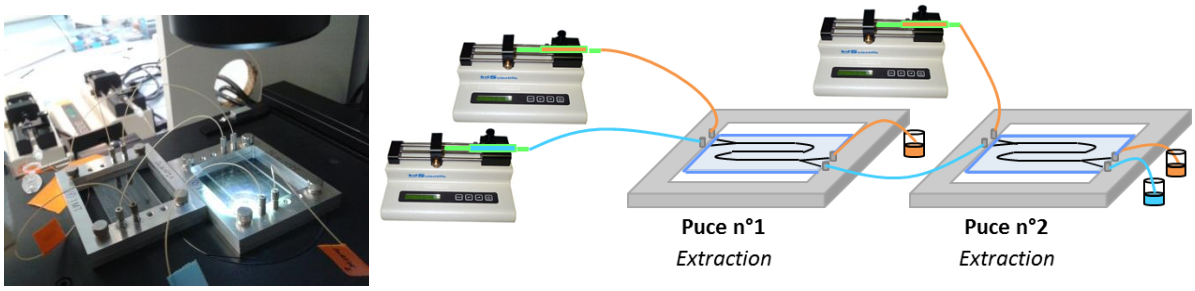


Figure 56 : (a) Photographie du montage expérimental pour le couplage µ-ELL / µ-ELL de deux puces ICC-DY10, (b) Schéma de principe du couplage µ-ELL / µ-ELL.

Les conditions d'obtention d'écoulements parallèles et de phases séparées pour un seul microsystème ICC-DY10 ne sont pas identiques à celles nécessaires à deux microsystèmes couplés. Pour un microsystème seul, les pertes de charge au niveau de la jonction en Y de sortie ont été calculées pour les deux phases à l'aide des relations suivantes (loi de Poiseuille) [117] :

$$\Delta P_{TOTALE} = \Delta P_{capillaire} + \Delta P_{sortie\ puce} \qquad (12)$$

$$\Delta P_{capillaire} = \frac{8*\mu*L_{cap}*Q}{\pi*r_{cap}^4} \quad \text{(section ronde)} \quad (13)$$

$$\Delta P_{puce} = \frac{12*\mu*L_{sortie}*Q}{H*W^4} \quad \text{(section rectangulaire)} \quad (14)$$

avec $\Delta P_{capillaire}$, la pression générée par le capillaire de sortie (représenté en vert sur la figure 57) et $\Delta P_{sortie\ puce}$, la pression générée par la branche de sortie du microsystème (représentée en rouge sur la figure 57).

Les pertes de charge sont calculées pour chaque phase en tenant compte du débit appliqué pour la phase considérée et avec :

- la longueur du capillaire de sortie L_{cap} = 30 cm,
- le rayon interne du capillaire de sortie r_{cap} = 65,5 µm,
- la longueur de la branche du microsystème après la jonction en Y, L_{sortie} = 2 cm.

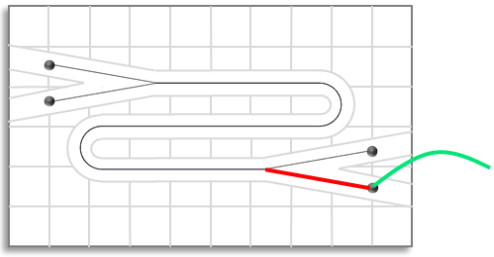


Figure 57 : Représentation des éléments contribuant au calcul de la perte de charge au niveau de la jonction en Y de sortie du microsystème.

Dans le cas de deux microsystèmes couplés, les pertes de charge à la jonction Y de sortie de la puce n°2 sont calculées de la même manière que pour le microsystème seul : $\Delta P_{TOTALE} = \Delta P_{capillaire} + \Delta P_{sortie\ microsystème}$. Pour la puce n°1, la relation $\Delta P_{TOTALE,org} = \Delta P_{capillaire} + \Delta P_{sortie\ microsystème}$ reste valable pour la perte de charge appliquée sur la phase organique puisque cette dernière n'est pas couplée à la puce n°2. En revanche, cette relation doit être complétée pour la perte de charge appliquée sur la phase aqueuse à la jonction Y de sortie de la puce n°1 :

$$\Delta P_{TOTALE,aq} = \Delta P_{capillaire,2} + \Delta P_{puce\ n°2} + \Delta P_{capillaire\ intermédiaire} + \Delta P_{sortie\ puce\ n°1}$$

avec :

- la longueur du capillaire intermédiaire reliant la puce n°1 et la puce n°2 $L_{cap,intermédiaire}$ = 15 cm,
- la longueur du capillaire de sortie de la puce n°2 $L_{cap,2}$ = 30 cm,
- le rayon interne des capillaires intermédiaire et de sortie de la puce n°2 $r_{cap,intermédiaire} = r_{cap,2}$ = 65,5 µm,
- la longueur totale de la puce n°2 $L_{puce\ n°2}$ = 10 cm (pour la puce ICC-DY10).

Les valeurs des pertes de charges des phases aqueuse et organique sont indiquées dans le tableau 18. La perte de charge appliquée sur la phase aqueuse dans la première puce augmente par ajout de la puce n°2.

	ICC-DY10 seul	**Couplage ICC-DY10 / ICC-DY10**	
		Puce n°1	*Puce n°2*
ΔP_{aq} (Pa)	$2{,}89.10^4$	$1{,}12.10^5$	$2{,}89.10^4$
ΔP_{org} (Pa)	$2{,}64.10^4$	$1{,}58.10^5$	$2{,}20.10^4$

Tableau 18 : Pertes de charge calculées au niveau de la jonction en Y de sortie de chaque puce considérée avec des débits expérimentaux permettant la séparation des phases en sortie de chaque puce : Q_{aq} = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,06 mL/h pour ICC-DY10 seul, Q_{aq} = 1,0 mL/h et $Q_{org,1}$ = 0,36 mL/h pour la puce n°1 et Q_{aq} = 1,0 mL/h et $Q_{org,2}$ = 0,05 mL/h pour la puce n°2.

La pression appliquée sur la phase aqueuse augmentant dans le microcanal de la puce n°1, cela va compenser, en partie, l'écart de viscosités entre les deux phases et permettre d'imposer des débits Q_{aq} plus faibles tout en conservant des écoulements parallèles et une bonne séparation des phases en sortie des deux microsystèmes. Les expériences ont montré que pour $Q_{aq} \geq 0{,}2$ mL.h^{-1} et un rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 2{,}4$, les conditions d'écoulement étaient satisfaites. Les débits expérimentaux utilisés pour la phase aqueuse et pour les deux phases organiques sont reportés dans le tableau 19 ainsi que les temps de contact des deux phases dans chaque puce et le rendement d'extraction global obtenu.

	PUCE n°1			PUCE n°2					
Q_{aq} (mL/h)	**$Q_{org,1}$ (mL/h)**	**$t_{aq,1}$ (s)**	**$t_{org,1}$ (s)**	**$Q_{org,2}$ (mL/h)**	**$t_{aq,2}$ (s)**	**$t_{org,2}$ (s)**	**$t_{aq,total}$ (s)**	**$t_{org,total}$ (s)**	**R_{Eu} (%)**
0,20	0,065	2,2	10,9	0,010	3,3	49,9	5,5	60,8	**56,6**
0,30	0,115	1,4	6,4	0,022	2,2	22,8	3,6	29,2	**57,0**
0,40	0,145	1,1	5,0	0,030	1,7	16,4	2,8	21,4	**53,5**
0,50	0,190	0,8	3,9	0,035	1,3	14,3	2,1	18,2	**48,4**
0,60	0,230	0,7	3,2	0,035	1,2	13,1	1,9	16,3	**40,5**
0,70	0,235	0,6	3,1	0,035	1,0	12,5	1,6	15,6	**35,9**
0,80	0,260	0,6	2,7	0,040	0,9	11,1	1,5	13,8	**34,8**
0,90	0,305	0,5	2,4	0,045	0,8	9,5	1,3	11,9	**33,1**
1,00	0,360	0,4	2,1	0,050	0,7	9,5	1,1	11,6	**33,3**

Tableau 19 : Débits expérimentaux appliqués pour le couplage µ-ELL / µ-ELL (ICC-DY10) pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, temps de contact calculés pour les phases aqueuses et organiques dans les deux puces et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K.

On voit ici que les temps de contact maximum $t_{aq,total}$ et $t_{org,total}$ sont égaux à 5,5 s et 60,8 s respectivement. Ces valeurs sont environ quatre fois plus élevées que celles obtenues pour la puce de 8 cm seule (t_{aq} = 1,4 s et t_{org} = 15,4 s au maximum). C'est ce qui explique en partie la

valeur plus élevée du rendement d'extraction obtenue par couplage µ-ELL/µ-ELL (figure 58), mais le fait d'utiliser une phase organique fraîche en entrée de la deuxième puce contribue aussi beaucoup à l'augmentation du rendement d'extraction tout comme la diminution du rapport Q_{aq}/Q_{org}. Le rendement augmente ainsi jusquà atteindre un palier correspondant à la valeur de rendement $R_{Eu,couplage}$ = (57,0 ± 0,6) % dès $t_{aq} \geq 3,5$ s.

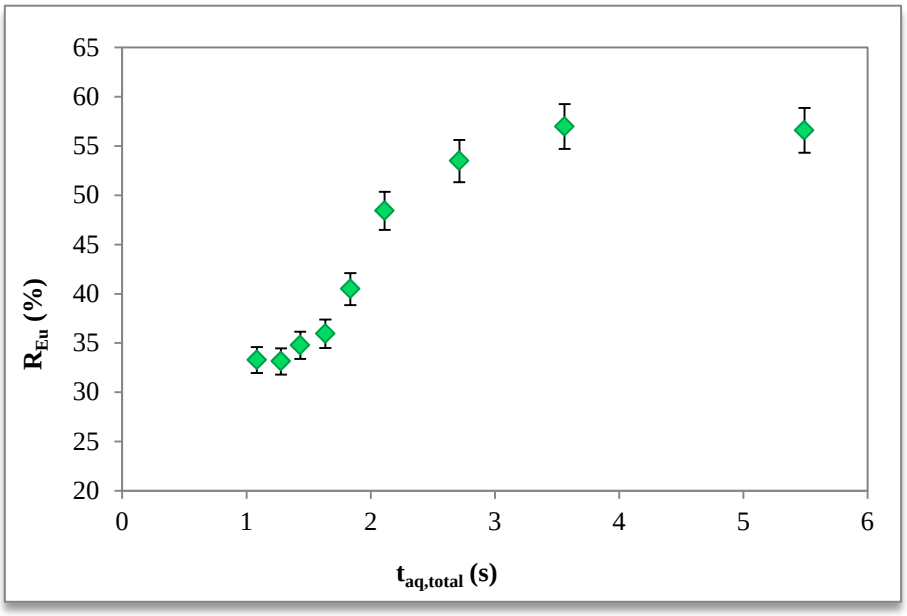


Figure 58 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, dans le cas d'un couplage µ-ELL / µ-ELL (ICC-DY10), T = 293 K.

L'intérêt du couplage de plusieurs puces d'extraction liquide-liquide annoncé par l'équipe de Kitamori [51] est démontré. Ici, l'ajout d'une seconde puce favorise l'extraction non seulement en ajoutant un étage d'extraction mais aussi en élargissant le domaine des débits utilisables vers les temps plus longs en contrecarrant l'écart entre les viscosités des deux phases. Ces deux particularités du couplage permettent un gain d'un facteur deux sur le rendement d'extraction de l'europium par le DMDBTDMA.

IV-4.c.(v). Influence du sens des écoulements (co-courant & contre-courant)

Des techniques autres que le couplage de plusieurs puces sont envisageables pour améliorer les performances d'extraction liquide-liquide. Notamment, le sens de l'écoulement joue un rôle important. Dans toutes les expériences présentées ici, les écoulements des phases aqueuse et organique ont été réalisés à co-courant c'est-à-dire dans la même direction (figure 59 a).

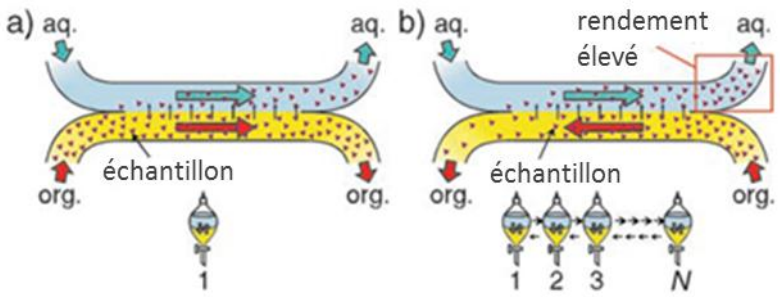


Figure 59 : Principe de l'extraction liquide-liquide en microsystème à (a) co-courant et (b) contre-courant et nombre d'étages associés [174].

Or, bien que le transfert de masse soit plus rapide en microsystème que dans les extracteurs conventionnels, l'efficacité des extractions co-courant en microsystème ne peut pas dépasser celle obtenue dans les extracteurs classiques à un étage [312]. Pour augmenter les performances d'extraction, les écoulements à contre-courant sont utilisés puisqu'ils permettent d'atteindre plusieurs étages d'extraction [174, 312].

Cependant, la stabilisation des écoulements à contre-courant en microsystème (figure 59 b) est compliquée à cause des effets dominants de viscosité et de tension interfaciale. Ainsi, l'extraction liquide-liquide en microsystème à contre-courant reste une barrière à franchir pour l'optimisation des performances d'extraction. Quelques exemples sont, néanmoins, disponibles dans la littérature. Le premier exemple a été décrit en 1999 par Te Grotenhuis *et al.* [313] et concerne l'étude du transfert de masse en microsystème à contre-courant avec une membrane pour stabiliser et séparer les phases. En 2002, Hibara *et al.* [143] ont étudié l'extraction à contre-courant en microsystème en utilisant une géométrie avec des canaux décalés mais pour laquelle l'aire de contact entre les deux phases est très faible. En 2007, Aota *et al.* ont [174] décrit l'extraction d'un complexe de cobalt dans un système eau-toluène à contre-courant et en microsystème. Dans cette étude, la géométrie de la puce est en forme de H, la longueur du canal est de 2 cm et une fonctionnalisation partielle de surface (hydrophobe/hydrophile) permet la stabilisation des écoulements. Le rendement d'extraction obtenu est égal à 98,6 % et le nombre d'étages calculé est de 4,6 montrant ainsi l'efficacité des techniques à contre-courant *via* leur augmentation du nombre d'étages. D'un point de vue plus théorique, ce même groupe a également étudié les pressions s'exerçant de part et d'autre de l'interface pour déterminer les conditions permettant d'avoir des phases séparées [314, 315]. Enfin, en 2012, Malengier *et al.* [316] ont été les premiers à décrire un modèle numérique permettant de prévoir les performances d'extraction et de comparer les résultats théoriques pour des écoulements à co-courant et à contre-courant.

Nous avons essayé de réaliser l'extraction liquide-liquide à contre-courant dans une puce ICC-DY10 de 8 cm mais nous n'avons pas réussi à trouver de conditions expérimentales pour stabiliser les écoulements. Il faut noter que, dans ce microsystème, il n'y a ni membrane, ni structure guide pour contenir les deux phases et la longueur du microcanal est plus élevée que dans les systèmes décrits dans la littérature pour les extractions à contre-courant. De plus, un protocole de fonctionnalisation de surface a brièvement été testé pour faciliter la stabilisation des écoulements mais sans donner de résultats probants. Pour la suite des travaux d'extraction liquide-liquide en microsystème qui seront réalisés après cette thèse, il serait intéressant de poursuivre les investigations dans cette voie en particulier pour les systèmes chimiques ayant une cinétique de réaction lente.

IV-4.c.(vi). Conclusion

L'optimisation de l'extraction de Eu par l'extractant neutre DMDBTDMA en microsystème a été réalisée en augmentant le temps de contact de la phase aqueuse avec la phase organique soit en :

- faisant varier Q_{aq} dans le domaine d'utilisation du microsystème référence ICC-DY10,
- allongeant la longueur du microcanal,
- couplant deux puces ICC-DY10.

	Batch*	**Microsystème ICCDY10 (8 cm)**	**Microsystème ICC-DY200 (20 cm)**	**Couplage µELL-µELL (2 x 8 cm)**
Q_{aq}/Q_{org} ou V_{aq}/V_{org}		≈ 14		≈ 2,4
$R_{Eu,\ optimal}$	≈ 35 %	(26,2 ± 0,9) %	(30,2 ± 0,9) %	(57,0 ± 0,6) %
$\mathcal{D}_{Eu,\ optimal}$	*6,9* ± 0,3	*5,9* ± 0,2	*4,2* ± 0,2	-
$t_{aq,\ optimal}$	*60 s*	*≈ 1,4 s*	*≈ 2,0 s*	*≈ 3,5 s*
$V_{total,\ optimal}$	0,8 mL ($0{,}8.10^6$ nL)	*320 nL*	*800 nL*	*2,48 µL*

* en batch, nous avons déterminé le temps optimal pour atteindre l'équilibre en faisant une étude cinétique, ici le rendement est rapporté au même rapport V_{aq}/V_{org} ≈ 14 à l'exception du couplage.

Tableau 20 : Comparaison des performances d'extraction de l'europium par le DMDBTDMA pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, T = 293 K.

Les résultats sont reportés dans le tableau 20. On constate que l'augmentation de la longueur du microcanal de 8 cm à 20 cm permet d'améliorer le rendement d'extraction de manière à

s'approcher, sans toutefois atteindre pour des raisons cinétiques, des résultats obtenus en batch à l'équilibre pour un même rapport volumique. Ainsi, pour un même rapport $V_{aq}/V_{org} \approx 14$ imposé par le rapport des viscosités des phases pour être dans les bonnes conditions hydrodynamiques, on arrive à $R_{Eu} = 30$ % contre 35 % à l'équilibre en batch. La dernière étape d'optimisation a consisté à réaliser le couplage en série de deux puces d'extraction liquide-liquide permettant ainsi de travailler avec deux étages d'extraction et d'augmenter les temps de contact. A notre connaissance, aucun couplage de deux puces d'extraction liquide-liquide n'a encore été décrit dans la littérature à l'heure actuelle. Le rendement d'extraction obtenu est $R_{Eu} = (57{,}0 \pm 0{,}66)$ %, ce qui constitue un rendement acceptable dans le cadre de séparations analytiques.

Pour améliorer le rendement d'extraction, il faudrait pouvoir diminuer le rapport volumique V_{aq}/V_{org}, ce qui est impossible à réaliser dans ce microsystème si l'on veut conserver des phases séparées en sortie. Le microsystème de référence ICC-DY10 ne semble pas adapté à l'extraction liquide-liquide pour 2 phases de viscosités si différentes. Il faudrait changer la géométrie du microcanal pour bénéficier d'un plus grand domaine d'utilisation vers les débits les plus faibles de phases aqueuses.

IV-4.d. Système Eu/HDEHP

L'extraction liquide-liquide a été réalisée pour le système Eu/HDEHP en utilisant les conditions de débits préalablement déterminées permettant des écoulements parallèles et une bonne séparation des phases en sortie du microsystème ICC-DY10G avec une structure guide haute de 5 µm (longueur L = 8 cm, largeur H = 160 µm, profondeur W = 40 µm) (voir tableau 7 chapitre IV-1.f).

IV-4.d.(i). Influence de Q_{aq}

Comme pour les deux systèmes chimiques précédents, l'influence des débits aqueux sur les performances d'extraction a été étudiée pour Q_{aq} compris entre 0,3 $mL.h^{-1}$ et 1,0 $mL.h^{-1}$ (avec $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1{,}2$). L'évolution du rendement d'extraction de l'europium par l'HDEHP dans le microsystème ICC-DY10G avec t_{aq} est représentée sur la figure 60.

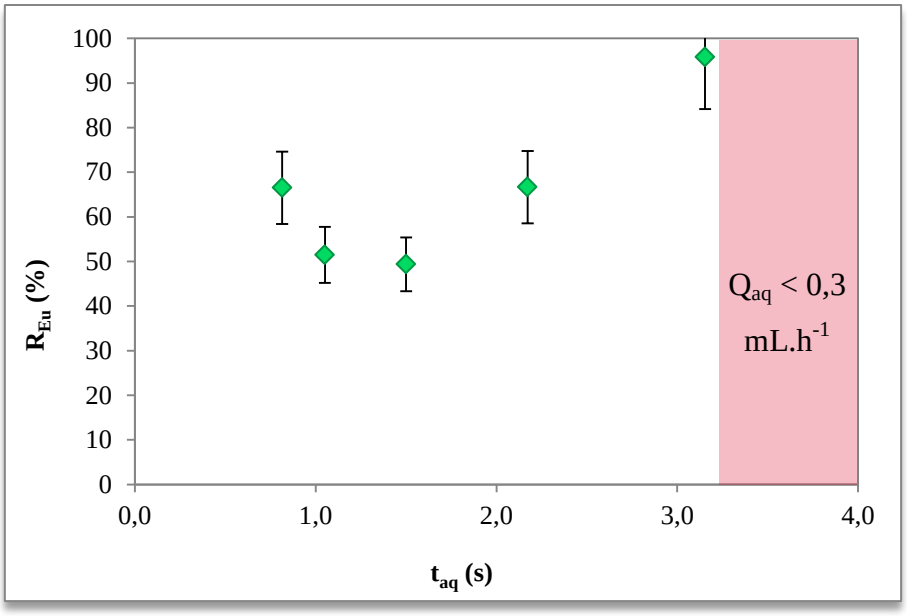


Figure 60 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5 dans le cas du microsystème à structure guide ICC-DY10G (L = 8 cm), $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1,2$, T = 293 K.

Le rendement d'extraction de l'europium augmente lorsque les temps de contact de la phase aqueuse sont supérieurs à 1,5 s pour atteindre une valeur maximale de (95,8 $\pm$ 12,2) % pour un temps de contact de 3,2 s (correspondant à Q_{aq} = 0,3 mL.h^{-1}). Néanmoins, des mesures de répétabilité ont été effectuées (tableau 21) et montrent que la répétabilité obtenue en microsystème est très mauvaise contrairement à celle obtenue en batch à l'équilibre. Le problème ne se posait pas pour les autres systèmes chimiques.

	Batch (équilibre)	**Microsystème** (Q_{aq} = 0,6 mL.h^{-1})
Expérience n°1	99,9 %	85,9 %
Expérience n°2	100,0 %	78,3 %
Expérience n°3	99,9 %	89,1 %
Expérience n°4	99,9 %	89,6 %
Expérience n°5	99,9 %	60,3 %
Moyenne	99,9 %	80,6 %
Ecart-type	0,04 %	12,2 %

Tableau 21 : Mesures de répétabilité du rendement d'extraction de l'europium pour les expériences en batch à l'équilibre et en microsystème ICC-DY10G pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5.

L'une des hypothèses concernant le manque de répétabilité des mesures du rendement d'extraction en microsystème consiste à supposer qu'il y a un phénomène d'adsorption de

l'europium sur les parois du microcanal et de relargage aléatoire. Ainsi, on décide d'augmenter la concentration d'europium pour pallier à cette éventuelle adsorption en la rendant négligeable par rapport à la quantité totale d'europium en solution. On a fixé la concentration d'europium égale à 10^{-2} M (comme pour le système Eu/DMDBTDMA pour lequel la répétabilité était bonne y compris en microsystème) mais cela implique alors d'augmenter aussi la concentration d'HDEHP afin qu'il reste en excès vis-à-vis de l'analyte. Pour [HDEHP] = 1 M, la formation d'un précipité a été observée en présence du tampon AcO(H,Na). Cette observation a déjà été faite dans la littérature et s'explique par la présence du tampon acétate [317] que nous avons choisi de supprimer par la suite. Dès lors, la composition chimique du système Eu/HDEHP retenue est la suivante :

- phase aqueuse : [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 3.10^{-2} M à pH = 2,5
- phase organique : [HDEHP] = 1 M dans le *n*-dodécane

Le rendement d'extraction de l'europium pour ce système chimique en batch et à l'équilibre est égal à 100,0 % avec une excellente répétabilité (100,0 % obtenus sur les 5 mesures). En microsystème, comme précédemment, l'influence des débits sur les performances d'extraction est étudiée. Néanmoins, on remarque la formation d'un précipité dans la branche de sortie de la phase aqueuse du microsystème.

IV-4.d.(ii). Conclusion

Les compositions optimisées des phases aqueuse et organique en batch à l'équilibre pour le système chimique Eu/HDEHP ne sont pas utilisables en microsystème, soit à cause d'un phénomène d'adsorption de l'europium sur les parois du microcanal, soit par formation d'un précipité en sortie du microsystème. Par manque de temps, nous n'avons pas pu mener d'autres investigations pour déterminer des concentrations d'europium et d'extractant utilisables en microsystème. Cependant, les performances d'extraction de ce système chimiques sont très bonnes en batch (extraction totale pour différentes compositions des phases aqueuse et organique) et donc il serait intéressant d'approfondir l'étude de ce système en microsystème. Cela permettrait, en effet, de cumuler les avantages liés à l'utilisation des microsystèmes (temps d'extraction et volumes réduits par exemple) à des rendements d'extraction très élevés pertinents pour les analyses chimiques.

IV-4.e. Conclusion

Les systèmes chimiques U/Aliquat® 336 et Eu/DMDBTDMA ont été optimisés en microsystème en faisant varier différents paramètres expérimentaux accessibles : débits, longueurs de puces, aires interfaciales spécifiques, couplage.

L'étude comparative des couples extractant/analyte de comportement et propriétés physiques distincts a permis de dégager l'influence du rapport des viscosités μ_{org}/μ_{aq} et de la cinétique réactionnelle sur l'extraction en microsystème. Pour le système U/Aliquat® 336, la cinétique d'extraction rapide ainsi que les viscosités proches des deux phases sont des critères très favorables à l'obtention de bonnes performances d'extraction. On note que, pour ce système chimique, une simple augmentation de la longueur de la puce permet d'atteindre les mêmes performances qu'en batch. Néanmoins, l'augmentation de l'aire interfaciale spécifique en utilisant un système triphasique permet de réduire considérablement le temps de contact de la phase aqueuse nécessaire à l'obtention de l'équilibre (tableau 22). Par contre, pour le système Eu/DMDBTDMA, la cinétique plus lente, et les viscosités très différentes des deux phases ne sont pas favorables à l'obtention de bonnes performances d'extraction dans le microsystème étudié. Toutefois, le couplage en série de deux puces d'extraction liquide-liquide, jamais décrit dans la littérature à l'heure actuelle, permet d'obtenir un rendement d'extraction correct avec des temps de contact courts (tableau 22). Enfin, le système chimique Eu/HDEHP n'a pas donné de résultats probants à cause d'un manque de répétabilité des mesures de rendement effectuées.

	U/Aliquat® 336 (triphasique)	**Eu/DMDBTDMA (couplage)**	**Eu/HDEHP**
$\mathbf{R_{M,\ optimal}}$	(87,0 ± 0,5) %	(57,0 ± 0,6) %	manque de répétabilité
$\mathbf{t_{aq,\ optimal}}$	≈ 0,6 s	≈ 3,5 s	
$\mathbf{V_{total,\ optimal}}$	320 nL	2,48 µL	

Tableau 22 : Récapitulatif des caractéristiques de l'extraction liquide-liquide optimisée en microsystème pour les trois systèmes chimiques étudiés.

Que ce soit pour le système U/Aliquat® 336 ou pour le système Eu/DMDBTDMA, l'intérêt de la miniaturisation de l'extraction liquide-liquide est clairement visible en termes de temps de contact requis pour atteindre l'équilibre (< 5 s) et de volumes des microcanaux utilisés (< 5 µL) tout en conservant une bonne efficacité d'extraction.

IV-5. Conclusion

Trois couples analyte/extractant ont été sélectionnés pour leurs différences de mécanisme d'extraction et leur cinétique d'extraction rapide ou lente. Pour mettre en œuvre de façon optimisée l'extraction liquide-liquide en microsystème, une méthodologie a été développée schématisée figure 61.

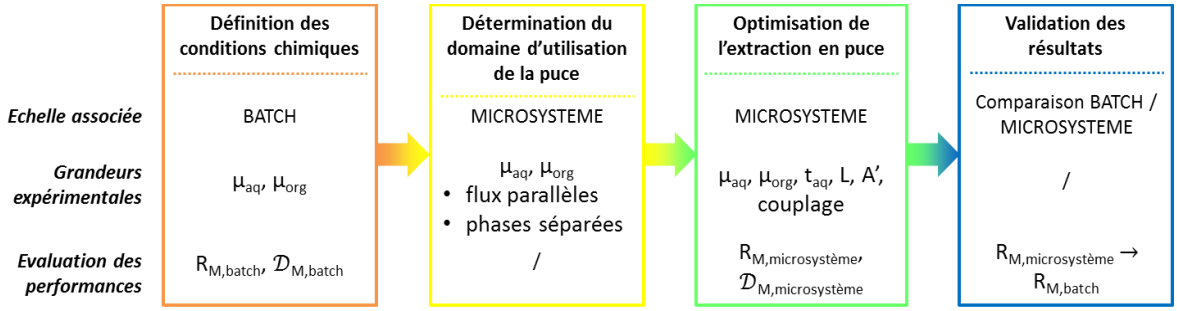


Figure 61 : Méthodologie développée pour l'étude de l'extraction liquide-liquide en microsystème.

La première étape de la méthodologie a consisté à optimiser les conditions physicochimiques, en batch à l'équilibre, des trois systèmes chimiques d'extraction avec la contrainte supplémentaire que les viscosités des phases doivent rester constantes pendant le transfert des analytes pour ne pas modifier les écoulements. Les compositions des phases aqueuse et organique retenues sont répertoriées dans le tableau 23. Cette étape fixe les caractéristiques physico-chimiques de chaque phase (masse volumique, viscosité, tension interfaciale).

Dans une seconde étape, les conditions de milieu étant fixées, l'optimisation de l'hydrodynamique a été réalisée dans le microsystème ICC-DY10 pour les trois systèmes chimiques optimisés dans le but d'obtenir des écoulements parallèles mais également une bonne séparation des phases en sortie du microsystème. Pour les couples de débits déterminés les écoulements ont été caractérisés grâce aux nombres adimensionnels et nous avons montré que la tension interfaciale domine les effets de viscosité, de gravité et d'inertie dans chaque cas.

Enfin, la dernière étape a consisté à optimiser l'extraction liquide-liquide en microsystème en tenant compte des domaines d'utilisation précédemment déterminés. Pour « appauvrir » la phase aqueuse, c'est le paramètre temps de contact t_{aq} que nous avons fait varier afin de l'allonger suffisamment pour que l'extraction ait le temps de se dérouler.

- Pour le système U/Aliquat® 336, la diminution des débits et l'augmentation de la longueur du microcanal ont permis d'augmenter les temps de contact entre les phases aqueuse et organique conduisant alors à l'équilibre d'extraction dès six secondes de

temps de contact de la phase aqueuse avec un rendement d'extraction d'environ 87 %. Pour ce même système chimique, l'utilisation d'un système triphasique a permis de doubler l'aire interfaciale spécifique A' et de diminuer la distance de diffusion de l'uranium conduisant alors à l'équilibre d'extraction avec une réduction du temps de contact de la phase aqueuse d'un facteur 10 ($t_{aq} \approx 0,6$ s).

	Extractant échangeur d'anions (formation de paires d'ions)	**Extractant solvatant neutre**	**Extractant acide échangeur cationique**
Phase organique	[Aliquat® 336] = 10^{-2} M dilué dans 1-décanol 1% (v/v) / *n*-dodécane μ_{org} = (1,481 ± 0,002) mPa.s	[DMDBTDMA] = 1 M dilué dans le *n*-dodécane μ_{org} = (18,11 ± 0,02) mPa.s	[HDEHP] = 10^{-2} M dilué dans le *n*-dodécane μ_{org} = (1,045 ± 0,006) mPa.s
Phase aqueuse	[HCl] = 5 M [U(VI)] = 10^{-5} M μ_{aq} = (1,269 ± 0,005) mPa.s	[HNO_3] = 4 M [Eu(III)] = 10^{-2} M μ_{aq} = (1,186 ± 0,001) mPa.s	[HNO_3] = 10^{-4} M [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M [Eu(III)] = 10^{-4} M pH = 2,5 μ_{aq} = (1,511 ± 0,001) mPa.s
$\frac{Q_{aq}}{Q_{org}} \rightarrow \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}}$	1,2	14	1,2
$Q_{aq\ min}$	0,1 mL.h^{-1}	0,5 mL.h^{-1}	0,5 mL.h^{-1}
$\mathcal{D}_{M,8cm}$	4,0 ± 0,1	5,9 ± 0,2	-
R_M (%)	87,0 ± 0,5	26,9 ± 0,9	-
t_{aq}	5,8 s	1,4 s	-
V_{total}	320 nL	320 nL	-

Tableau 23 : Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des systèmes chimiques étudiés, paramètres appliqués pour l'extraction liquide-liquide en microsystème et performances optimales dans le microsystème ICC-DY10.

- Pour le système Eu/DMDBTDMA, une démarche similaire a été mise en place avec l'étude de l'influence des débits et de la longueur du microcanal. Un rendement maximal de 30,2 % a alors été obtenu mais il a été montré que ce rendement est proche de celui obtenu en batch à l'équilibre en considérant le même rapport volumique V_{aq}/V_{org} en microsystème et en batch (V_{aq}/V_{org} = 14). Pour améliorer ces performances d'extraction, un couplage entre deux puces d'extraction liquide-liquide en série a été réalisé et a permis d'atteindre un rendement d'extraction de 57,0 % avec un temps de contact de la phase aqueuse égal à 3,5 s. Notons néanmoins que les

conditions hydrodynamiques sont différentes dans les deux puces couplées (ce qui ne permet donc pas d'obtenir deux étages d'extraction au sens strict) et sont également différentes des conditions hydrodynamiques obtenues pour une puce simple. Finalement, l'extraction liquide-liquide en microsystème à contre-courant a également été envisagée mais reste à étudier.

- Pour le système Eu/HDEHP, l'étude de l'influence des débits a montré une mauvaise répétabilité des mesures de rendement d'extraction. Une hypothèse plausible est d'attribuer ce manque de répétabilité à l'existence d'un phénomène d'adsorption de l'europium sur les parois du microsystème. Afin de pouvoir négliger ce phénomène, les concentrations d'europium et de HDEHP ont été augmentées mais alors, les expériences suivantes ont montré la formation d'un précipité en sortie du microsystème. Par manque de temps, ce système ne sera pas étudié plus en détail.

L'approche méthodique mise en place a permis de comparer les résultats pour les couples extractants/ analyte dans un même microsystème et de dégager l'influence du rapport des viscosités μ_{org}/μ_{aq} et de la cinétique réactionnelle sur l'extraction en microsystème. On en tire les enseignements suivants :

- Les compositions chimiques sont indissociables des conditions d'écoulement en microsystème : en effet, les conditions chimiques vont influer sur les caractéristiques physico-chimiques des deux phases qui, elles-mêmes, vont conditionner l'hydrodynamique.
- Pour obtenir des écoulements parallèles et centrer l'interface, il faut imposer $Q_{aq}/Q_{org} \rightarrow \mu_{org}/\mu_{aq}$, ce qui implique :
  - une parfaite symétrie des écoulements ($Q_{aq} \approx Q_{org}$) dans un canal symétrique pour les deux phases si μ_{org}/μ_{aq} proche de 1, comme l'ont montré les exemples de U/Aliquat® 336 et Eu/HDEHP,
  - une asymétrie des écoulements dans un canal symétrique si μ_{org}/μ_{aq} très différent de 1 avec l'exemple de Eu/DMDBTDMA. La phase la moins visqueuse (dans notre cas la phase aqueuse) doit être injectée à un débit très élevé dans le microcanal pour compenser l'écart de viscosités. Par conséquent, les temps de contact peuvent être trop courts pour que le transfert soit effectif.

On constate toute l'importance d'utiliser un microsystème adapté au système chimique. Pour le système Eu/DMDBTDMA, il faut modifier la géométrie du microsystème de façon à équilibrer les débits des deux phases. De plus, nous avons également montré que la longueur

du microcanal doit être adaptée à chaque système chimique. Il existe une longueur optimale qui permet à l'extraction d'avoir lieu en consommant le moins de liquide et de temps possible.

De façon à proposer une géométrie adaptée à l'écoulement parallèle avec une interface centrée d'un système chimique donné connaissant ses viscosités organique et aqueuse, nous avons décidé de déterminer l'expression des profils des vitesses des phases pour faire apparaître les paramètres géométriques du microsystème. De même, pour prévoir la longueur optimale pour un système d'extraction donné, connaissant son coefficient de distribution pour un rapport V_{org}/V_{aq} fixé, nous nous sommes intéressés aux profils des concentrations dans le microcanal.
Ces deux axes sont développés au chapitre V suivant qui traite d'une part, de la modélisation de l'hydrodynamique, et d'autre part, de celle du transfert de masse.

- Chapitre V -

Modélisation de la microextraction liquide-liquide : profils de vitesse et transfert de masse



Chapitre

V- Modélisation de la microextraction liquide-liquide : profils de vitesse et transfert de masse

Suite aux promesses de la microfluidique, le développement de microsystèmes est devenu un domaine très compétitif et les chercheurs n'ont généralement pas le luxe de bénéficier d'une grande quantité de temps et d'argent pour construire et tester des prototypes successifs afin d'optimiser les écoulements ou le transfert des espèces, ni les performances thermiques. Des techniques de prototypage rapide, telles que celles développées pour les labs-on-chip en PDMS par le groupe de Whitesides [318-320] ou pour les nouveaux polymères [321], existent et ont grandement aidé à réduire les coûts et temps de développement des microsystèmes pour une conception donnée. Intuition et expérience guident le concepteur dans le processus ardu des tests/erreurs jusqu'à ce qu'une conception satisfaisante soit déterminée.

Les mêmes gains de temps et d'argent pourraient être réalisés pour l'étape de conception en utilisant des méthodes de simulation et d'analyse des processus [322-325]. De cette façon, les chercheurs pourront déterminer rapidement comment les modifications de conception affecteront les performances des microsystèmes, ce qui réduira le nombre d'itérations de prototypage. Cela est encore plus important dans le cas de microsystèmes en verre pour lesquels la méthode de microfabrication est toujours longue et coûteuse. Dans les microsystèmes, il n'y a aucun dispositif standard. C'est pourquoi, il est d'autant plus important de développer des méthodes prédictives d'aide à la conception. Bien que le développement initial des dispositifs microfluidiques date de la fin des années 1980 [326], le travail sur les méthodes de conception est encore relativement immature pour ce domaine. Dans le passé, les concepteurs ont cherché à adapter les stratégies utilisées dans d'autres domaines [327]. Des études sur le sujet ont débuté il y a une dizaine d'années. Des méthodologies d'aide à la conception spécifique au domaine microscopique ont été considérées comme une nécessité, en raison de l'échec de l'application de méthodes utilisées pour l'échelle macroscopique [328]. En comparaison avec le monde macroscopique, les dimensions et les tolérances sur la précision ne sont pas les mêmes à l'échelle microscopique. En outre, les forces prédominantes sont la tension interfaciale et la viscosité en microfluidique alors qu'à l'échelle classique, il s'agit des forces de gravité et d'inertie [329].

La partie expérimentale de ce travail a permis de montrer que pour obtenir des écoulements parallèles et centrer l'interface, il faut imposer $Q_{aq}/Q_{org} \rightarrow \mu_{org}/\mu_{aq}$ et que pour optimiser l'extraction il faut obtenir des temps de contact t_{aq} suffisamment longs pour que le transfert de l'analyte de la phase aqueuse vers la phase organique ait lieu.

L'extraction de U(VI) par l'Aliquat® 336 est favorisée dans les microsystèmes à sections symétriques testés car μ_{org}/μ_{aq} étant proche de 1, des débits quasi équivalents peuvent être imposés pour les deux phases et des t_{aq} suffisamment longs peuvent être atteints.

A l'inverse, l'extraction de Eu par le DMDBTDMA est défavorisée dans ces systèmes car le rapport μ_{org}/μ_{aq} est très différent de 1 et la phase la moins visqueuse (dans ce cas la phase aqueuse) doit être injectée à un débit très élevé dans le microcanal pour compenser l'écart de viscosités. Par conséquent, les temps de contact sont trop courts pour que le transfert soit effectif.

Cela a permis de conclure sur l'importance d'utiliser un microsystème adapté au système chimique.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en place une modélisation capable de prévoir une géométrie plus adaptée pour un système chimique ayant un rapport des viscosités donné. Une conception adaptée doit permettre d'obtenir :

- des écoulements stationnaires, c'est-à-dire des écoulements parallèles et stables,
- des phases séparées en sortie de microsystème, c'est-à-dire une interface centrée,
- un transfert de masse maximal c'est-à-dire d'atteindre des temps de contacts t_{aq} suffisamment longs.

Pour un système biphasique de compositions organiques et aqueuses données, nous devons avoir un modèle capable de prévoir :

- les épaisseurs de microcanal pour les phases aqueuse et organique,
- la longueur du microcanal.

Il est important que le modèle soit suffisamment performant pour discriminer différentes conceptions de microsystèmes par rapport aux autres mais également suffisamment simple d'emploi pour que le concepteur puisse y introduire des données d'entrée disponibles tels que les débits des phases, leurs viscosités et les dimensions du microcanal.

Une première partie du chapitre portera donc sur la modélisation des écoulements et la seconde sur celle du transfert de masse.

V-1. Etude bibliographique sur la modélisation des écoulements et du transfert de masse

L'objectif de ce paragraphe bibliographique est de passer en revue les modélisations ayant été réalisées principalement pour des écoulements parallèles de phases immiscibles dans des microsystèmes.

V-1.a. Hydrodynamique et profils de vitesse

De nombreuses études de simulations ont été réalisées pour des flux contrôlés de façon électrocinétique [323, 330-332]. Yang *et al.* [333] ont étudié les effets de la variation des dimensions des piliers ainsi que de la profondeur et de l'angle d'entrée d'un fluide en appliquant une simulation CFD à neuf configurations choisies judicieusement pour isoler les effets des différents paramètres.
Récemment, les écoulements biphasiques segmentés en microsystème à jonction Y ont aussi été modélisés [334-337]. Par exemple, Cherlo *et al.* [338] ont utilisé le logiciel Fluent pour leur modélisation numérique des écoulements ou Kashid *et al.* [109] ont essayé de prévoir la typologie des écoulements en microsystèmes par une modélisation numérique (computational fluid dynamics, CFD).

Aota *et al.* [314] ont proposé un modèle analytique d'équilibre de pression interfaciale pour l'élucidation du mécanisme physique de la microcirculation à contre-courant de deux phases immiscibles dans un microcannal Y-Y modifié sélectivement hydrophile-hydrophobe. Le modèle faisait apparaître les paramètres viscosité, tension interfaciale et angle de contact. Znidarsic-Plazl et Plazl [339] ont réalisé la simulation numérique de l'écoulement de deux fluides immiscibles dans un microsystème à jonction Y avec la position de l'interface centrée avant de réaliser la modélisation d'une réaction d'estérification. D'autres auteurs [340] ont utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics® pour la modélisation numérique de l'écoulement d'une phase gazeuse parallèlement à une phase aqueuse dans un microsystème en T avant d'étudier la diffusion de l'oxygène de la phase gaz vers la phase liquide.
Malengier *et al.* [316, 336] ont modélisé l'hydrodynamique à co-courant et contre-courant de flux parallèles dans un microcanal à section rectangulaire. Des solutions analytiques des profils de vitesses aqueux et organiques sont présentées faisant intervenir les débits des

fluides, leurs viscosités et les paramètres géométriques que sont la position de l'interface et la largeur H du microcanal. Une résolution numérique, préalable à la modélisation du transfert de masse est aussi proposée. Kumar *et al.* [341] ont utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics® pour la modélisation des écoulements dans un micro-mélangeur à jonction Y et de cette façon, ils ont optimisé la position des empiècements destinés à favoriser le mélange. Grâce à la modélisation, Stiles *et al.* [169] ont montré qu'il était possible de contrôler la position de l'interface entre deux fluides immiscibles à la sortie d'un microcanal en ajustant les débits volumiques relatifs des flux d'entrées en fonction des viscosités.

Toutes ces études, fondées sur la modélisation, font intervenir l'équation de Navier-Stokes pour décrire l'hydrodynamique des écoulements en microsystème. La résolution de cette équation nécessite de poser certaines hypothèses [205, 206, 336, 342-345] :

1. les liquides sont newtoniens, visqueux et incompressibles,

2. il n'y a pas d'effet du transfert de masse ou de la réaction chimique sur la forme ou le volume des écoulements ni sur la position de l'interface,

3. les écoulements sont laminaires (nombres de Reynolds faibles),

4. les écoulements sont stationnaires,

5. le nombre de Bond est faible (<< 1) et les forces visqueuses prédominantes,

6. l'interface est plane.

Lorsque ces hypothèses sont validées, il est possible de résoudre l'équation de Navier-Stokes de deux manières différentes : par une méthode analytique à l'aide d'un tableur comme EXCEL pour les cas simples (géométrie, 2D) [205, 316] et par une méthode numérique à l'aide d'un solveur comme COMSOL Multiphysics®, MATLAB, FEMLAB, Fluent ou CFD-ACE+ généralement utilisée pour les cas plus complexes (géométrie, 3D) [323, 330]. Ces deux méthodes sont détaillées dans cette partie en se limitant aux écoulements biphasiques parallèles en microsystème.

V-1.a.(i). Méthode analytique

La résolution des équations différentielles ordinaires linéaires peut être réalisée de façon analytique. Une solution exacte est alors obtenue.

Lorsque les hypothèses détaillées ci-dessus sont validées pour un système donné, l'équation de Navier-Stokes se simplifie et l'équilibre des forces est alors le suivant :

$$\nabla.(\rho_i vv + P_i I + \tau_i) = 0 \quad (15)$$

avec P_i la pression dynamique de la phase i (en Pa), I le tenseur identité et τ_i le tenseur de viscosité (en Pa)

L'hypothèse d'incompressibilité des écoulements permet de considérer que la vitesse d'écoulement v(x,y,z) ne dépend pas de x (comme représenté figure 62) et les conditions sur les vitesses sont les suivantes :

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \; v_y = 0 \; v_z = 0 \quad (16)$$

Dans le cas de fluides incompressibles, l'équation de continuité s'écrit :

$$\nabla . v = 0 \quad (17)$$

En incorporant les équations (16) et (17), l'équation de Navier-Stokes (15) peut être simplifiée (en régime stationnaire) pour donner l'équation de Poisson classique [336]:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right)$$

A l'interface, la vitesse est supposée continue :

$$v_x)_{y \to h^-} = v_x)_{y \to h^+}$$

avec h la coordonnée à l'interface.

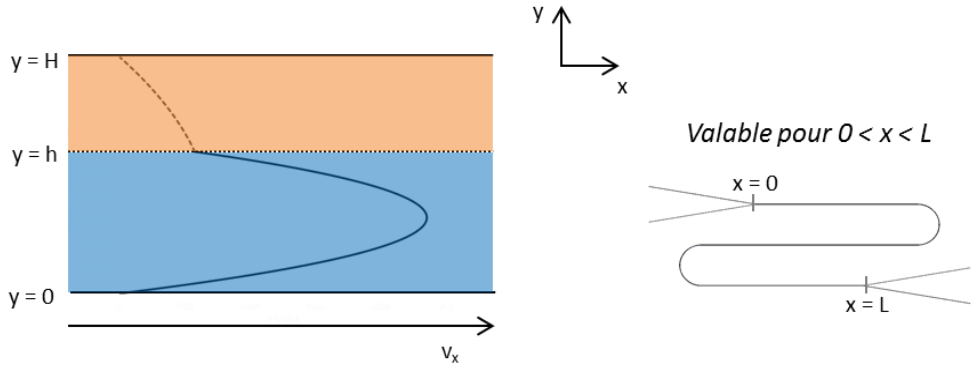


Figure 62 : Représentation schématique des écoulements laminaires montrant différentes variables : h la position de l'interface dans le microcanal, H la largeur totale du microcanal avec 0 ≤ y ≤ H et 0 ≤ x ≤ L.

L'interface d'un système biphasique est mobile mais la quantité de mouvement est égale de part et d'autre de l'interface [107] :

$$\mu_{aq} \frac{\partial v_x}{\partial y})_{y \to h^-} = \mu_{org} \frac{\partial v_x}{\partial y})_{y \to h^+}$$

$$\mu_{aq} \frac{\partial v_x}{\partial z})_{y \to h^-} = \mu_{org} \frac{\partial v_x}{\partial z})_{y \to h^+}$$

Malengier *et al.* [205] suggèrent une première résolution analytique en supposant que les parois parallèles au plan x0z sont deux plans infinis. Dans ces conditions, les équations qui gouvernent les flux s'écrivent :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu_{aq}\left(\frac{\partial^2 v_{x,aq}}{\partial y^2}\right) \text{ pour } 0 < y < h$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu_{org}\left(\frac{\partial^2 v_{x,org}}{\partial y^2}\right) \text{ pour } h < y < H$$

En mécanique des fluides macroscopiques, on peut imposer la nullité de la vitesse aux parois pour un fluide visqueux mais cela n'est pas automatique en microfluidique [84]. En effet, des expériences ont mis en évidence des phénomènes de glissement au niveau des parois notamment si celles-ci sont lisses (par exemple le mica rendu non mouillant). De Gennes [346] a proposé l'explication suivante : la présence d'une mince couche gazeuse entre le liquide et la paroi solide empêche le liquide « d'accrocher » à la paroi. Cette couche aurait le même effet sur le liquide que la couche intermédiaire créée par le patineur lors du passage de la lame du patin sur la glace de sorte qu'à l'image du patineur, le fluide glisse sur la paroi. Néanmoins, dans le cas de parois hydrophiles comme le verre, ce phénomène est largement négligeable [84, 206], on utilisera donc les conditions de non-glissement aux parois pour la résolution des équations.

Ainsi, les conditions de non-glissement sur les parois et de continuité des vitesses à l'interface conduisent à :

$$v_{x,aq} = 0 \text{ pour } y = 0$$

$$v_{x,aq} = v_{x,org} \text{ pour } y = h$$

$$v_{x,org} = 0 \text{ pour } y = H$$

$$\mu_{aq}\frac{\partial v_{x,aq}}{\partial y})_{y\to h^-} = \mu_{org}\frac{\partial v_{x,org}}{\partial y})_{y\to h^+} \text{ pour } y = h$$

Les vitesses sont alors données par les équations suivantes :

$$v_{x,aq}(y) = -\frac{y(h^2(\mu_{org}-\mu_{aq})-yH\mu_{aq}+H^2\mu_{aq}-yH(\mu_{org}-\mu_{aq}))}{2(h(\mu_{org}-\mu_{aq})+H\mu_{aq})\mu_{aq}}\nabla P \text{ pour } 0 < y < h \quad (18)$$

$$v_{x,org}(y) = -\frac{(H-y)(Hh(\mu_{org}-\mu_{aq})+yH\mu_{aq}-h^2(\mu_{org}-\mu_{aq})+yH(\mu_{org}-\mu_{aq}))}{2(h(\mu_{org}-\mu_{aq})+H\mu_{aq})\mu_{org}}\nabla P \text{ pour } h < y < H \quad (19)$$

Les profils de vitesse ont une forme parabolique donc les écoulements répondent à la loi de Poiseuille-Hagen et sont soumis à la même pression dans le microcanal. Les vitesses sont continues à l'interface contrairement à leurs dérivées. Les équations (18) et (19) sont utilisées pour déterminer les profils de vitesses des phases aqueuse et organique en faisant intervenir les viscosités des fluides, les paramètres géométriques du microcanal et les débits par l'intermédiaire de ∇P et de h.

La méthode analytique est limitée parce qu'elle ne considère qu'une seule phase indépendamment de l'autre pour le calcul, et ne prend en compte que les frottements aux parois parallèles au plan x0z. Pourtant, elle présente l'avantage de n'avoir que des paramètres d'entrée évalués expérimentalement ou imposés par le concepteur de microsystème. Les solutions analytiques fournies par ce modèle simplifié, peuvent, dans certains cas, être comparées aux solutions numériques qui peuvent ainsi être validées.

V-1.a.(iii). Méthode numérique

Pour les géométries complexes ou pour une modélisation en trois dimensions, la méthode analytique de résolution d'équations peut s'avérer impossible à utiliser. Dans ce cas, l'unique possibilité est de calculer une fonction approchée au moyen de méthodes numériques. L'idée est de rechercher les valeurs de fonctions inconnues en un grand nombre de points, il s'agit de la discrétisation. Ainsi, au lieu de résoudre un problème différentiel (ou problème continu), un système algébrique discret est résolu. Alors qu'une solution analytique est exacte, une solution numérique constitue une solution approchée liée à la discrétisation.

Les techniques numériques peuvent être classées en différentes catégories selon la méthode employée pour la discrétisation des équations [330, 347] :

Différences finies [107, 176, 348]

Cette technique consiste à remplacer les dérivées partielles par des séries de Taylor tronquées basées sur les valeurs des nœuds voisins. On obtient une équation algébrique simple pour chaque nœud du système et ces équations sont assemblées et résolues avec des solveurs directs itératifs. Cette méthode est facile à mettre en œuvre mais elle n'est adaptée qu'aux géométries simples (capillaires ou sections de canaux).

Volumes finis [177, 205, 206, 344]

Avec la technique des volumes finis, le domaine d'étude est divisé en une série de volumes contrôlés (en 2D, triangles, rectangles… et en 3D, tétraèdres, hexaèdres…) correspondant chacun à un point de la grille (nœud) pour lequel l'équation différentielle est intégrée. On obtient alors une équation algébrique simple en chaque nœud du système (et donc en chaque volume défini). Cette méthode est adaptée aux polyèdres complexes.

Eléments finis [349]

Cette technique est similaire à celles des volumes finis sauf qu'ici, les équations sont pondérées avant d'être intégrées sur l'ensemble du domaine. Cette méthode est également adaptée aux géométries complexes.
Le choix de la technique numérique va conditionner le choix du logiciel de simulation. Par exemple, le logiciel utilisé dans la suite de cette étude est COMSOL Multiphysics® est basé sur la méthode des éléments finis.
Néanmoins, comme dans le cas de la résolution analytique, les équations simplifiées de Navier-Stokes sont utilisées, quelle que soit la technique numérique choisie :

$$\nabla.(\rho_i vv + p_i I + \tau_i) = 0 \quad (15)$$
$$\nabla.v = 0 \quad (17)$$

L'intérêt d'un modèle numérique réside dans l'étendue de son domaine de validité, la possibilité de prendre en compte les écoulements des deux phases simultanément, de coupler les phénomènes. L'inconvénient principal est la nécessité de réaliser une description fine de la géométrie et des paramètres.

V-1.b. Transfert de masse

Il existe plusieurs articles portant sur la simulation du transfert de masse en écoulement en gouttes [175, 338, 345, 350].
D'autres portent sur le transfert aux interfaces solide/liquide. Dans l'article de Gervais et Jensen [349], le principal objectif est l'analyse des différents régimes de diffusion et de convection laminaire combinés avec des réactions bimoléculaires de surface dans un microcanal. Le problème de convection/diffusion/réaction est résolu de façon numérique en utilisant le logiciel FEMLAB (COMSOL AB, Stockholm, Suède) par la méthode des éléments finis. Une solution analytique a été proposée, lorsque c'était possible, faisant intervenir le temps, les taux de réaction, les concentrations en surface et dans le liquide, etc. La comparaison des résultats analytiques et numériques a permis de valider chacun des modèles. Il s'agit d'une étude purement théorique.

D'autres études portant cette fois sur le transfert d'une espèce entre deux fluides immiscibles en écoulement parallèles sont apparues dans la littérature depuis 2001. L'analyse théorique de la performance de ces systèmes repose généralement sur une approche de la dynamique des fluides (CFD) incorporant ou non l'effet de réactions. Ces simulations fournissent des

estimations réalistes des performances qui exploitent les caractéristiques intrinsèques des phases et les propriétés géométriques du microcanal.

Il faut distinguer les études portant sur le transfert de masse par diffusion simple, des études ayant modélisé des transferts avec transport et réaction chimique couplés. Kamholz et Yager [351] ont présenté une analyse numérique de la diffusion d'un analyte en fonction de la pression appliquée en entrée d'un microsystème. Cherlo *et al.* [119] ont comparé les résulats analytiques obtenus dans le plan du microcanal avec les résultats numériques obtenus de manière plus rigoureuse par simulation avec les logiciels Fluent ou MATLAB en utilisant un régime de diffusion pure comme moteur du transfert. Leurs résultats ont montré que les modèles simplifiés permettent d'obtenir une bonne estimation de la performance des réacteurs réels. Ils peuvent donc être utilisés pour déterminer efficacement les différentes conceptions de microsystèmes en première approche alors que les simulations numériques pourraient servir uniquement pour la sélection ultime de la meilleure géométrie.

Une approche particulière de la modélisation du transfert est proposée par Berthier *et al.* [137] faisant apparaître les paramètres géométriques du microsystème à piliers utilisé, les pressions appliquées en entrée de canal ainsi que les viscosités des phases. Une partie de leur modélisation a été réalisée numériquement en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics® [352]. La même approche a été retenue par d'autres auteurs pour déterminer des profils de concentration [353, 354].

Mata *et al.* [355] s'intéressent au transfert de cellule en suspension dans une phase aqueuse vers une phase organique composée de diméthylsulfoxyde (DMSO). Les résultats fournis par le modèle de transfert dans un microcanal à section rectangulaire sont comparés aux résultats expérimentaux.

Malengier *et al.* [205] comparent un modèle analytique simple à un modèle numérique pour la modélisation des écoulements et du transfert de masse faisant intervenir les paramètres physiques des phases aqueuse et organique, les débits imposés ainsi que les paramètres géométriques du microsystème à section rectangulaire. Cette fois, les développements théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs sur l'exemple du transfert de phase de la vaniline [106]. Les mêmes modélisations ont été utilisées par Vir *et al.* [356] pour comparer les performances d'extraction en écoulements parallèles annulaires ou stratifiés.

Le transfert d'un soluté d'une phase vers une autre dépend à la fois du transport du soluté (diffusion, convection…) et de la cinétique de la réaction chimique. Lorsque la cinétique de réaction est très rapide devant le transport du soluté alors le régime d'extraction est diffusionnel. Dans le cas contraire, le régime d'extraction est chimique. En revanche, lorsque les processus de transport et de cinétique de réaction sont comparables alors le régime est mixte. C'est pourquoi la bibliographie fait apparaître la modélisation du couplage par diffusion pure ou par diffusion couplée à la réaction chimique.

Transfert de masse par diffusion seule

Considérons la réaction modèle suivante avec un soluté A diffusant de la phase aqueuse vers la phase organique, les deux phases s'écoulant parallèlement comme le montre la figure 63.

$$A_{aq} \rightarrow A_{org}$$

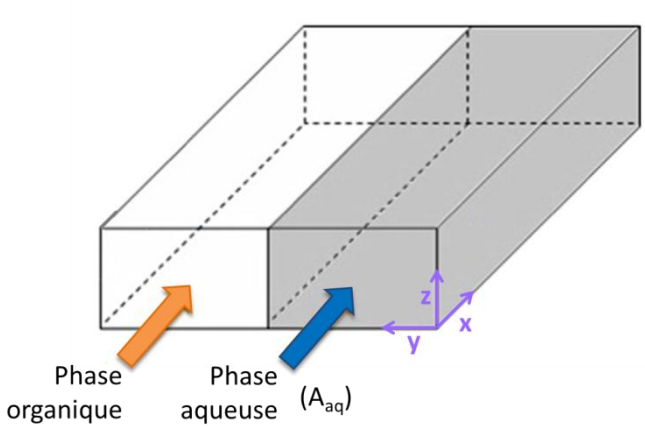


Figure 63 : Schéma écoulement biphasique en microcanal d'une phase aqueuse chargée en soluté A [176]

Dans ce cas, les profils de concentration sont modélisés à partir des équations suivantes faisant intervenir les coefficients de diffusion de l'espèce considérée dans chaque phase D_{aq} et D_{org} [176, 182] :

$$\begin{cases} v_{aq}(y,z)\frac{\partial [A]_{aq}}{\partial x} = D_{aq}\left(\frac{\partial^2 [A]_{aq}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [A]_{aq}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [A]_{aq}}{\partial z^2}\right) \\ v_{org}(y,z)\frac{\partial [A]_{org}}{\partial x} = D_{org}\left(\frac{\partial^2 [A]_{org}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 [A]_{org}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 [A]_{org}}{\partial z^2}\right) \end{cases}$$

avec la condition limite à l'interface suivante :

$$D_{aq}\frac{\partial [A]_{aq}}{\partial y}\Big|_{int} = D_{org}\frac{\partial [A]_{org}}{\partial y}\Big|_{int}$$

Néanmoins, ce modèle ne fait pas intervenir de réaction chimique proprement dite, seule la diffusion du soluté A de la phase aqueuse vers la phase organique intervient.

Pour modéliser l'extraction liquide-liquide telle que réalisée dans nos systèmes chimiques d'étude (U/Aliquat® 336, Eu/DMDBTDMA, Eu/HDEHP), il est nécessaire d'introduire la notion de réaction chimique.

Transfert de masse par diffusion et réaction

Les équations utilisées pour la modélisation des profils de concentration en régime mixte sont décrites dans différentes publications [100, 177, 344] et sont résumées ci-dessous.

Pour un liquide immobile, la loi de Fick décrit le flux de soluté en un point quelconque du liquide par diffusion :

$$N = -D.\nabla C$$

En revanche, lorsque le liquide est en mouvement, il faut ajouter un terme de convection à cette équation, soit :

$$N = -D.\nabla C + vC$$

Considérons la réaction modèle suivante avec A le soluté à extraire et E le soluté sous sa forme extraite :

$$A + B \rightleftharpoons E + F$$

La vitesse de réaction s'exprime alors de la manière suivante dans le cas simple d'une réaction de premier ordre :

$$\frac{\partial[E]}{\partial t} = k_1[A][B] - k_{-1}[E][F] \qquad (20)$$

avec k_1 et k_{-1} désignant respectivement les constantes cinétiques aller et retour de la réaction.

Or, la constante d'équilibre de la réaction s'écrit de la manière suivante :

$$K_{ex} = \frac{[E][F]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Or,

$$\mathcal{D} = \frac{[E]}{[A]}$$

Ainsi, on obtient

$$\mathcal{D} = \frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[B]}{[F]}$$

L'équation (20) devient alors :

$$\frac{\partial[E]}{\partial t} = k_1\left([A][B] - \frac{1}{\mathcal{D}}[E][B]\right)$$

Or, si l'extractant B est en très large excès par rapport au soluté à extraire A, on peut considérer sa concentration constante au cours de l'extraction. Dès lors, on peut poser une constante cinétique apparente $k_1' = k_1[B]$ et la loi de vitesse devient :

$$\frac{\partial[E]}{\partial t} = k_1'\left([A] - \frac{1}{\mathcal{D}}[E]\right)$$

La modélisation des profils de concentration avec ce type d'équation nécessite de connaître la constante cinétique apparente de réaction k_1' et le coefficient de distribution $\mathcal{D}$.

V-1.c. Conclusion : Approche choisie pour nos objectifs

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de cette étude bibliographique. De nombreuses études de modélisation ont été réalisées de façon purement théorique, rares sont celles qui ont confronté les résultats théoriques aux résultats expérimentaux.

Le plus souvent des résultats analytiques et numériques sont comparés pour certaines valeurs d'entrée afin de valider les modèles. C'est pourquoi la modélisation de l'hydrodynamique sera réalisée à la fois de façon analytique et numérique. Les intérêts de cette double modélisation sont multiples :

- la méthode analytique simple permettra de modéliser la position de l'interface dans le microcanal en fonction des débits appliqués et devra donner une bonne estimation de la performance des réacteurs réels pour orienter la conception des microsystèmes,
- la méthode numérique, plus lourde, doit donner une meilleure représentation de la réalité grâce à la modélisation en trois dimensions et est indispensable à la modélisation du transfert de masse si l'on veut coupler le transport diffusionnel et la réaction chimique (comme c'est le cas ici). Cela nécessite de connaître le coefficient de distribution $\mathcal{D}$ ou le rendement d'extraction et la constante cinétique apparente de réaction k_1'. Les coefficients de distribution et les rendements d'extraction ont été déterminés de manière expérimentale (chapitre IV) mais ce n'est pas le cas des constantes cinétiques de réaction. Il sera donc nécessaire de les estimer pour pouvoir modéliser le transfert de masse de la manière la plus réaliste possible.

Du point de vue méthodologique, bien que les études de l'hydrodynamique et du transfert de masse soient décrites dans des parties distinctes, la modélisation du transfert de masse inclut celle de l'hydrodynamique. Par conséquent, la première étape consiste à modéliser

l'hydrodynamique et, la seconde étape, à utiliser les résultats d'hydrodynamique obtenus pour effectuer la modélisation du transfert de masse par couplage entre les deux processus.

La modélisation de l'hydrodynamique sera réalisée pour les trois systèmes chimiques pour lesquels nous disposons de suffisamment de données, par contre, la modélisation du transfert chimique sera consacrée au système chimique U/Aliquat® 336, pour lequel l'interface est précisément centrée dans les microsystèmes de différentes longueurs.

Il faut également noter que pour toute la partie concernant la modélisation, à la fois de l'hydrodynamique et du transfert de masse, on considère une section rectangulaire du microcanal bien que dans la réalité cette section soit partiellement arrondie comme le montre la figure 64. L'incertitude sur les temps de contact provenant de cette approximation est inférieure à 10 % selon Ban *et al.* [170].

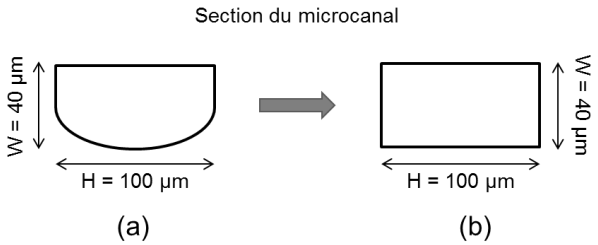


Figure 64 : (a) Section (plan y0z) du microsystème ICC-DY10 et (b) Section rectangulaire utilisée pour simplifier la modélisation.

V-2. Modélisation de l'hydrodynamique

Comme nous l'avons vu précédemment, la simplification de l'équation de Navier-Stokes passe par la validation d'un certain nombre d'hypothèses.

V-2.a. Validation des hypothèses pour la simplification de l'équation de Navier-Stokes

Ces hypothèses sont rappelées ici :

1. les deux liquides sont newtoniens, visqueux et incompressibles,

2. il n'y a pas d'effet du transfert de masse ou de la réaction chimique sur la forme ou le volume des écoulements ni sur la position de l'interface,

3. les écoulements sont laminaires (nombres de Reynolds faibles),

4. les écoulements sont stationnaires,

5. le nombre de Bond est faible (<< 1) et les forces visqueuses prédominantes,

6. l'interface est plane.

Les hypothèses 1. et 2. sont généralement admises alors que les hypothèses 3. à 6. ont été vérifiées pour les paramètres expérimentaux appliqués :

Tout d'abord, les valeurs précédemment calculées des nombres de Reynolds sont inférieures à 10 pour les trois systèmes chimiques (chapitre IV-3), ce qui prouve la laminarité des écoulements.

Ensuite, l'hypothèse d'un état stationnaire des écoulements n'est validée que si la longueur d'entrée dans le microcanal est faible au regard de la longueur totale du microcanal. La longueur d'entrée L_e, correspondant à la distance nécessaire à l'établissement du régime laminaire stationnaire, est calculée selon la relation (21) [205] :

$$L_e = 0{,}06\ Re\ D_H \qquad (21)$$

La longueur d'entrée dépend des propriétés des fluides, de la géométrie de la puce et varie en fonction des débits appliqués. Ainsi, L_e a été calculée pour les différents systèmes chimiques avec les débits appartenant aux domaines d'utilisation (chapitre IV-3). Les valeurs obtenues sont présentées dans les tableaux 24, 25 et 26 respectivement pour les systèmes chimiques U/Aliquat® 336, Eu/ DMDBTDMA et Eu/HDEHP.

Q_{aq} ($mL.h^{-1}$)	Q_{org} ($mL.h^{-1}$)	Le_{aq} (µm)	Le_{org} (µm)	Courbure de l'interface (nm)
0,10	0,08	2,3	1,1	0,55
0,20	0,16	4,6	2,2	0,55
0,30	0,25	7,1	3,4	1,7
0,40	0,35	10,4	4,4	5,0
0,50	0,44	12,0	5,8	2,0
0,60	0,52	14,3	7,0	1,7
0,80	0,65	18,8	8,8	5,5
1,00	0,85	22,7	12,0	-2,9

Tableau 24 : Calculs des longueurs d'entrées et de la déformation de l'interface dans le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane.

Q_{aq} ($mL.h^{-1}$)	Q_{org} ($mL.h^{-1}$)	Le_{aq} (µm)	Le_{org} (µm)	Courbure de l'interface (nm)
0,50	0,030	10,8	0,048	-17
0,60	0,035	13,2	0,054	5,1
0,70	0,075	17,3	0,100	-39
0,80	0,080	19,5	0,109	-21
0,90	0,060	20,2	0,090	6,4
1,00	0,090	21,1	0,099	-24
1,10	0,070	24,1	0,109	2,4
1,20	0,100	27,7	0,145	-11
1,30	0,115	31,2	0,159	-56
1,40	0,125	32,6	0,180	-39

Tableau 25 : Calculs des longueurs d'entrées et de la déformation de l'interface dans le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane.

Q_{aq} ($mL.h^{-1}$)	Q_{org} ($mL.h^{-1}$)	Le_{aq} (µm)	Le_{org} (µm)	Courbure de l'interface (nm)
0,50	0,42	11,2	6,8	-27
0,60	0,50	13,9	7,7	-24
0,70	0,60	16,0	9,4	-35
0,80	0,68	21,7	8,8	-7,0
0,90	0,75	22,5	10,6	-19
1,00	0,80	24,1	11,7	-26

Tableau 26 : Calculs des longueurs d'entrées et de la déformation de l'interface dans le domaine d'utilisation du microsystème ICC-DY10 pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M / [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane / pH = 2,5

Ainsi, pour tous les systèmes chimiques étudiés, la longueur d'entrée est, au maximum, inférieure à 0,05 % de la longueur totale du microcanal (L = 8 cm) quels que soient les débits et la phase considérée. Dès lors, l'hypothèse d'un écoulement stationnaire est raisonnable et est validée pour le calcul des profils de vitesse.

De plus, les valeurs précédemment calculées des nombres adimensionnels et notamment du nombre de Bond sont largement inférieures à 1 pour les deux systèmes chimiques (chapitre IV-3), ce qui montre que les forces interfaciales et de viscosités dominent.

Pour confirmer l'hypothèse d'une interface plane, la stabilité de l'interface est étudiée. Celle-ci dépend de la différence de pression exercée sur les deux phases et donc des propriétés des liquides ainsi que de l'état de surface du microcanal [357]. En effet, si un des liquides a une très grande affinité pour la surface, il va avoir tendance à s'étaler sur les parois du microcanal malgré l'équilibre des forces.

Ainsi, pour vérifier l'hypothèse d'une interface plane, il est nécessaire de déterminer la courbure de l'interface. Cette courbure est estimée en calculant la différence de pression entre les deux liquides en fonction des forces de friction et de la tension interfaciale. En effet, une interface soumise à une différence de pression entre les deux liquides prend une courbure déterminée par la loi de Laplace [116, 206]. La courbure interfaciale dans la direction y (dans le plan y0z de la section du microcanal) est définie selon la relation (22) :

$$y = r\left[1 - \cos\left(\frac{2\theta_{max} - \pi}{2}\right)\right] \quad (22)$$

avec $r = h \,/\, \left[2\sin\left(\frac{2\theta_{max} - \pi}{2}\right)\right]$ le rayon de courbure.

Les résultats sont présentés dans les tableaux 24 à 26. Pour le système U/Aliquat® 336, la courbure de l'interface varie de -2,9 nm à 5,5 nm pour des débits de phase aqueuse variant de 0,1 $mL.h^{-1}$ à 1,0 $mL.h^{-1}$. Ainsi, la courbure maximale de l'interface ne dépasse pas 0,006 % de la largeur totale du microcanal (H = 100 µm). Pour le système Eu/DMDBTDMA, la courbure de l'interface est supérieure à celle obtenue pour le système U/Aliquat® 336 probablement à cause de la différence de viscosités plus importante pour ce système chimique. La déformation de l'interface varie de -56 nm à 6,4 nm pour des débits de phase aqueuse variant de 0,5 $mL.h^{-1}$ à 1,4 $mL.h^{-1}$. Cette déformation représente donc moins de 0,06 % de la largeur totale du microcanal. Pour le système Eu/HDEHP, la déformation de l'interface varie de -7,0 nm à 35 nm pour des débits de phase aqueuse variant de 0,5 $mL.h^{-1}$ à 1,0 $mL.h^{-1}$. Cette déformation représente donc moins de 0,04 % de la largeur totale du microcanal. Pour les trois systèmes chimiques, y < 0,1 % de H ce qui valide raisonnablement l'hypothèse d'une interface plane.

En résumé, toutes les hypothèses nécessaires à la résolution de l'équation de Navier-Stokes sont valables pour les systèmes chimiques étudiés et les conditions expérimentales utilisées. Les profils de vitesse peuvent donc être modélisés de manière analytique et numérique par résolution de l'équation simplifiée de Navier-Stokes.

V-2.b. Profils de vitesse

Les hypothèses étant validées, elles vont permettre de simplifier l'équation de Navier-Stokes pour une résolution analytique puis numérique.

V-2.b.(i). Résolution analytique

Système U/Aliquat® 336

Les profils de vitesse des deux phases ont été calculés de manière analytique à partir des équations (18) et (19) pour le système U/Aliquat® 336 et sont présentés figure 65.

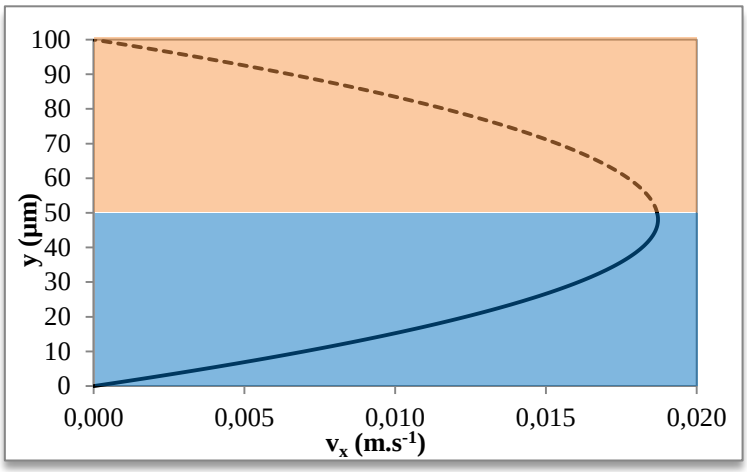


Figure 65 : Profils de vitesse déterminés par calculs analytiques dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M avec Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} (trait plein) et de la phase organique [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v) dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1} (traits pointillés) pour ∇P < 0 et h = 50 µm.

Cette modélisation montre que les profils de vitesse, paraboliques, des deux phases sont très similaires. On obtient des valeurs des vitesses maximales égales pour les deux phases avec $v_{aq,max} = v_{org,max}$ = 1,9 cm.s^{-1} pour y = h = 50 µm (interface parfaitement centrée dans le microcanal).

Système Eu/DMDBTDMA

Les profils analytiques de vitesse des deux phases du système Eu/DMDBTDMA sont présentés figure 66. Les profils de vitesse, paraboliques, des deux phases sont très différents. On obtient des valeurs des vitesses maximales suivantes pour les deux phases : $v_{aq,max}$ = 5,7 cm.s^{-1} pour y = 30 µm et $v_{org,max}$ = 1,7 cm.s^{-1} pour y = h = 56 µm. La vitesse maximale de la phase aqueuse ne se situe pas au niveau de l'interface contrairement à la vitesse maximale de la phase organique. Ces deux caractéristiques du système chimique Eu/DMDBTDMA expliquent en partie que les conditions hydrodynamiques soient peu favorables au transfert de masse dans le cas de l'utilisation du microsystème ICC-DY10 (voir IV-4.e). Un microsystème permettant de diminuer l'écart entre les vitesses maximales des deux phases serait plus adapté au transfert de masse.

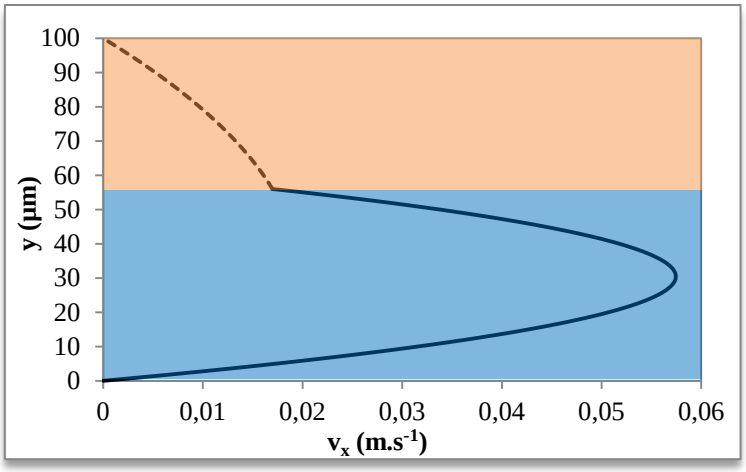


Figure 66 : Profils de vitesse déterminés par calculs analytiques dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} (trait plein) et de la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} (traits pointillés) pour ∇P < 0 et h = 56 µm.

Système Eu/HDEHP

Les profils de vitesse des deux phases calculés de manière analytique pour le système Eu/HDEHP sont présentés figure 67. Les profils de vitesse, paraboliques, des deux phases sont assez similaires. Les valeurs des vitesses maximales obtenues pour les deux phases sont : $v_{aq,max}$ = 10,1 cm.s^{-1} pour y = 51 µm et $v_{org,max}$ = 9,5 cm.s^{-1} pour y = h = 58 µm. On retrouve une plus grande asymétrie des profils que dans le cas du système U/Aliquat® 336 car il y a une plus grande différence entre les valeurs des viscosités des phases.

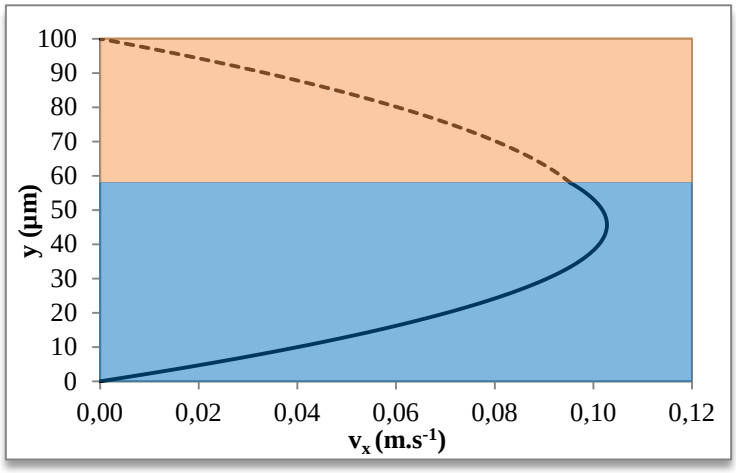


Figure 67 : Profils de vitesse déterminés par calculs analytiques dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5, avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} (trait plein) et de la phase organique [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1} (traits pointillés) pour ∇P < 0 et h = 58 µm.

V-2.b.(ii). Résolution numérique

Pour confirmer les résultats analytiques et de façon à pouvoir coupler hydrodynamique et transfert de masse, une modélisation numérique des profils de vitesse a également été réalisée grâce à l'utilisation du logiciel COMSOL Multiphysics®. Les fonctionnalités multiphysiques

de ce logiciel facilitent la résolution couplée et simultanée de différentes équations. Cela permet donc la résolution de l'équation de Navier-Stokes pour des systèmes biphasiques dans des géométries à façon dans un plan du microcanal (x0y par exemple) ou en trois dimensions. Les calculs faisant appel au logiciel COMSOL Multiphysics® ont été réalisés au Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface (LGPPTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris avec l'aide du Professeur Siméon Cavadias.

La mise en œuvre de la simulation numérique impose de suivre un certain nombre d'étapes détaillées ci-dessous :

1. Création de la configuration géométrique en 2D ou en 3D
2. Création et dimensionnement du maillage
3. Définition des propriétés physico-chimiques des matériaux
4. Sélection des modèles physiques
5. Définition des conditions de calcul et des conditions limites
6. Choix du solveur et réglages des paramètres de résolution (notamment de convergence)
7. Calcul
8. Traitement des résultats
    a. Interaction avec le solveur,
    b. Analyse des résultats : il s'agit de la partie la plus importante. Il faut vérifier la cohérence physique des résultats obtenus (profils de vitesse et/ou grandeurs globales de transfert) en les comparant dans la mesure du possible avec des résultats expérimentaux,
    c. Exploitations des résultats : nous disposons à l'issue de la simulation des profils de vitesse, de concentration, etc.

<u>Spécifications de la modélisation</u>

Tous les calculs d'hydrodynamique sont réalisés en régime stationnaire en utilisant le solveur à système linéaire direct (PARDISO) inclus dans COMSOL Multiphysics®. L'équation de Navier-Stokes est résolue en appliquant les conditions limites décrites dans le tableau 27.

COMSOL Multiphysics® est un solveur basé sur les éléments finis qui contient les composantes nécessaires à la modélisation de diverses applications d'ingénierie. Il fonctionne en divisant une géométrie complexe en une série de cellules ou éléments de maillage pour lesquels les approximations numériques sont appliquées. Les approximations réalisées sont

celles qui donnent la meilleure représentation des équations originales en utilisant des fonctions d'essai. Pour les applications en régime stationnaire (qui sont utilisées ici), les approximations algébriques peuvent être utilisées [358, 359].

Type de limite	Condition limite	Equation
paroi	non-glissement	$v = 0$
entrée	vitesse	$v = -v_o n$
sortie	pression	$\mu(\nabla v + (\nabla v)^T)n = 0, \quad P = P_0$
interface	continuité	$n(\mu_1(\nabla v_1 + (\nabla v_1)^T) - P_1 I - \mu_2(\nabla v_2 + (\nabla v_2)^T) + P_2 I = 0$

Tableau 27 : Conditions aux limites utilisées pour la résolution numérique avec le logiciel COMSOL Multiphysics®.

Vérification de la validité du calcul pour toute la longueur du microcanal : développement de l'écoulement stationnaire

Par ailleurs, les simulations d'hydrodynamique décrites dans la littérature sont souvent très localisées et examinent en détail une région particulière d'un système microfluidique. Cela a pour objectif de concentrer les ressources informatiques sur le problème de l'intérêt, plutôt que de les gaspiller en capturant le champ d'écoulement pour le morceau entier. Nous devons vérifier que les calculs réalisés localement seront bien représentatifs de l'ensemble du microcanal pour l'hydrodynamique des écoulements stationnaires. Cela revient à connaître la longueur à partir de laquelle les écoulements sont parfaitement stationnaires et représentatifs de l'ensemble de la longueur du microcanal, c'est-à-dire déterminer la longueur d'entrée (comme décrit dans la section V-2.b) [339]. Pour cela, on utilise la géométrie de la puce ICC-DY10 et on extrait les profils de vitesse de la phase aqueuse, de la phase organique et à l'interface à 20 µm de profondeur (figure 68).

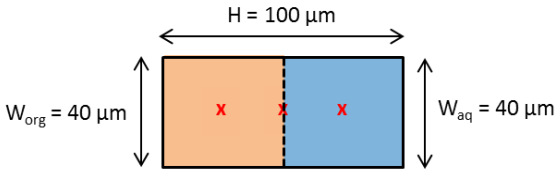


Figure 68 : Représentation spatiale (plan y0z) des points (en rouge) pour lesquels les profils de vitesse ont été extraits pour la phase aqueuse en bleu, la phase organique en orange et l'interface liquide-liquide en traits pointillés.

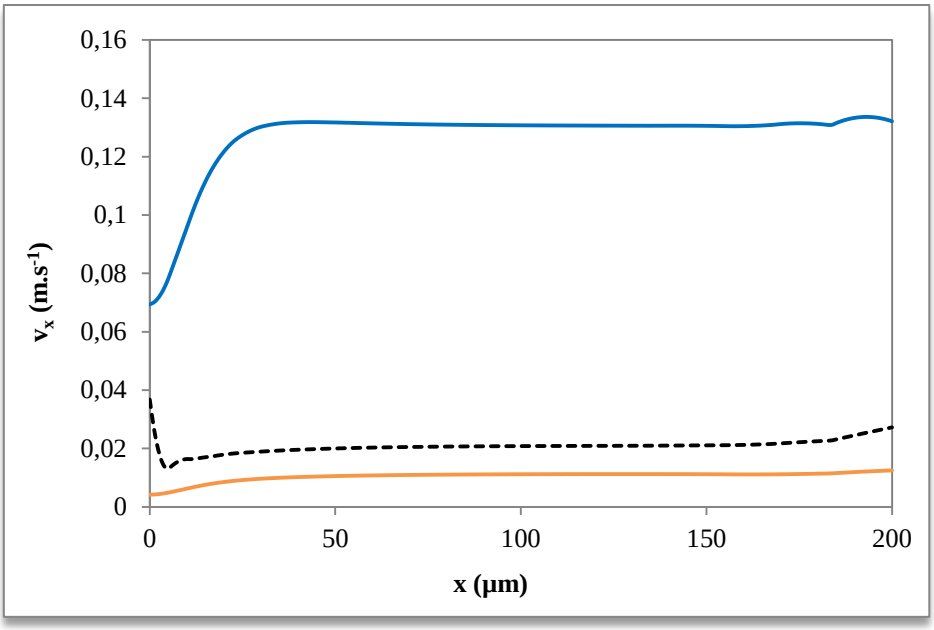


Figure 69 : Représentation des vitesses en phase aqueuse en bleu, en phase organique en orange et à l'interface liquide-liquide (traits pointillés) en fonction de la distance x considérée pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} et avec H = 100 µm, W_{aq} = W_{org} = 40 µm et L = 200 µm.

Les calculs ont été réalisés pour le système Eu/DMDBTDMA car c'est celui qui présente le rapport des viscosités des phases le plus élevé et dont l'hydrodynamique est la plus difficile à stabiliser. Par conséquent, les conclusions valables pour ce système le seront *a fortiori* pour les systèmes U/Aliquat® 336 et Eu/HDEHP.

Sur la figure 69, on observe que les écoulements des phases aqueuse et organique ainsi qu'à l'interface sont développés pour une longueur supérieure à environ 40 µm. Par conséquent, on choisit une longueur optimale de 150 µm pour laquelle les écoulements organique et aqueux sont stabilisés et stationnaires sans être trop élevée pour autant, ce qui permet de limiter le temps de calcul. De plus, le point à x = 150 µm est assez éloigné des entrées et sorties du microcanal modélisé (L = 200 µm), ce qui permet de s'affranchir des effets de bord. Il faut noter que ce raisonnement a été appliqué aux autres géométries étudiées, ce qui a permis de confirmer la longueur optimale de 150 µm.

On remarque également que les longueurs d'entrée simulées par COMSOL Multiphysics® sont supérieures aux longueurs d'entrée précédemment obtenues par le calcul analytique (chapitre IV) puisqu'on avait Le_{aq} < 20 µm et Le_{org} < 1 µm. Cette différence peut être expliquée par différents facteurs. Tout d'abord, le calcul de la longueur d'entrée pour une phase dans le modèle analytique ne tient pas compte de l'influence de l'autre phase sur l'hydrodynamique du système biphasique. Le calcul analytique découplé semble être trop simpliste et probablement peu représentatif de la réalité alors que le calcul numérique

COMSOL Multiphysics® tient compte des aspects tridimensionnel et biphasique des écoulements. Toutefois le calcul numérique est influencé par le maillage de la géométrie et, les effets de bord jouant un rôle important, il faudrait diminuer la taille des cellules aux abords des entrées, des sorties et à proximité de l'interface pour affiner la modélisation.

Notons néanmoins, que, quelle que soit la méthode de détermination, la longueur d'entrée reste négligeable (< 200 µm) devant la longueur totale du microcanal qui est, au minimum, de 8 cm.

Système U/Aliquat® 336

Pour le système U/Aliquat® 336, les propriétés physiques des phases permettant d'appliquer un rapport des débits proche de 1 pour avoir des écoulements parallèles et une interface centrée dans le microsystème référent, seule la modélisation dans la géométrie classique (puce ICC-DY10) a été réalisée. Les profils de vitesse des phases aqueuse et organique sont représentés dans le plan (x0y) sur la figure 70 et en 3D sur la figure 71 pour les débits optimaux Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1}.

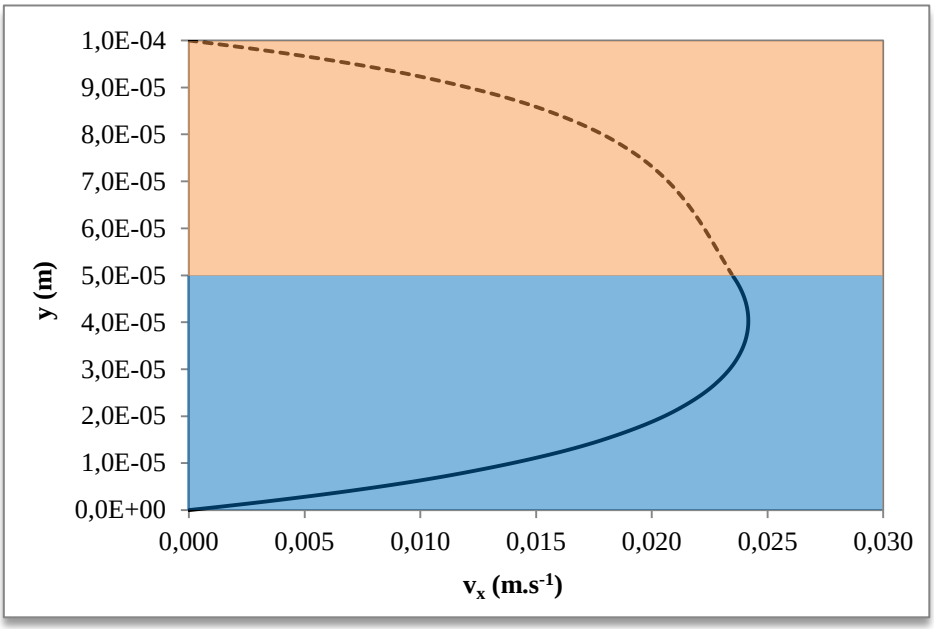


Figure 70 : Profils de vitesse dans le plan (x0y) modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M avec Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} (trait plein) et de la phase organique [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1} (traits pointillés) avec h = 50 µm.

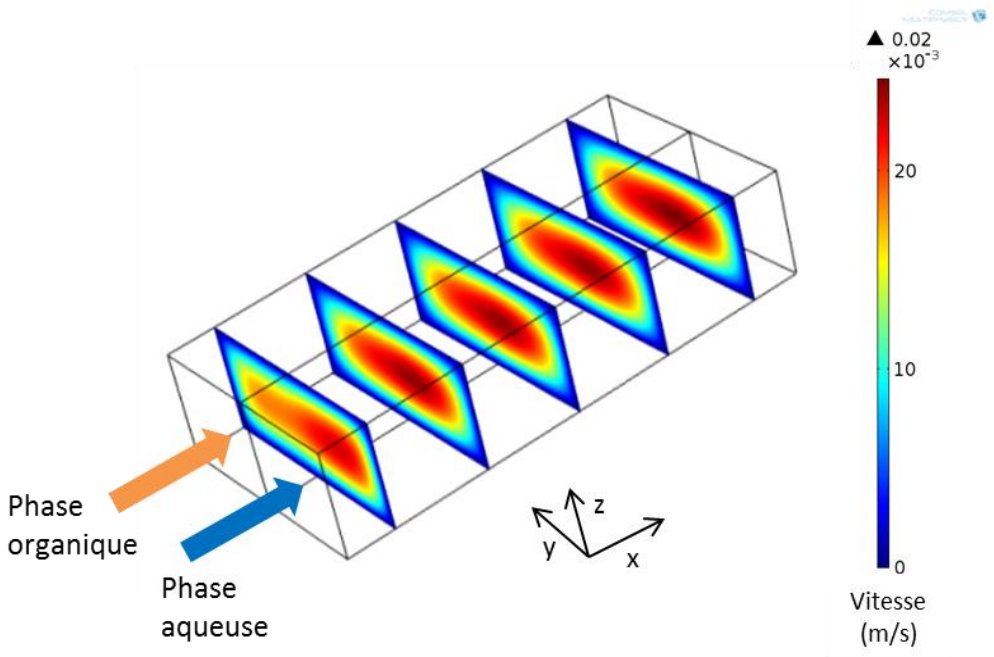


Figure 71 : Profils de vitesse 3D modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M avec Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} et de la phase organique [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1} avec h = 50 µm.

Les vitesses maximales des deux phases sont très proches et quasiment situées à l'interface. Ainsi, on obtient $v_{aq,max}$ = 2,4 cm.s^{-1} pour y = 40 µm et $v_{org,max}$ = 2,3 cm.s^{-1} pour y = h = 50 µm. De plus, on observe que les vitesses d'écoulement, pour les deux phases, sont relativement faibles. Ces différentes caractéristiques hydrodynamiques du système chimique U/Aliquat® 336 dans le microsystème ICC-DY10 constituent des conditions favorables pour l'extraction liquide-liquide.

Système Eu/DMDBTDMA

Pour le système Eu/DMDBTDMA, la modélisation a été réalisée dans le microsystème ICC-DY10. Les profils de vitesse des phases aqueuse et organiques sont représentés dans le plan (x0y) sur la figure 72 et en 3D sur la figure 73 pour les débits optimaux Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1}.

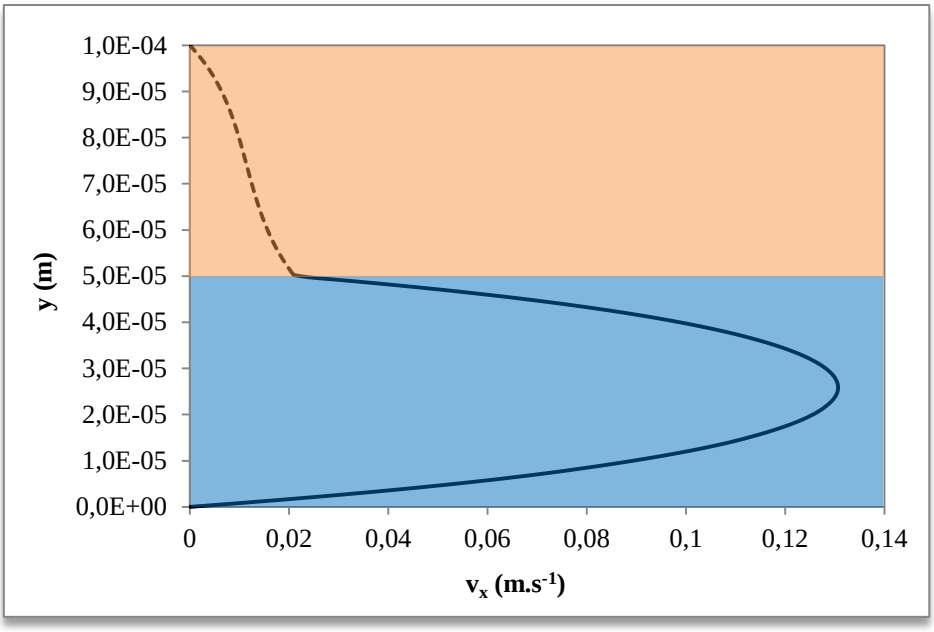


Figure 72 : Profils de vitesse dans le plan (x0y) modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} (trait plein) et de la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} (traits pointillés) avec h = 50 µm.

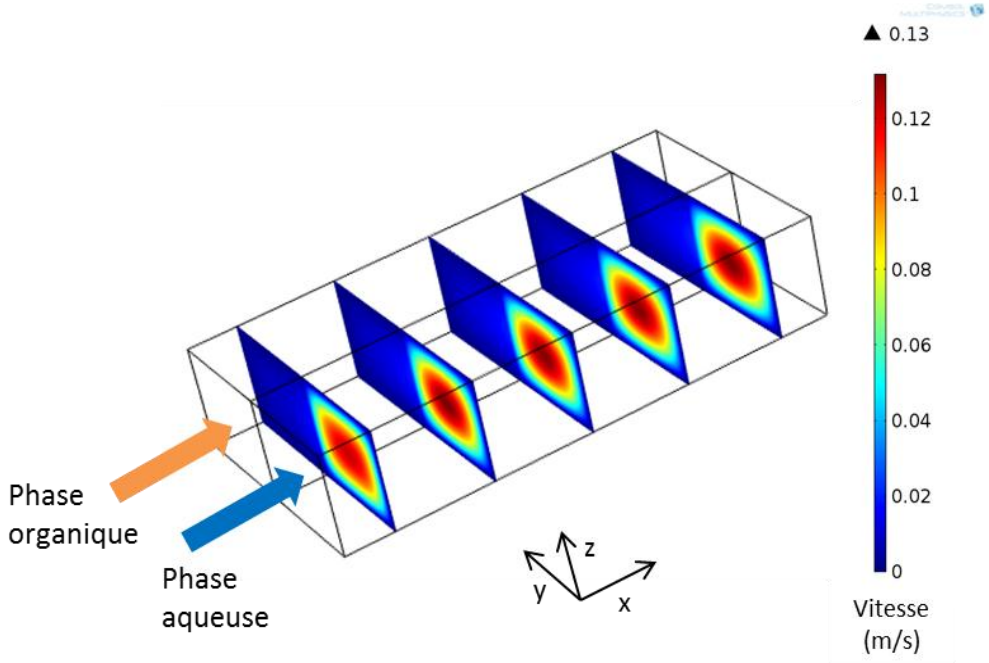


Figure 73 : Profils de vitesse 3D modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et de la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} avec h = 50 µm.

Les résultats obtenus montrent que les vitesses maximales des deux phases sont très différentes et, alors que la vitesse maximale de la phase organique est située à l'interface liquide-liquide, la vitesse maximale de la phase aqueuse est fortement décentrée. Ainsi, on obtient $v_{aq,max}$ = 13,1 cm.s^{-1} pour y = 26 µm et $v_{org,max}$ = 2,1 cm.s^{-1} pour y = h = 50 µm. Cette fois, la vitesse maximale de la phase aqueuse est très élevée devant celle de la phase

organique. Ces différentes caractéristiques hydrodynamiques du système chimique Eu/DMDBTDMA dans le microsystème ICC-DY10 constituent des conditions défavorables pour l'extraction liquide-liquide.

Système Eu/HDEHP

Pour le système Eu/HDEHP, la modélisation a été réalisée dans le microsystème ICC-DY10. Les profils de vitesse des phases aqueuse et organique sont représentés dans le plan (x0y) sur la figure 74 et en 3D sur la figure 75 pour les débits optimaux Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1}.

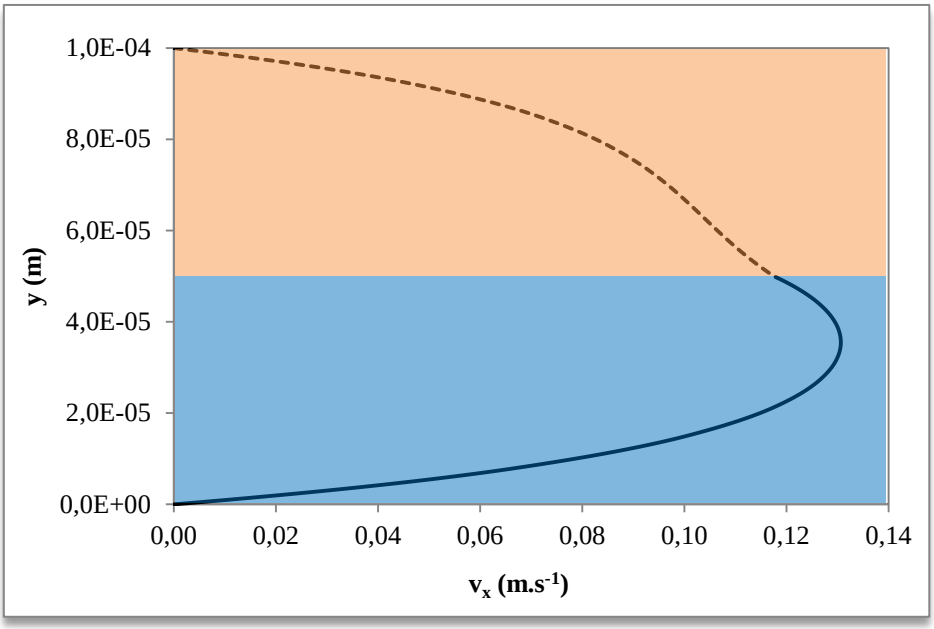


Figure 74 : Profils de vitesse dans le plan (x0y) modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5, avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} (trait plein) et de la phase organique [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1} (traits pointillés) avec h = 50 µm.

Les valeurs des vitesses maximales des deux phases sont proches, obtient $v_{aq,max}$ = 13,1 cm.s^{-1} pour y = 36 µm et $v_{org,max}$ = 11,8 cm.s^{-1} pour y = h = 50 µm. Les vitesses d'écoulement, pour les deux phases, sont élevées et la vitesse maximale de la phase aqueuse est relativement décentrée. Ces différentes caractéristiques hydrodynamiques du système chimique Eu/HDEHP dans le microsystème ICC-DY10 constituent des conditions relativement favorables pour l'extraction liquide-liquide mais pas optimales.

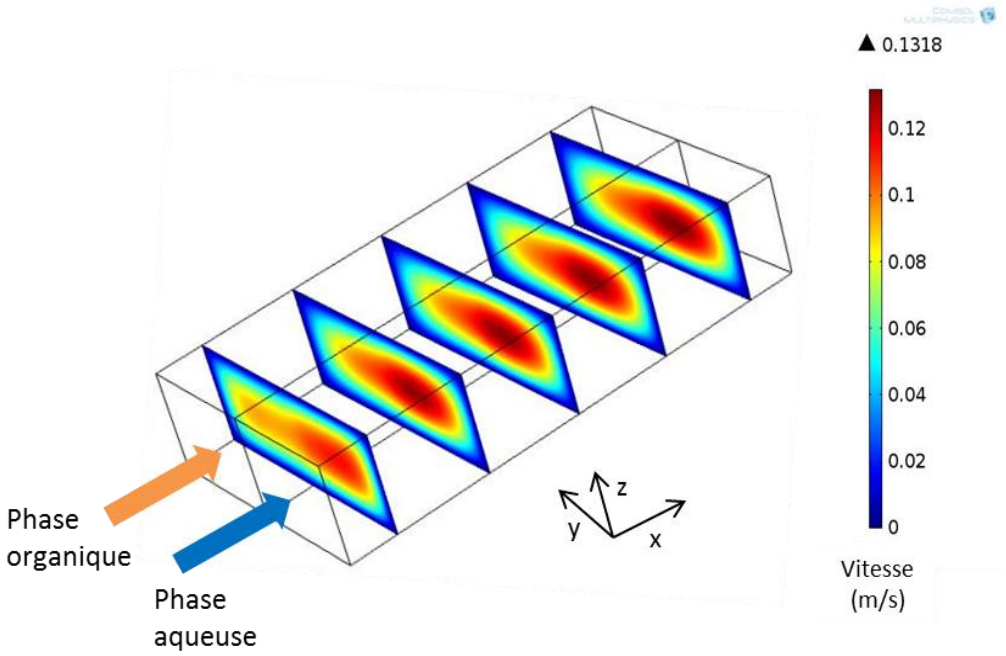


Figure 75 : Profils de vitesse 3D modélisés par COMSOL Multiphysics® dans le microsystème ICC-DY10 de la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M à pH = 2,5 avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et de la phase organique [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1} pour h = 50 µm.

V-2.b.(iii). Comparaison des modèles analytiques et numériques

Deux techniques de résolution de l'équation de Navier-Stokes ont été proposées pour simuler les profils de vitesse des systèmes biphasiques en microsystème : un modèle analytique et un modèle numérique utilisant COMSOL Multiphysics®. Les valeurs des vitesses maximales des phases aqueuse et organique obtenues pour les trois systèmes chimiques sont reportées dans le tableau 28 pour les deux modèles considérés.

	U/Aliquat® 336					Eu/DMDBTDMA				
	$v_{aq,max}$ (cm.s^{-1})	$y_{aq,max}$ (µm)	$v_{org,max}$ (cm.s^{-1})	$y_{org,max}$ (µm)	h (µm)	$v_{aq,max}$ (cm.s^{-1})	$y_{aq,max}$ (µm)	$v_{org,max}$ (cm.s^{-1})	$y_{org,max}$ (µm)	h (µm)
Modèle analytique	1,9	50	1,9	50	50	5,7	30	1,7	56	56
Modèle numérique	2,4	40	2,3	50	50	13,1	26	2,1	50	50

	Eu/HDEHP				
	$v_{aq,max}$ (cm.s^{-1})	$y_{aq,max}$ (µm)	$v_{org,max}$ (cm.s^{-1})	$y_{org,max}$ (µm)	h (µm)
Modèle analytique	10,1	51	9,5	58	58
Modèle numérique	13,1	36	11,8	50	50

Tableau 28 : Vitesses maximales v_{max} et leurs localisations dans la largeur du microcanal y_{max} déterminées analytiquement et numériquement pour les 3 systèmes chimiques

Pour le système U/Aliquat® 336, les valeurs des vitesses maximales des deux phases sont assez proches et quel que soit le modèle considéré, on a $v_{aq,max} \approx v_{org,max}$. Ainsi, pour ce système chimique, les deux modèles sont cohérents.

En ce qui concerne le système Eu/DMDBTDMA, les valeurs de la vitesse maximale de la phase aqueuse sont très différentes entre les modèles analytique et numérique. Cela est, malgré tout, moins exacerbé pour la phase organique qui s'écoule beaucoup plus lentement. Néanmoins, pour le système chimique Eu/DMDBTDMA et quel que soit le modèle considéré, il reste vrai que la vitesse maximale de la phase aqueuse est trop élevée devant celle de la phase organique. Dans la conclusion du chapitre IV précédent, nous en avions déduit que la géométrie du microcanal n'était pas adaptée à ce système chimique.

Pour le système Eu/HDEHP, des différences entre les modèles analytique et numérique existent mais restent moins importantes que pour le système Eu/DMDBTDMA. Pour le système Eu/HDEHP, les vitesses maximales des deux phases sont élevées.

Pour les systèmes Eu/DMDBTDMA et Eu/HDEHP, les différences peuvent être expliquées par le fait que le modèle analytique calculé dans le plan (x0y) ne tient pas compte de la profondeur du microcanal (W = 40 µm) et donc des interactions liées à cette troisième dimension. De plus, la position de l'interface a été définie par défaut au centre du microcanal (h = 50 µm) dans le cas de la modélisation numérique. Cela constitue une approximation pour ces deux systèmes chimiques car leur interface est légèrement décentrée. Cette approximation a été réalisée car nous n'avons pas pu modéliser une interface mobile en fonction des viscosités et des débits appliqués.

V-2.c. Vers l'optimisation de la géométrie pour le système Eu/DMDBTDMA

Pour le système chimique cinétiquement lent Eu/DMDBTDMA, la différence importante entre les vitesses des deux phases liée à l'écart des viscosités impose de travailler avec des débits aqueux et organique très différents afin d'obtenir des phases séparées en sortie d'un microsystème avec un microcanal à section asymétrique. C'est pourquoi, nous avons cherché à optimiser la géométrie du microsystème pour atteindre des conditions hydrodynamiques favorables à l'extraction liquide-liquide pour le système chimique Eu/DMDBTDMA.

Pour adapter la géométrie du microcanal aux compositions chimiques imposées des phases, il faut limiter l'écoulement de la phase organique dans une partie restreinte du microcanal de manière à ce qu'elle n'occupe que la moitié du canal pour laisser s'écouler la phase aqueuse à une vitesse moins élevée.

En se basant sur des géométries décrites dans la littérature [170, 360], nous avons calculé les profils de vitesse pour différentes profondeurs de microcanal pour les phases aqueuse W_{aq} et organique W_{org} (figure 76) dans le but d'améliorer les conditions hydrodynamiques de ce système en conservant les débits déterminés expérimentalement (Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1}) permettant d'obtenir la meilleure extraction dans le microsystème ICC-DY10.

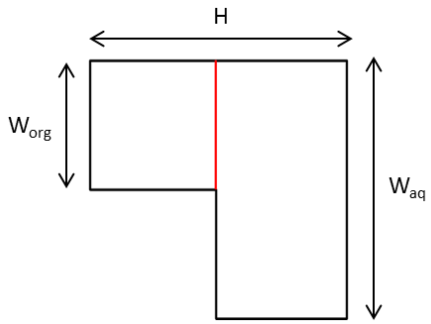


Figure 76 : Section (plan y0z) du microcanal avec une géométrie modifiée. La ligne rouge symbolise la position de l'interface, constante pour toutes les géométries testées.

Les spécifications des géométries testées pour l'optimisation de la géométrie du microcanal pour le système Eu/DMDBTDMA sont détaillées dans le tableau 29.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
H (µm)	100	100	100	100	100	100	100
W_{org} (µm)	10	20	30	40	40	40	40
W_{aq} (µm)	40	40	40	40	80	160	240

Tableau 29 : Géométries assymétriques des microcanaux utilisées pour les calculs : variations des profondeurs des phases aqueuse W_{aq} et organique W_{org} pour une même largeur de microcanal H.

V-2.c.(i). Optimisation du maillage

Une optimisation du maillage a été nécessaire avant d'entreprendre les calculs des profils de vitesse. Les outils de maillage par défaut sont limités pour des géométries très fines. Ainsi, il a été nécessaire de faire une étude préliminaire pour déterminer le nombre optimal d'éléments finis en utilisant la fonction « Mapped Mesh Parameters ». Cette étude a été réalisée pour le système Eu/DMDBTDMA avec la géométrie de l'essai référencé #1 avec une troisième dimension, correspondant à une longueur du microcanal, L = 200 µm. Les profils de vitesse pour les deux phases sont représentés en considérant une coupe du microcanal au point x = 150 µm et z = 5 µm. Les densités et viscosités utilisées pour la modélisation sont celles mesurées expérimentalement (tableau 9, chapitre IV-2.b) et les vitesses initiales sont $U_{0,aq}$ = 0,0694 m.s^{-1} et $U_{0,org}$ = 0,0167 m.s^{-1} déterminées à partir des débits Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} respectivement et des sections de microcanal relatives à chaque phase.

Trois maillages différents (a,b,c) sont sélectionnés pour comparaison. « a » correspond au nombre de cellules dans la largeur H = 100 µm, « b » au nombre de cellules dans la profondeur pour W_{aq} = 40 µm et « c » au nombre de cellules dans la longueur L = 200 µm. Pour mettre en évidence la présence d'effets de bord aux parois ou à l'interface et parce qu'un gradient important des vitesses est attendu dans cette direction, trois maillages ont été considérés dans lesquels le nombre de cellules de H varie : (10,20,20), (20,20,20) et (30,20,20) (figure 77).

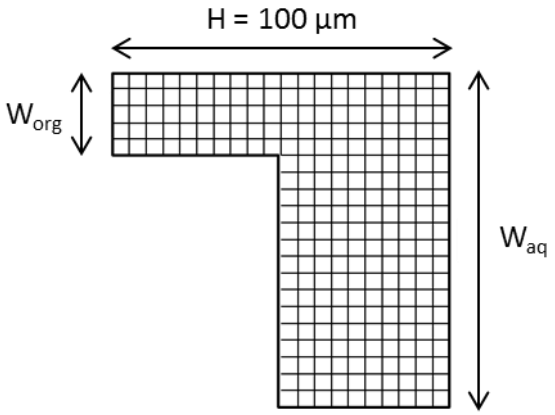


Figure 77 :Vue de la section (plan y0z) du maillage (20,20,20). Cette représentation est schématique et approximative car, dans le modèle, le maillage a été créé en utilisant des espaces exponentiels permettant des cellules plus fines proches de l'interface et des entrées des phases.

Les profils de vitesse ont été calculés pour les 3 maillages (figure 78) dans le plan (x0y).

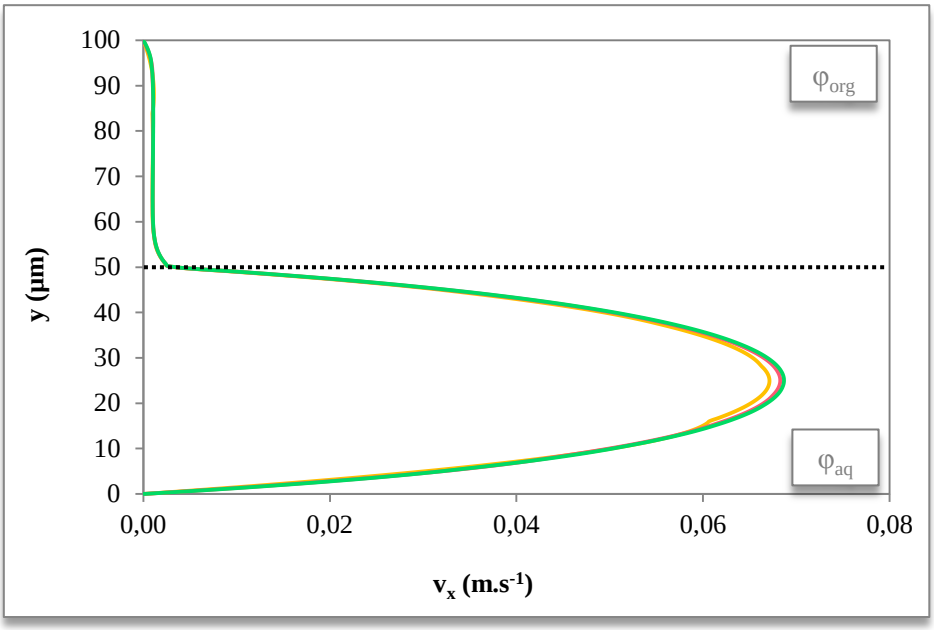


Figure 78 : Profils de vitesse bidimensionnels modélisés par COMSOL Multiphysics® pour la phase aqueuse [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et pour la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} avec l'interface centrée pour trois maillages différents : (10,20,20) en jaune, (20,20,20) en rouge et (30,20,20) en vert.

On remarque que la variation des profils de vitesse pour un nombre de cellules dans la largeur supérieur à 20 est très faible et peut donc être considérée comme négligeable. Ainsi, c'est ce nombre de cellules qui est choisi pour la suite de l'étude car cela constitue un bon compromis entre le temps de calcul (qui augmente avec le nombre de mailles) et la précision des résultats de modélisation, le maillage utilisé est donc un maillage (20,20,20).

V-2.c.(ii). Paramètres géométriques et conditions initiales

Les débits, les densités et les viscosités de chaque phase sont des paramètres constants pour cette étude. Néanmoins, la modification de la géométrie du microcanal et notamment de sa section implique une variation des conditions initiales représentées par les vitesses d'entrée (calculées par le rapport du débit considéré sur la section du microcanal occupée par la phase considérée). Ces conditions sont résumées dans le tableau 30.

	#1	**#2**	**#3**	**#4**	**#5**	**#6**	**#7**
Q_{org} (mL.h^{-1})				0,03			
Q_{aq} (mL.h^{-1})				0,50			
L (µm)				200			
H (µm)				100			
W_{org} (µm)	10	20	30	40	40	40	40
W_{aq} (µm)	40	40	40	40	80	160	240
$v_{0,org}$ (m.s^{-1})	0,0167	0,0083	0,0056	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042
$v_{0,aq}$ (m.s^{-1})	0,0694	0,0694	0,0694	0,0694	0,0347	0,0174	0,0116

Tableau 30 : Conditions initiales et paramètres pour les différentes géométries de sections de microsystème testées pour le calcul numérique pour [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et pour la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1}

V-2.c.(iii). Profils de vitesse

Les profils de vitesse obtenus sont représentés figure 79 pour les géométries #1 à #4 et figure 80 pour les géométries #4 à #7.

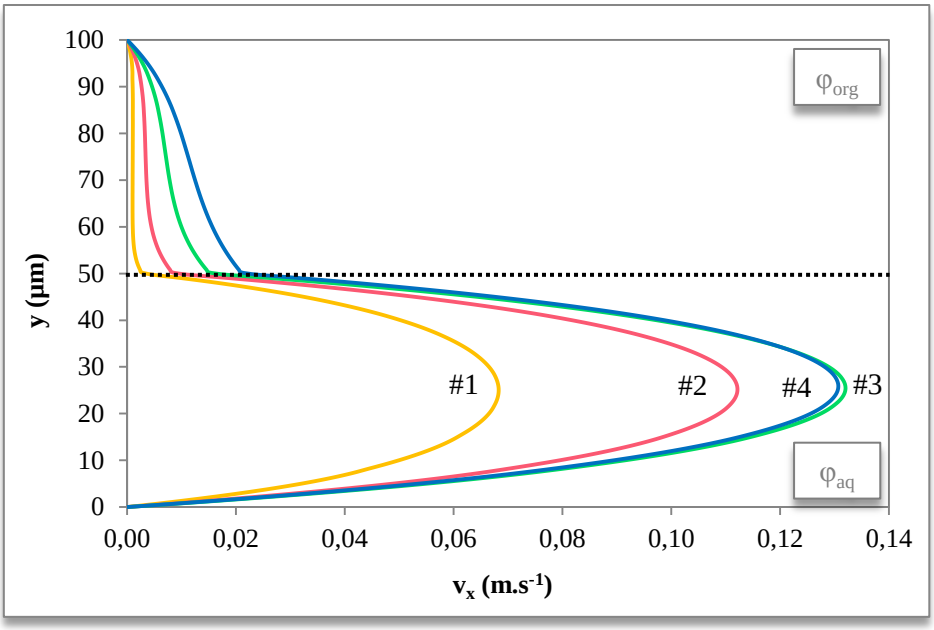


Figure 79 : Profils de vitesse pour les géométries #1 en jaune, #2 en rouge, #3 en vert et #4 en bleu pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1} (référence tableau 30).

Sur la figure 79, on remarque que, pour une profondeur de canal de phase aqueuse fixée (W_{aq} = 40 µm), les vitesses des deux phases diminuent lorsque la profondeur de canal de la phase organique diminue (W_{org} variant de 40 µm à 10 µm) pour atteindre $v_{aq,max}$ = 6,8 cm.s^{-1} pour W_{org} = 10 µm.

On peut, au contraire, choisir de moins contraindre la phase aqueuse en augmentant W_{aq} tout en conservant W_{org} constante. Sur la figure 80, on remarque que, pour une profondeur de canal de phase organique fixée (W_{org} = 40 µm), les vitesses des deux phases diminuent lorsque la profondeur de canal de la phase aqueuse augmente (de 40 µm à 240 µm) pour atteindre $v_{aq,max}$ = 1,5 cm.s^{-1} pour W_{aq} = 240 µm.

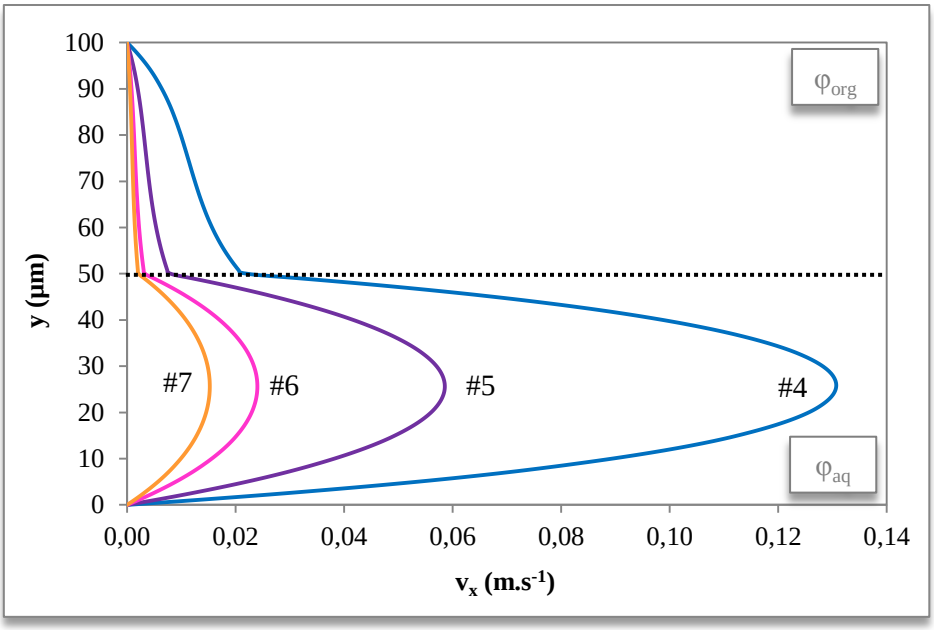


Figure 80 : Profils de vitesse pour les géométries #4 en bleu, #5 en violet, #6 en rose et #7 en orange pour le système [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1}.

V-2.c.(iv).Conclusion

Avant de conclure sur les modifications géométriques à apporter pour optimiser les écoulements de ce système chimique, observons les différentes grandeurs d'intérêt reportées dans le tableau 31.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
W_{aq} (µm)	40	40	40	40	80	160	240
W_{org} (µm)	10	20	30	40	40	40	40
$v_{aq,max}$ (cm.s^{-1})	6,80	11,0	13,0	13,0	5,90	2,40	1,50
$v_{org,max}$ (cm.s^{-1})	0,26	0,83	1,50	2,10	0,76	0,31	0,20
v_{aq}/v_{org}	26,2	13,3	8,7	6,20	7,80	7,70	7,50
A' = A/V (m^{-1})	4000	6667	8571	10000	6667	4000	2857

Tableau 31 : Valeurs des vitesses maximales des phases et des aires interfaciales spécifiques pour les différentes géométries de section du microcanal pour le calcul numérique pour [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et pour la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,03 mL.h^{-1}

Quelle que soit la géométrie, la position sur l'axe y de la vitesse maximale dans le microcanal ne varie pas : pour la phase aqueuse, la vitesse maximale se situe à y = 26 µm et pour la phase organique, la vitesse maximale se situe à l'interface y = h = 50 µm.

Les résultats précédents confirment l'intérêt de contraindre la phase organique dans une partie restreinte du microcanal afin de diminuer la vitesse de la phase aqueuse en augmentant les dimensions de la partie du microcanal dédiée à la phase aqueuse. Il semble préférable d'augmenter la partie du microcanal dédiée à la phase aqueuse plutôt que de réduire celle

dédiée à la phase organique car, dans ce cas, l'écart entre les vitesses des phases diminue davantage comme on peut le voir en comparant les géométries #1 et #6 ou encore #2 et #5.

L'égalisation de la vitesse maximale des deux phases n'est pas le seul critère à considérer car le changement de géométrie opéré provoque également une modification de l'aire interfaciale spécifique alors mise en jeu. En effet, on remarque que les vitesses les plus faibles sont atteintes pour W_{aq} = 240 µm et W_{org} = 40 µm (géométrie #7), c'est-à-dire lorsque les dimensions de la partie du microcanal dédiée à la phase aqueuse augmente par rapport à la géométrie de référence. Néanmoins, pour cette géométrie, on constate que l'aire interfaciale spécifique est considérablement réduite du fait de l'augmentation importante du volume de phase aqueuse pour une même aire interfaciale. Or, ce critère est défavorable à l'obtention de bonnes performances d'extraction.

Grâce à la modélisation, nous avons vu que pour optimiser la géométrie d'un microsystème dédié à l'extraction liquide-liquide avec un système chimique de cinétique lente, en faisant l'hypothèse d'une interface centrée, il faut :

- déterminer les viscosités des phases,
- si $\mu_{org}/\mu_{aq} \neq 1$, imposer un rapport $W_{aq,asymétrique}/W_{org,asymétrique} \rightarrow \mu_{org}/\mu_{aq}$ pour que les vitesses maximales des deux phases aient les valeurs les plus proches possibles dans un canal de section asymétrique,
- ajouter les conditions suivantes de façon à égaliser les vitesses maximales des phases tout en maintenant la valeur de l'aire interfaciale spécifique qui assure un bon transfert de matière:

$$W_{org,asymétrique} = W_{org,symétrique}$$

Et donc

$$W_{aq,asymétrique} \approx \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} W_{org,asymétrique}$$

Cela impose pour l'aire interfaciale spécifique une valeur minimale:

$$A' = \frac{A}{V} > \frac{W_{org,symétrique}.\,L}{W_{org,symétrique}(H-h)L + W_{aq,asymétrique}hL}$$

$$A' > \frac{W_{org,symétrique}.}{W_{org,symétrique}(H-h) + \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} W_{org,symétrique}\ \ h} = \frac{1}{(H-h) + \frac{\mu_{org}}{\mu_{aq}} h}$$

Pour améliorer le modèle développé ici, plusieurs pistes peuvent être envisagées.

La première amélioration concerne les conditions limites aux entrées du microcanal. Actuellement, ces conditions limites sont définies en termes de vitesses moyennes, calculées à partir de la géométrie et des débits appliqués expérimentalement, avec un profil plat. En réalité, les deux phases sont initialement développées dans leur propre microcanal dans les branches en Y avant le point de rencontre. Ainsi, un profil de vitesse plat au début du microcanal ne peut raisonnablement pas être considéré comme parfaitement réaliste. Pour améliorer ce point, il faudrait modéliser le profil de vitesse parabolique pour chaque phase avant le point de rencontre et l'insérer en tant que conditions initiales à l'entrée des deux phases pour la modélisation tout en tenant compte de l'angle entre les branches d'entrée des deux phases. Cette modification pourrait améliorer la justesse de la modélisation réalisée.

La seconde amélioration à apporter au modèle concerne la position de l'interface dans le microcanal. Dans le modèle développé ici, nous avons supposé une interface centrée pour toutes les géométries alors que sa position peut, en réalité, varier en fonction de cette géométrie et des débits appliqués. Pour pouvoir introduire une position d'interface variable, on pourrait tester d'autres outils contenus dans COMSOL Multiphysics® comme l'option « level set method », mais la modélisation serait alors plus complexe.

V-2.d. Position de l'interface

Pour l'étude de l'extraction liquide-liquide, la position dans le microcanal ou la stabilité (pour conserver des écoulements laminaires) jouent un rôle prépondérant. Dans le microsystème, on doit obtenir une interface stable entre les deux phases pour assurer le transfert des espèces de la phase aqueuse vers la phase organique. Comme nous l'avons vu au chapitre IV-3, déterminer les conditions expérimentales conduisant à une bonne séparation des phases est un long travail et il serait intéressant d'avoir un modèle prédictif capable de donner la position de l'interface dans un microsystème donné. Par exemple, Stiles *et al.* [169] examinent la manière dont les écoulements parallèles de deux liquides non miscibles ayant une interface commune peuvent s'élargir ou se rétrécir. L'influence sur ce comportement des débits, des dimensions du microcanal et du rapport de la viscosité est examinée pour de faibles nombres de Reynolds. Les relations analytiques donnant la position de l'interface en fonction des rapports d'aspect, des débits, des viscosités et des densités sont présentées. Les prévisions à partir de ces équations sont validées par simulation numérique de dynamique des fluides.

Dans le présent travail, par cohérence avec la modélisation analytique des profils de vitesse (V-2.b), nous avons utilisé les relations décrites par Malengier *et al.* [205] pour lier les débits appliqués à la position de l'interface dans le microcanal :

$$Q_{aq} = \int_0^h v_{x,aq}(y)dy = -\frac{h^2(h^2\mu_{org} - h^2\mu_{aq} - 2hH\mu_{aq} + 3H^2\mu_{aq}}{12(h\mu_{org} - h\mu_{aq} + H\mu_{aq})\mu_{aq}}\nabla P \quad \text{pour } 0 < y < h \quad (23)$$

$$Q_{org} = \int_h^H v_{x,org}(y)dy = -\frac{(4hH^3\mu_{org} - h^4\mu_{org} - 4hH^3\mu_{aq} + h^4\mu_{aq} + H^4\mu_{aq} - 4h^3\mu_{aq} - 9h^2H^2\mu_{org} + 6h^2H^2\mu_{aq} + 6Hh^3\mu_{org})}{12(h\mu_{org} - h\mu_{aq} + H\mu_{aq})\mu_{org}}\nabla P$$

$$\text{pour } h < y < H \quad (24)$$

Les équations (23) et (24) permettent de déterminer la position de l'interface dans le microcanal en fonction du rapport des débits. Nous avons donc déterminé les conditions expérimentales à appliquer pour centrer l'interface quel que soit le gradient de pression pour les trois systèmes chimiques.

V-2.d.(i). Système U/Aliquat® 336

Dans le cas de U/Aliquat® 336, l'évolution de la position de l'interface dans le microcanal en fonction du rapport de débits Q_{aq}/Q_{org} appliqué est représentée figure 81. L'interface est centrée dans le microcanal pour un rapport de débits Q_{aq}/Q_{org} égal à 1,0. On remarque également que, quelle que soit la largeur du microcanal considérée, l'interface reste centrée pour le même rapport de débits.

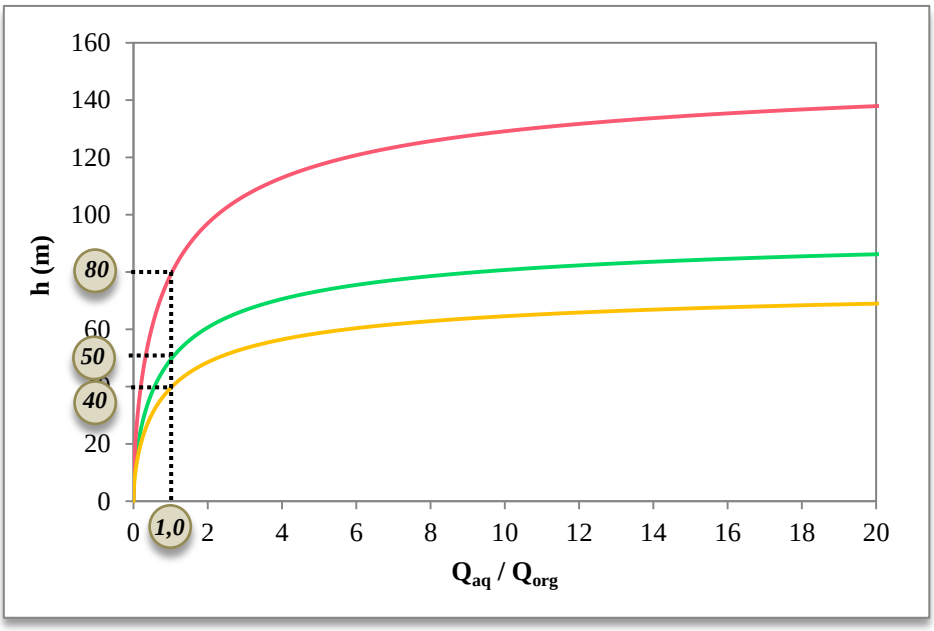


Figure 81 : Evolution de la position de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane pour des largeurs de microcanal égales à 80 µm en jaune, 100 µm en vert et 160 µm en rouge.

La cohérence des résultats expérimentaux et des valeurs fournies par le modèle a été vérifiée en comparant les positions théoriques et expérimentales de l'interface dans le microcanal pour différents débits (tableau 32). L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales varie de 0 µm à 5 µm, ce qui représente donc au maximum une variation de 5 %. Cette différence n'est pas significative et peut être expliquée par le manque de précision de la mesure de la position de l'interface sur les images prises au microscope. Ainsi, le modèle utilisé est validé pour le système chimique U/Aliquat® 336.

Q_{aq} (mL.h^{-1})	Q_{org} (mL.h^{-1})	Q_{aq} / Q_{org} exp	h_{exp} (µm)	h_{th} (µm)	$\Delta h = \lvert h_{exp} - h_{th} \rvert$ (µm)
0,10	0,08	1,3	53	53	0
0,20	0,16	1,3	50	53	3
0,30	0,25	1,2	51	52	1
0,40	0,35	1,1	47	51	4
0,50	0,44	1,1	47	51	4
0,60	0,52	1,2	49	51	2
0,80	0,65	1,2	50	53	3
1,00	0,85	1,2	47	52	5

Tableau 32 : Valeurs experimentales et théoriques des positions de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane

V-2.d.(ii). Système Eu/DMDBTDMA

L'évolution de la position de l'interface dans le microcanal en fonction du rapport de débits Q_{aq}/Q_{org} appliqué est représentée figure 82 pour le système Eu/ DMDBTDMA.

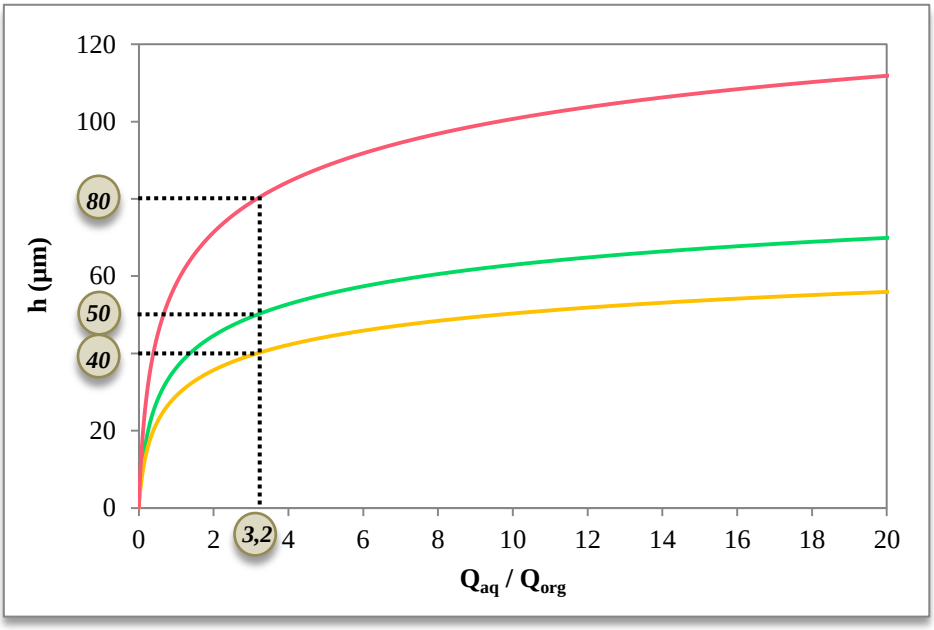


Figure 82 : Evolution de la position de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane pour des largeurs de microcanal égales à 80 µm en jaune, 100 µm en vert et 160 µm en rouge.

L'interface est centrée dans le microcanal pour un rapport de débits Q_{aq}/Q_{org} égal à 3,2. On remarque également que, comme pour le système U/Aliquat® 336, quelle que soit la largeur du microcanal considérée, l'interface reste centrée pour le même rapport de débits.

L'écart entre les positions théoriques et expérimentales de l'interface dans le microcanal pour différents débits varie de 8 µm à 11 µm (tableau 33), ce qui représente au maximum une variation de 11 %.

Q_{aq} (mL.h^{-1})	Q_{org} (mL.h^{-1})	Q_{aq} / Q_{org} exp	h_{exp} (µm)	h_{th} (µm)	$\Delta h = \lvert h_{exp} - h_{th} \rvert$ (µm)
0,50	0,030	16,7	60	68	8
0,60	0,035	17,1	50	68	9
0,70	0,075	9,3	51	62	10
0,80	0,080	10,0	47	63	10
0,90	0,060	15,0	47	67	9
1,00	0,090	11,1	49	64	11
1,10	0,070	15,7	50	68	9
1,20	0,100	12,0	47	65	9
1,30	0,115	11,3	53	64	10
1,40	0,125	11,2	50	64	8

Tableau 33 : Valeurs experimentales et théoriques des positions de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M, [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane

Cette différence peut être expliquée par le manque de précision de la mesure de la position de l'interface sur les images prises au microscope mais également par le manque de précision sur les débits appliqués lorsque ceux-ci sont très faibles (< 0,1 mL.h^{-1}) comme c'est le cas pour la phase organique avec ce système chimique.

V-2.d.(iii). Système Eu/HDEHP

L'évolution de la position de l'interface dans le microcanal en fonction du rapport de débits Q_{aq}/Q_{org} appliqué est représentée figure 83. Un rapport de débits Q_{aq}/Q_{org} égal à 1,1 permet de centrer l'interface quelle que soit la largeur du microcanal considérée.

Les positions théoriques et expérimentales de l'interface dans le microcanal sont comparées pour différents débits (tableau 34) et l'écart entre les valeurs varie de 8 µm à 11 µm, ce qui représente au maximum une variation de 11 %. Cette fois encore, l'écart peut être expliqué

par le manque de précision de la mesure de la position de l'interface sur les images prises au microscope.

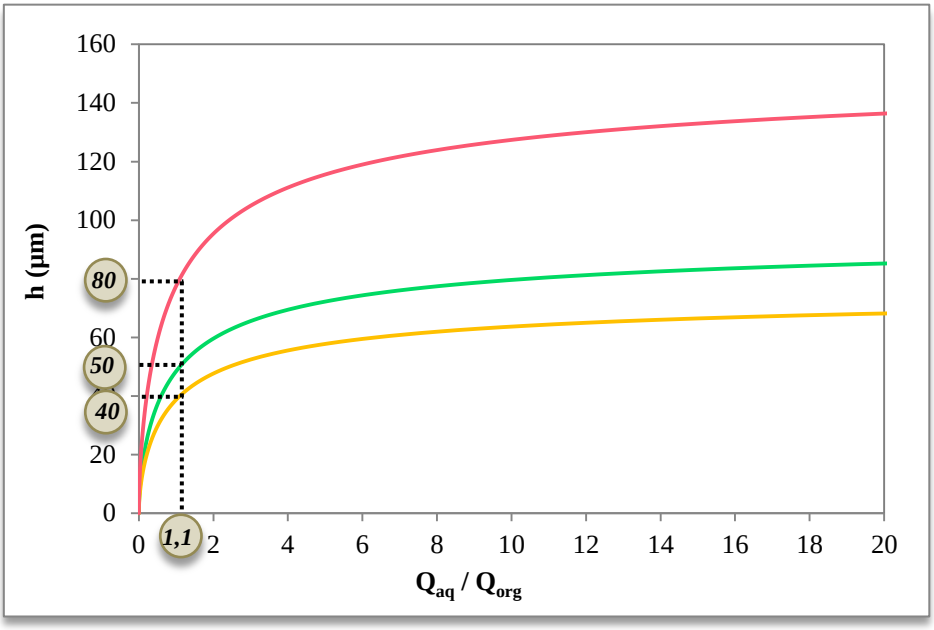


Figure 83 : Evolution de la position de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5 et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane pour des largeurs de microcanal égales à 80 µm en jaune, 100 µm en vert et 160 µm en rouge.

Q_{aq} (mL.h^{-1})	Q_{org} (mL.h^{-1})	Q_{aq} / Q_{org} exp	h_{exp} (µm)	h_{th} (µm)	$\Delta h = \lvert h_{exp} - h_{th} \rvert$ (µm)
0,50	0,42	1,2	60	68	8
0,60	0,50	1,2	59	68	9
0,70	0,60	1,2	52	62	10
0,80	0,68	1,2	53	63	10
0,90	0,75	1,2	58	67	9
1,00	0,80	1,3	53	64	11

Tableau 34 : Valeurs experimentales et théoriques des positions de l'interface en fonction du rapport de débits appliqués Q_{aq}/Q_{org} pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M pH = 2,5 et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane

V-2.e. Conclusion

Après avoir validé les hypothèses liées aux écoulements des phases en microsystème et simplifié l'équation de Navier-Stokes, des approches analytiques et numériques de la modélisation de l'hydrodynamique des fluides ont été proposées pour les trois systèmes chimiques. La comparaison des résultats a permis de mettre en évidence les limites du modèle analytique qui ne tient pas compte de la profondeur du microcanal (W = 40 µm) et donc des

interactions liées à cette troisième dimension. Cependant, la comparaison des résultats analytiques et numériques a aussi permis de valider le modèle numérique.

Suite à sa validation, la résolution numérique, plus rigoureuse, a été utilisée pour apporter des voies d'optimisation pour les systèmes Eu/DMDBTDMA (dans ce chapitre) et Eu/HDEHP (voir annexe 5) pour lesquels les rapports de viscosités sont le plus éloignés de 1.

Cela a permis de dégager une méthodologie d'optimisation de la géométrie du microcanal pour une phase aqueuse et une phase organique de viscosités données. Celle-ci est schématisée par la figure 84. Désormais, selon les valeurs de viscosités des systèmes chimiques, sa cinétique rapide ou lente, on est en mesure de proposer des valeurs de profondeurs de microcanal pour les phases aqueuse et organique, en optimisant l'aire interfaciale spécifique pour permettre le transfert de matière optimal.

Par ailleurs, nous avons montré que le modèle analytique simplifié des écoulements est utilisé pour prévoir la position de l'interface dans un microcanal à section symétrique.

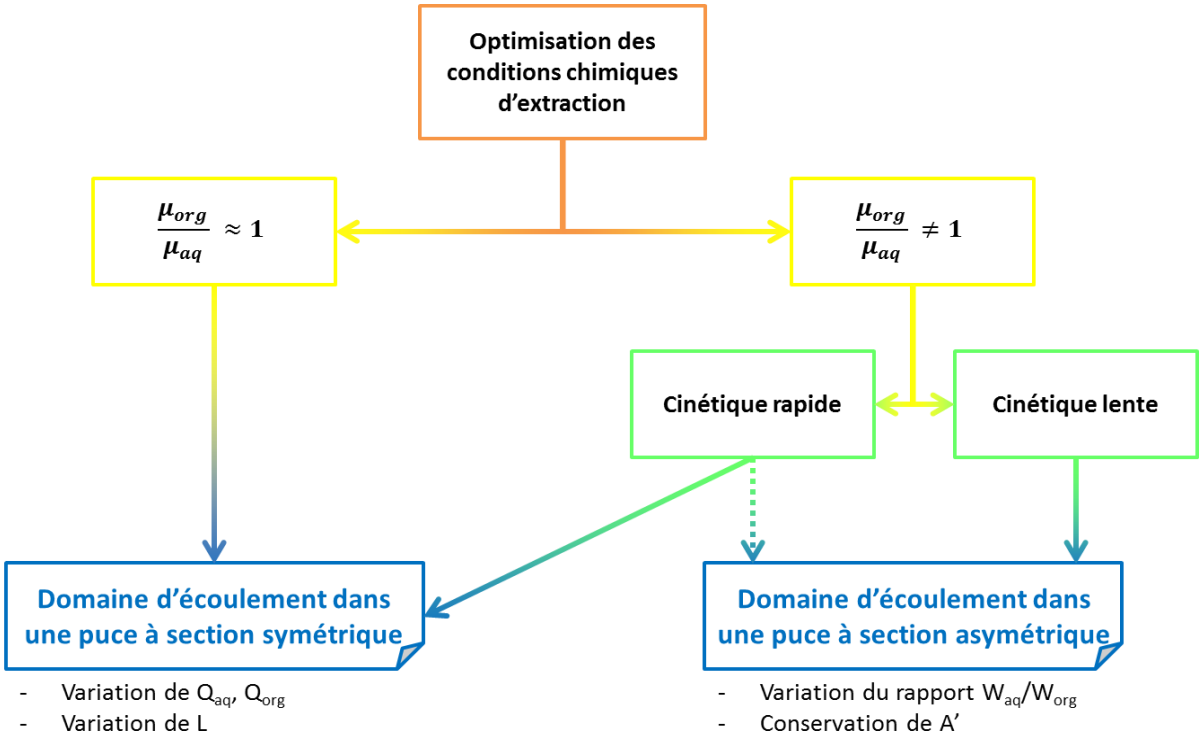


Figure 84 : Schéma méthodologique pour l'optimisation de la géométrie d'un microcanal d'extraction liquide-liquide pour deux phases aqueuses et organiques données

V-3. Modélisation du transfert de masse et couplage à l'hydrodynamique

L'étude de l'hydrodynamique en microsystème pour le système chimique U/Aliquat® 336 était indispensable préalablement à celle du transfert de masse entre les deux phases durant le

processus d'extraction liquide-liquide. Les deux phénomènes seront couplés pour établir le modèle d'extraction liquide-liquide et déterminer les profils de concentration.

Notons également, que l'étude de la modélisation du transfert de masse concerne uniquement le système chimique U/Aliquat® 336 pour lequel la position de l'interface au centre du microcanal (h = 50 µm) n'était pas une approximation mais une véritable observation expérimentale. De plus, pour ce système chimique nous disposons des résultats expérimentaux optimisés dans les microsystèmes ICC-DY10, ICC-DY15 et ICC-DY200, ce qui permettra la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par le modèle développé.

V-3.a. Stratégie de modélisation

Pour modéliser le transfert de masse, on suppose que la réaction d'extraction a lieu à l'interface des deux phases. La diffusion de l'extractant en phase aqueuse et celle de l'ion métallique non complexé en phase organique sont très limitées et de manière expérimentale, les phases sont pré-équilibrées afin d'éviter une éventuelle diffusion de l'extractant de la phase organique vers la phase aqueuse. Ainsi, on considère que :

- l'extractant ne diffuse pas dans la phase aqueuse,
- l'ion métallique non complexé ne diffuse pas dans la phase organique.

L'équilibre de réaction considéré est le suivant :

$$UO_2(Cl)_4^{2-} + 2\overline{R_4N^+, Cl^-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}} + 2Cl^-$$

Comme l'indique l'équation (20), la vitesse de réaction pour ce système chimique s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]}{\partial t} = k_1[UO_2(Cl)_4^{2-}]\left[\overline{R_4N^+, Cl^-}\right]^2 - k_{-1}[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}][Cl^-]^2 \qquad (25)$$

Or,

$$\mathcal{D} = \frac{k_1}{k_{-1}}\frac{\left[\overline{R_4N^+, Cl^-}\right]^2}{[Cl^-]^2}$$

la relation (25) devient donc :

$$\frac{\partial[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]}{\partial t} = k_1\left([UO_2(Cl)_4^{2-}]\left[\overline{R_4N^+, Cl^-}\right]^2 - \frac{1}{\mathcal{D}}[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]\left[\overline{R_4N^+, Cl^-}\right]^2\right) \qquad (26)$$

Or, l'Aliquat® 336 (R_4N^+,Cl^-) est en large excès par rapport à l'uranium à extraire ($UO_2(Cl)_4^{2-}$). On peut donc considérer sa concentration constante au cours de l'extraction. Ainsi, on pose une constante cinétique apparente $k_1' = k_1\left[\overline{R_4N^+, Cl^-}\right]^2$ et la loi cinétique (26) devient :

$$\frac{\partial[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]}{\partial t} = k_1'\left([UO_2(Cl)_4^{2-}] - \frac{1}{\mathcal{D}}[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]\right) \quad (27)$$

Enfin, d'après les résultats expérimentaux, à l'équilibre, on a :

$$\frac{1}{\mathcal{D}} = 0{,}17$$

d'où

$$\frac{\partial[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]}{\partial t} = k_1'\left([UO_2(Cl)_4^{2-}] - 0{,}17\,[\overline{(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}}]\right) \quad (28)$$

C'est donc l'équation (28) qui sera utilisée dans COMSOL Multiphysics® pour la modélisation du transfert de masse.

V-3.b. Spécifications de la modélisation

Généralités

Tous les calculs concernant le transfert de masse sont réalisés à l'état stationnaire en utilisant le solveur direct SPOOLES.

Pour limiter le nombre de cellules, la géométrie a été étudiée en deux dimensions avec des caractéristiques identiques à celles des microsystèmes utilisés de manière expérimentale pour faciliter les comparaisons : L = 8 cm ou 12 cm ou 20 cm, H = 100 µm et h = 50 µm.

Les caractéristiques physico-chimiques et les conditions initiales sont reportées dans le tableau 35.

Paramètre	Phase aqueuse	Phase organique
$D_{UO2(Cl)42-}$ ($m^2.s^{-1}$)	10^{-8*}	-
$D_{(R4N+)2UO2(Cl)42-}$ ($m^2.s^{-1}$)	-	10^{-9**}
ρ ($kg.m^{-3}$)	1081	750
µ (mPa.s)	1,27	1,48
Q_{init} ($m^3.s^{-1}$)	$2{,}77.10^{-11}$	$2{,}21.10^{-11}$
Q_{final} ($m^3.s^{-1}$)	$2{,}53.10^{-11}$	$2{,}46.10^{-11}$
v_0 ($m.s^{-1}$)	0,0139	0,0111
$[UO_2(Cl)_4^{2-}]$ ($mol.m^{-3}$)	0,01	-

Tableau 35 : Caractéristiques physico-chimiques et conditions initiales utilisées pour la modélisation du transfert de masse couplée à l'hydrodynamique pour le système U/Aliquat® 336, *[300], **[229].

On remarque une légère variation des débits des deux phases en entrée et en sortie du microsystème. Cette différence est un résultat donné par la modélisation de l'hydrodynamique

et s'explique par le fait que les écoulements des deux phases s'équilibrent lorsqu'ils sont pleinement développés (longueur d'entrée).

Mécanisme interfacial

Ici, on considère que l'espèce $UO_2(Cl)_4^{2-}$ ne peut pas diffuser en phase organique (« inactive » pour la modélisation) et l'espèce $(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}$ ne peut pas diffuser en phase aqueuse (« inactive »). Les conditions limites sont décrites dans le tableau 36.

Type de limite	Condition limite	Equation
paroi	non-glissement	$n.N = 0\ ; N = -D\nabla C + \vec{v}C$
entrée	concentration	$C = C_0$
sortie	flux convectif	$n.(-D\nabla C) = 0$
interface	flux entrant	$-n.N = N_0\ ;\ N = -D\nabla C + \vec{v}C$

Tableau 36 : Conditions limites et équations associées pour la modélisation du transfert de masse couplée à l'hydrodynamique pour le système U/Aliquat® 336.

Le modèle de transfert de masse est schématisé sur la figure 85 :

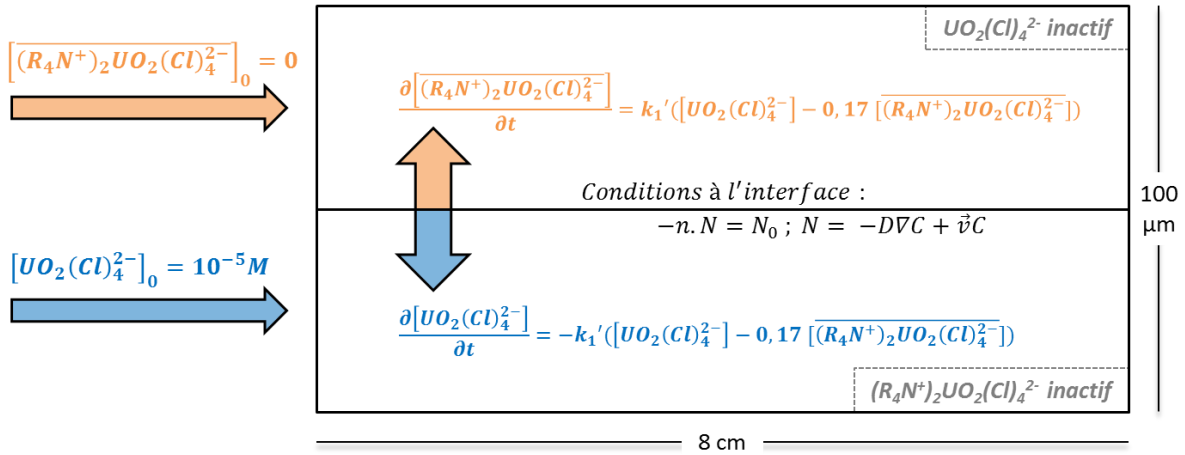


Figure 85 : Représentation du modèle numérique de transfert de masse utilisé dans COMSOL Multiphysics® pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v) dans le *n*-dodécane.

Conditions de maillage

Après la détermination des spécifications de la modélisation en termes de paramètres physico-chimiques et de mécanisme, il est nécessaire de créer un maillage adapté à la géométrie utilisée. Or, nous savons que le mécanisme étudié est un mécanisme interfacial d'où l'importance d'avoir un maillage resserré au niveau de l'interface afin d'avoir la modélisation la plus fine possible. Ainsi, le maillage utilisé pour la puce de 8 cm de long contient 8000 cellules dans la longueur et 40 cellules dans la largeur mais ces dernières sont réparties de manière à avoir un maillage plus fin aux abords de l'interface (figure 86). Pour les puces de 12 cm et de 20 cm, le nombre de cellules devient très important. C'est pourquoi, on a décidé

de conserver les résultats hydrodynamiques et de transfert de masse obtenus dans la puce de 8 cm et de les utiliser comme conditions initiales pour les puces de 12 cm et de 20 cm. Cela permet de ne pas utiliser une géométrie trop grande et donc de limiter le nombre de mailles requises. Il faut noter, cependant, que les résultats repris de la puce de 8 cm sont enregistrés à 4 cm du début du microcanal afin d'éviter les éventuelles variations liées aux effets de bord présents au niveau des sorties des deux phases.

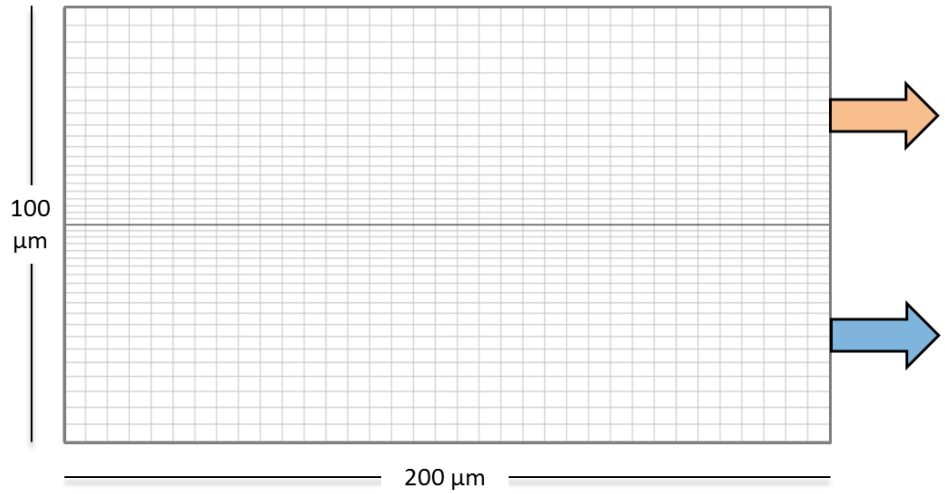


Figure 86 : Portion de maillage utilisée pour la modélisation numérique de l'hydrodynamique et du transfert de masse par COMSOL Multiphysics® pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane.

V-3.c. Profils de concentration

Pour pouvoir utiliser la modélisation, il reste maintenant à déterminer la constante cinétique apparente k_1'. Pour cela, différentes valeurs de k_1' sont introduites dans le modèle pour la puce de 8 cm et les rendements d'extraction obtenus par la modélisation (R_{th}) sont comparés au rendement d'extraction obtenu de manière expérimentale (R_{exp} = (76,3 ± 0,7) % pour L = 8 cm). Les valeurs de k_1' et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 37 :

k_1' (m.s^{-1})	**$2{,}50.10^{-5}$**	**$2{,}00.10^{-5}$**	**$1{,}60.10^{-5}$**	**$1{,}50.10^{-5}$**	**$1{,}00.10^{-5}$**
L (cm)			8		
$[UO_2(Cl)_4^{2-}]_{init}$ (mol.m^{-3})			$1{,}00.10^{-2}$		
$[UO_2(Cl)_4^{2-}]_{final}$ (mol.m^{-3})	$1{,}92.10^{-3}$	$2{,}19.10^{-3}$	$2{,}59.10^{-3}$	$2{,}73.10^{-3}$	$3{,}83.10^{-3}$
$[(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}]_{final}$ (mol.m^{-3})	$9{,}28.10^{-3}$	$8{,}99.10^{-3}$	$8{,}57.10^{-3}$	$8{,}42.10^{-3}$	$7{,}28.10^{-3}$
R_{th} (%)	82,5	80,0	76,3	75,0	65,0

Tableau 37 : Valeurs de k_1' introduites dans le modèle du transfert de masse pour le système U/Aliquat® 336 et résultats obtenus.

Logiquement, on observe qu'une augmentation de k_1' conduit à une augmentation du rendement d'extraction observé en sortie de la puce de 8 cm. Il s'avère qu'une constante k_1'

égale à $1{,}6.10^{-5}$ m.s^{-1} permet d'obtenir un rendement d'extraction similaire à celui obtenu de manière expérimentale $R_{th} = R_{exp} = 76{,}3$ %. Ainsi, on choisit d'introduire cette constante pour la modélisation du transfert de masse dans les puces de 12 cm et de 20 cm. Les résultats sont décrits dans le tableau 38.

L (cm)	8	12	16	20
k_1' (m.s^{-1})		$1{,}60.10^{-5}$		
$[UO_2(Cl)_4^{2-}]_{init}$ (mol.m^{-3})		$1{,}00.10^{-2}$		
$[UO_2(Cl)_4^{2-}]_{final}$ (mol.m^{-3})	$2{,}59.10^{-3}$	$1{,}71.10^{-3}$	$1{,}62.10^{-3}$	$1{,}60.10^{-3}$
$[(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}]_{final}$ (mol.m^{-3})	$8{,}57.10^{-3}$	$9{,}49.10^{-3}$	$9{,}54.10^{-3}$	$9{,}50.10^{-3}$
R_{th} (%)	**76,3**	**84,4**	**85,2**	**85,4**
R_{exp} (%)	76,3	85,4	--	85,4

Tableau 38 : Résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour le transfert de masse du système U/Aliquat® 336 dans des puces de différentes longueurs avec $Q_{aq}/Q_{org} = 1{,}2$.

Les profils des concentrations $[UO_2(Cl)_4^{2-}]$ et $[(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}]$ obtenus par la modélisation sont représentés figure 87 et figure 88 respectivement. On remarque que la concentration de $UO_2(Cl)_4^{2-}$ diminue tout au long du microcanal selon l'axe x. Au contraire, la concentration de $(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}$ augmente tout au long du microcanal. On peut également noter que les profils de concentration ne sont pas uniformes dans la largeur du microcanal dédiée à chaque phase. Notamment, pour la phase organique, on remarque que $[(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}]$ est plus élevée proche de l'interface que près de la paroi opposée du microcanal. Cet effet est dû au fait que le complexe créé à l'interface va diffuser dans la phase organique mais cette diffusion n'est pas instantanée.

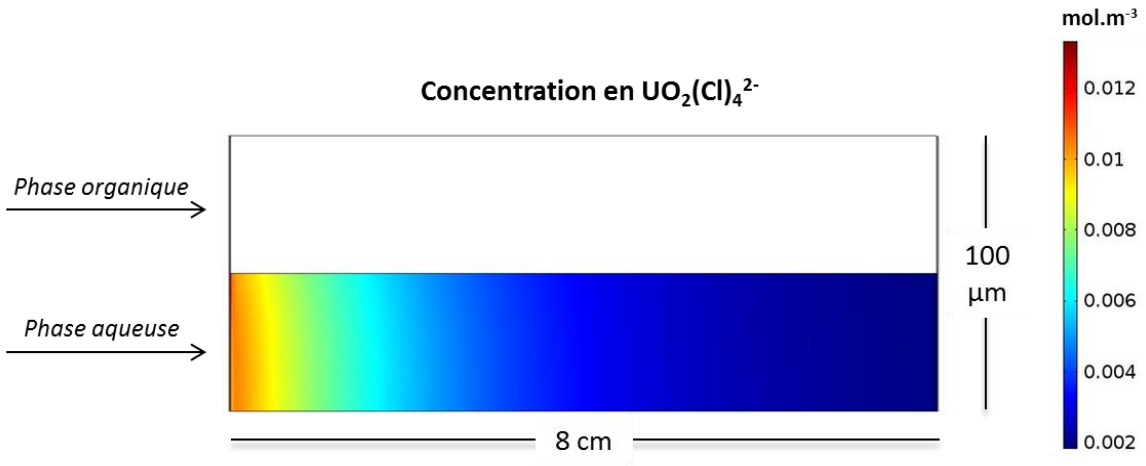


Figure 87 : Modélisation numérique de la concentration de $UO_2(Cl)_4^{2-}$ dans le plan x0y d'une puce ICC-DY10 (L = 8 cm, H = 100 µm) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec $Q_{aq}/Q_{org} = 1{,}2$.

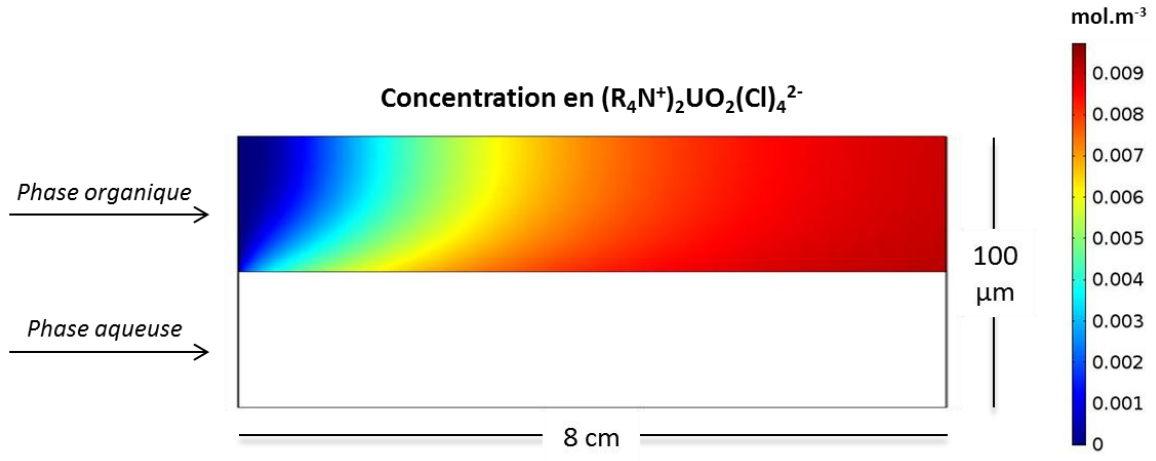


Figure 88 : Modélisation numérique de la concentration de $(R_4N^+)_2UO_2(Cl)_4^{2-}$ dans le plan x0y d'une puce ICC-DY10 (L = 8 cm, H = 100 µm) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{aq}/Q_{org} = 1,2.

Enfin, les résultats théoriques et expérimentaux sont reportés sur la figure 89 pour les différentes longueurs de puce :

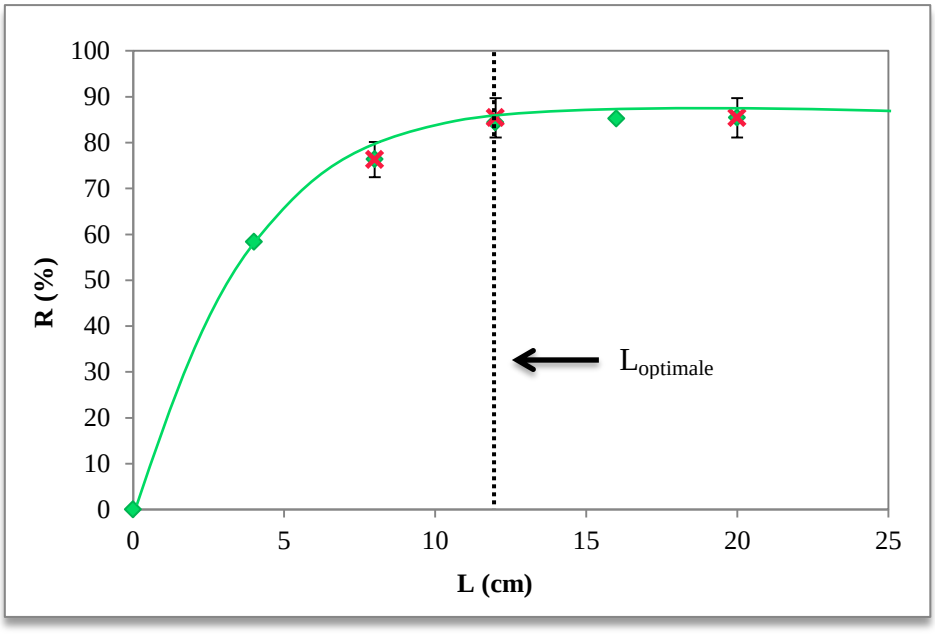


Figure 89 : Représentation du rendement d'extraction en sortie de puce en fonction de la longueur du microcanal pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M, [HCl] = 5 M, [Aliquat® 336] = 10^{-2} M, 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane avec Q_{aq} = 0,10 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,08 mL.h^{-1} : résultats théoriques en vert (♦) et résultats expérimentaux en rouge (x).

Grâce à cette modélisation et à la courbe représentant le rendement en fonction de la longueur L du microcanal (figure 89), on peut déterminer la longueur minimale pour obtenir le meilleur rendement d'extraction. On obtient $L_{optimale}$ ≈ 12 cm pour le système U/Aliquat® 336.

V-3.d. Conclusion

Différents types de modélisation du transfert de masse peuvent être réalisés, d'une part un transfert de masse par diffusion seule et d'autre part un transfert de masse par diffusion et réaction chimique. Dans le cas du système chimique U/Aliquat® 336, il y a une réaction chimique à l'interface conduisant au transfert de masse de l'uranium initialement en phase aqueuse vers la phase organique. Il était donc indispensable de tenir compte à la fois de la diffusion de l'uranium sous ses différentes formes dans les phases aqueuse et organique et également de la réaction chimique d'échange anionique se produisant à l'interface. Cette réaction interfaciale a été intégrée au modèle à travers le rendement d'extraction de l'uranium obtenu expérimentalement à l'équilibre. Le modèle développé nécessite la connaissance du rendement d'extraction pour un rapport V_{aq}/V_{org} fixé et de la constante cinétique apparente de la réaction d'extraction k_1' qui a donc été déterminée par un processus de modélisation par essai/erreur ($k_1' = 1{,}6.10^{-5}$ m.s^{-1}).

Nous pouvons également noter que la modélisation du transfert de masse a été couplée à la modélisation de l'hydrodynamique afin d'être la plus représentative possible de la réalité. Les résultats ainsi obtenus par calcul numérique sont tout à fait cohérents avec les résultats expérimentaux pour le système chimique étudié (U/Aliquat® 336) et différentes longueurs de microcanal (L = 8 cm, 12 cm et 20 cm). Ces résultats permettent donc de valider le modèle du couplage hydrodynamique / transfert de masse développé.

Du point de vue du prototypage, la modélisation du transfert de matière permet de définir la dernière caractéristique géométrique qui manquait, à savoir la longueur optimale du microcanal nécessaire au rendement maximal d'extraction.

V-4. Conclusion

Actuellement, la majorité des études de modélisation réalisée en microsystème intègre les composantes hydrodynamiques et de transport des espèces sans toutefois tenir compte d'autres aspects importants que sont la réaction chimique et le transfert de chaleur par exemple. Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, la réaction chimique est un des éléments clés du transfert de masse d'une phase vers l'autre. Dès lors, il est indispensable d'intégrer cet aspect à une modélisation réaliste. Dans notre étude, nous avons donc tout d'abord développé deux modèles hydrodynamiques des écoulements en microsystème. Le premier, analytique,

permet notamment de prévoir la position de l'interface dans un microsystème à section symétrique. Le second, numérique, permet, connaissant les viscosités des deux phases immiscibles d'optimiser les paramètres profondeur, largeur et aire interfaciale spécifique du microsystème adapté.

En tenant compte des résultats de la modélisation de l'hydrodynamique, nous avons étudié le transfert de masse par diffusion et réaction chimique. Nous avons ainsi pu constater que le modèle numérique développé permettait d'obtenir des résultats théoriques en parfaite adéquation avec les résultats expérimentaux pour le système chimique U/Aliquat® 336. Ce modèle permet de déterminer la valeur de la longueur minimale du microcanal nécéssaire à l'extraction avec le meilleur rendement.

- Chapitre VI -

Développements analytiques et applications à la séparation d'éléments d'intérêt pour l'analyse radiochimique



Chapitre

VI- Développements analytiques et applications à la séparation d'éléments d'intérêt pour l'analyse radiochimique

Plus que n'importe quelle autre technique séparative, les analystes ont tout intérêt à miniaturiser l'extraction liquide-liquide. A l'échelle macroscopique, elle consomme une grande quantité de solvants et elle est difficile à coupler avec d'autres étapes séparatives ou d'analyse. Dans ce chapitre, notre objectif est de montrer la faisabilité des procédés à flux continu en microsystèmes, étape nécessaire avant d'amorcer l'automatisation des procédés. Plusieurs couplages ont été mis en œuvre pour le système chimique U/Aliquat® 336:

- les opérations unitaires d'extraction et de désextraction ont été réalisées par :
  - couplage de deux microsystèmes dédiés chacun à une opération,
  - intégration des deux opérations sur un même microsystème.
- le couplage de la désextraction et de la mesure par ICP-MS.

L'utilisation d'un microsystème pour la concentration des éléments est illustrée pour le système Eu/DMDBDTMA.

Enfin, des séparations élémentaires en microsystèmes ont été développées avec les deux extractants Aliquat® 336 et DMDBTDMA.

VI-1. Matériels et méthodes

VI-1.a. Réactifs chimiques

Les réactifs chimiques utilisés ont été décrits dans le chapitre IV (IV-1.a)

VI-1.b. Préparation des solutions

La méthode de préparation des solutions organiques pour l'extraction est identique à celle décrite dans la partie IV.1.b, avec les compositions suivantes :

- DMDBTDMA/*n*-dodécane : [DMDBTDMA] = 1,0 M
- Aliquat® 336/1-décanol/*n*-dodécane : [Aliquat® 336] = 10^{-2} M avec 1 % (v/v) de 1-décanol

Les solutions aqueuses sont préparées par ajout d'une quantité pesée de l'analyte dans l'acide nitrique ou chlorhydrique.

- Eu/HNO_3 (avec le DMDBTDMA) : [Eu(III)] = 10^{-2} M et [HNO_3] = 4 M
- Eu/Sm/HNO_3 (avec le DMDBTDMA) : [Eu(III)] = 10^{-2} M, [Sm(III)] = 10^{-2} M et [HNO_3] = 4 M
- U/HCl (avec l'Aliquat® 336) : [U(VI)] = 10^{-5} M et [HCl] = 5 M
- U/Co/HCl (avec l'Aliquat® 336) : [U(VI)] = 10^{-5} M, [Co] = 10^{-5} M et [HCl] = 5 M
- HNO_3 pour la désextraction : [HNO_3] = 0,1 M

Comme mentionné précédemment, les phases organiques et aqueuses sont pré-équilibrées avant l'ajout des éléments en phase aqueuse par mise en contact et agitation magnétique forte pendant 3 heures.

VI-1.c. Détermination des analytes

La détermination de l'europium, du samarium, de l'uranium et du cobalt a été réalisée grâce à un ICP-MS 7700 x (Agilent Technologies). Chaque échantillon est dilué dans une solution d'HNO_3 2 % avant analyse de sorte que la concentration de métal n'excède pas 10 µg.L^{-1}. La détection de l'europium, du samarium, de l'uranium et du cobalt a été faite respectivement aux masses 152, 153, 238 et 59. Le principe de mesure ainsi que les paramètres instrumentaux sont détaillés en annexe 3.

VI-1.d. Expériences en batch

VI-1.d.(i). Extraction liquide-liquide

La méthode de mesure d'extraction liquide-liquide en batch à l'équilibre est identique à celle décrite dans la partie IV.1.e.(i).

VI-1.d.(ii). Désextraction pour le système U/Aliquat® 336

Pour les expériences de désextraction, la phase organique utilisée a d'abord été chargée en métal dans une expérience en batch selon le protocole d'extraction liquide-liquide en batch décrit dans la partie IV.1.e.(i), puis mise en contact avec un volume égal (300 µL) de phase aqueuse [HNO_3] = 0,1 M dans un tube Eppendorf® de 2 mL. Les deux phases ont été agitées à l'aide d'un thermomixer Eppendorf® afin d'atteindre l'équilibre dans les conditions suivantes : T = 293 K, 1400 tour/min, $t_{agitation}$ = 48 h. Après centrifugation, les concentrations finales de l'analyte dans la phase aqueuse ont été déterminées par ICP-MS. Le coefficient de distribution et le rendement de désextraction ont été calculés à partir des concentrations de l'analyte en phase aqueuse avant et après désextraction. La répétabilité des mesures a été évaluée sur 5 répliques.

VI-1.e. Expériences en microsystème

Toutes les solutions injectées en microsystème sont filtrées avant utilisation et toutes les mesures sont effectuées à 293 K. La répétabilité des expériences est évaluée à partir de 5 répliques.

Les caractéristiques des microsystèmes ont été décrites dans la partie IV-1.f.(ii) et le montage expérimental utilisé pour la désextraction et la préconcentration est le même que celui décrit dans la partie IV-1.f.(i).

- Couplage extraction / désextraction en microsystèmes pour le système U/Aliquat® 336

D'une part, le couplage extraction / désextraction a été réalisé avec deux puces en série. Le couplage en série d'une puce d'extraction et d'une puce de désextraction, schématisé sur la figure 90, permet d'injecter la phase aqueuse à extraire dans la puce n°1 et la phase aqueuse de désextraction dans la puce n°2. La phase organique est injectée dans la puce n°1 pour être chargée en analyte (étape d'extraction) puis elle est injectée en continu dans la puce n°2 pour être appauvrie (étape de désextraction). Les caractéristiques des connexions sont identiques à celles décrites dans la partie IV-1.f.(i).

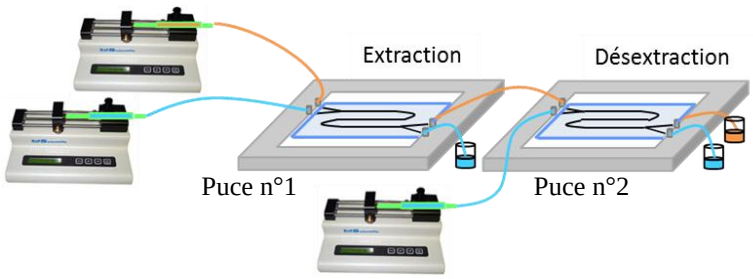


Figure 90. Schéma du montage expérimental pour le couplage d'une puce d'extraction liquide-liquide et d'une puce de désextraction.

D'autre part, le couplage extraction / désextraction a également été réalisé sur une seule et même puce (microsystème DR14920 schématisé sur la figure 91 commercialisé par l'IMT). La partie représentée en vert correspond à la zone d'extraction de l'uranium avec une phase aqueuse $\varphi_{aq,1}$ contenant de l'uranium et une phase organique initialement sans uranium φ_{org}. La partie représentée en violet correspond à la zone de désextraction avec la phase organique issue de la zone 1 après l'étape d'extraction et une phase aqueuse de desextraction $\varphi_{aq,2}$.

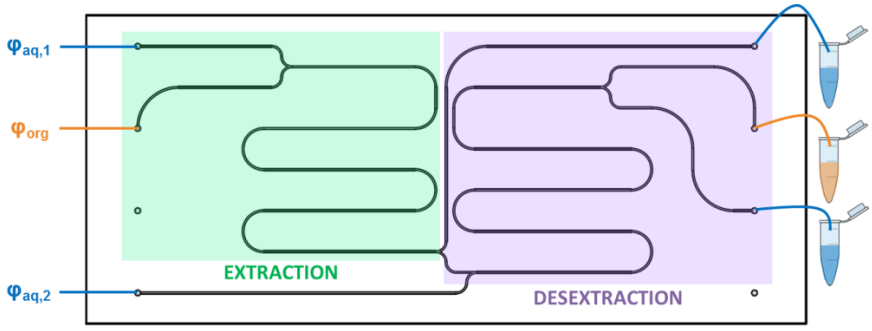


Figure 91 : Schéma du microsystème en verre DR14920 utilisé pour le couplage extraction/désextraction (Longueurs respectives des microcanaux pour l'extraction et la désextraction $L_1 = L_2 = 10$ cm, largeur H = 100 µm, épaisseur W = 40 µm).

- Couplage microsystème/ICP-MS pour le système U/Aliquat® 336

Pour coupler la désextraction à la mesure de l'uranium par ICP-MS, un microsystème ICC-DY200 et un micronébuliseur G3285-80002 C-Flow PFA Concentric (50 µL.min^{-1}) (Agilent) ont été utilisés. Les conditions de mesure sont reportées en annexe 3. La solution aqueuse de désextraction enrichie en uranium s'écoulait de la puce par un capillaire (diamètre interne 125 µm, diamètre externe 510 µm) raccordé au capillaire du micronébuliseur grâce à un adaptateur (figure 92).

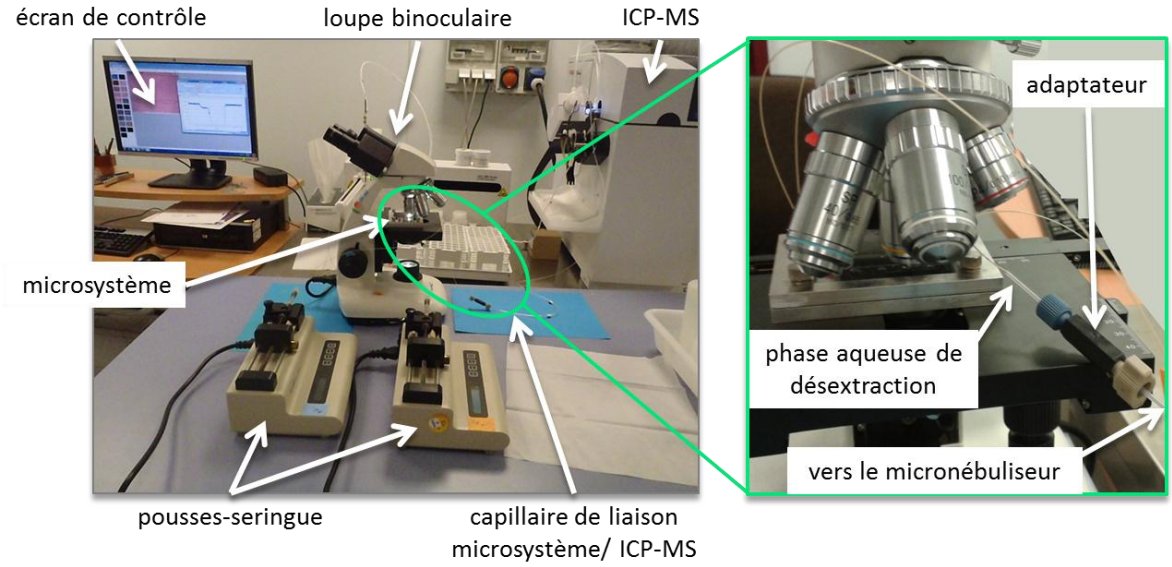


Figure 92 : Photographies du montage utilisé pour le couplage désextraction/ICP-MS

VI-2. Couplages

Le couplage d'opérations unitaires en microsystème a été proposé par l'équipe de Kitamori [183] pour l'extraction et la désextraction de Co(II) et Cu(II) avec le 2-nitroso-1-naphthol dans du xylène. Cette méthodologie, dite de procédé chimique à flux continu, est fondée sur une combinaison d'opérations unitaires [140]. Kagawa *et al.* [361] ont réalisé le couplage extraction/désextraction/ICP-MS. L'analyte est le cuivre séparé d'une matrice aluminium par extraction par la 8-hydroxyquinoline. A ce jour, nous n'avons pas trouvé d'autres articles relatant des couplages de transfert de matière en microsystème biphasique à flux parallèles. Or c'est précisément l'intérêt si particulier de la miniaturisation de l'extraction liquide-liquide qui se joue dans ces études de faisabilité. En effet, l'extraction liquide-liquide à l'échelle microscopique peut enfin bénéficier des techniques de couplages. L'objectif de cette partie est de montrer la faisabilité des procédés à flux continu en microsystèmes, étape nécessaire avant d'amorcer l'automatisation des procédés. Plusieurs couplages ont été mis en œuvre.

Les opérations unitaires extraction et désextraction ont d'abord été réalisées par :

- couplage de deux microsystèmes dédiés chacun à une opération,
- intégration des deux opérations sur un même microsystème.

La faisabilité du couplage désextraction/ICP-MS a ensuite été testée.

Puisque nous avons vu au chapitre IV que l'extraction liquide-liquide de l'uranium par l'Aliquat® 336 en microsystème permettait d'une part, d'obtenir de bonnes performances d'extraction tout en ayant des temps de contact très faibles et, d'autre part, d'établir plus

facilement les écoulements adaptés à la récupération des phases séparées, c'est ce système chimique qui a été sélectionné pour ces études.

VI-2.a. Optimisation de la désextraction

Avant de réaliser le couplage d'une puce d'extraction liquide-liquide et d'une puce de désextraction, il est nécessaire d'étudier les conditions chimiques de désextraction en batch puis de les tester en microsystème sans couplage.

VI-2.a.(i). Etude de la désextraction en batch à l'équilibre

La phase organique contenant l'Aliquat® 336 à une concentration égale à 10^{-2} M et de l'uranium à une concentration égale à $8{,}5.10^{-6}$ M (85 % de 10^{-5} M qui correspond à la quantité d'uranium transférée de la phase aqueuse vers la phase organique à l'équilibre comme nous l'avons vu au chapitre IV) est mise en contact avec une phase aqueuse $[HNO_3]$ = 0,1 M. Cette diminution de l'acidité de la phase aqueuse et surtout le changement de milieu (passage des ions chlorures 4 M aux ions nitrates 0,1 M) permettent la désextraction de l'uranium. Le rendement de désextraction obtenu est $R_{U,\ désextraction\ batch}$ = (100 ± 2,9) %, ce qui montre que la désextraction de l'uranium en phase aqueuse est totale à l'équilibre.

VI-2.a.(ii). Etude de la désextraction en microsystème

Dans un premier temps, la désextraction en microsystème a été étudiée pour une longueur de microcanal L = 8 cm (ICC-DY10). D'abord, nous avons déterminé le domaine d'utilisation du microsystème pour ce nouveau couple de phases $[HNO_3]$ = 0,1 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M. Le débit aqueux minimal à appliquer pour avoir des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie du microsystème est Q_{aq} = 0,3 $mL.h^{-1}$. De plus, l'obtention de phases séparées passe par l'application de débits de phases aqueuse et organique avec un rapport $Q_{aq}/Q_{org} \approx 1{,}5$ directement lié au rapport $\mu_{org}/\mu_{aq} \approx 1{,}5$ (avec μ_{aq} = 0,982 mPa.s pour $[HNO_3]$ = 0,1 M).

Cette fois, c'est la phase organique que nous voulons appauvrir alors l'optimisation de la désextraction pourrait, logiquement, se faire par l'optimisation de t_{org}. Toutefois ici, la finalité de cette étude est de coupler l'extraction et la désextraction sur deux puces en série, ce qui

implique que le débit organique est déjà imposé par la première étape d'extraction. Dès lors, nous ne pouvons que faire varier le débit de la phase aqueuse de désextraction HNO_3 0,1 M. Ainsi, nous avons étudié l'influence de Q_{aq} sur les performances de désextraction afin de faire varier t_{aq}. L'évolution du rendement de désextraction de l'uranium par l'acide nitrique dans le microsystème ICC-DY10 avec t_{aq} est présentée sur la figure 93.

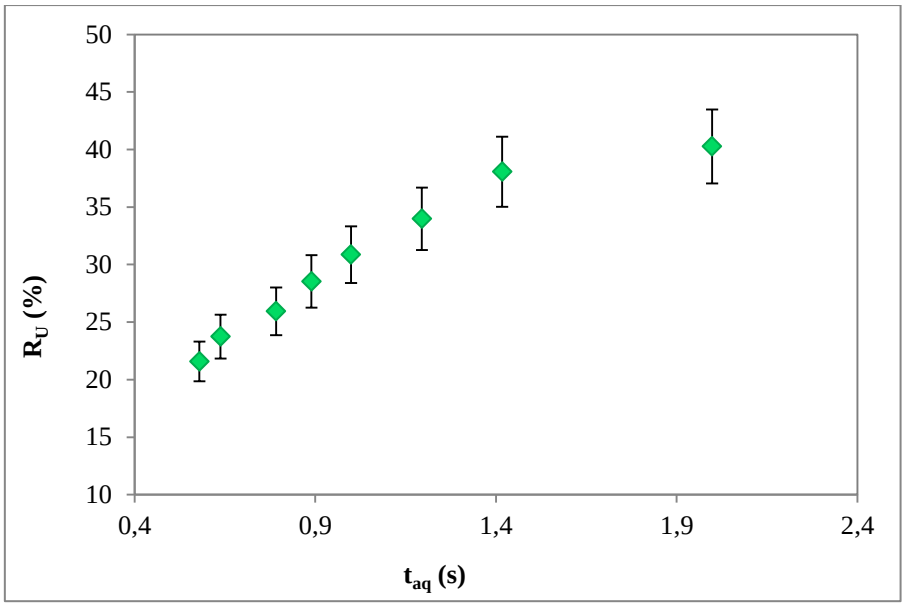


Figure 93. Evolution du rendement de désextraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = $8{,}5.10^{-6}$ M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 1{,}5$, T = 293 K.

Le rendement de désextraction de l'uranium par [HNO_3] = 0,1 M augmente avec les temps de contact de la phase aqueuse pour atteindre une valeur maximale R_U = (40,3 ± 0,7) % pour t_{aq} = 2,0 s correspondant à Q_{aq} = 0,3 $mL.h^{-1}$.

Comme la désextraction de l'uranium dans ce microsystème n'est pas totale, nous avons cherché à améliorer les performances de désextraction en augmentant la longueur du microcanal. Ainsi, l'étape suivante a consisté à réaliser dans un deuxième temps la désextraction dans une puce d'une longueur de 20 cm (ICC-DY200) afin d'augmenter les temps de contact. Les résultats obtenus sont présentés figure 94. Notons que, pour cette puce, le débit aqueux minimal à appliquer pour avoir des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie du microsystème est Q_{aq} = 0,6 $mL.h^{-1}$, ce qui est plus élevé que pour la puce de 8 cm.

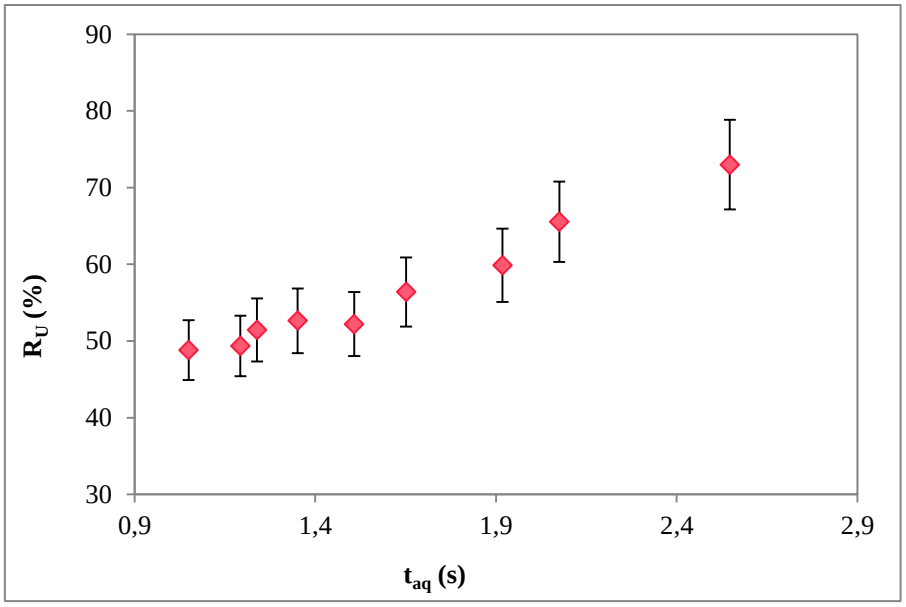


Figure 94. Evolution du rendement de désextraction de l'uranium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 8,5.10^{-6} M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M dans le cas du microsystème ICC-DY200 (L = 20 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 1,5$, T = 293 K.

Comme précédemment, le rendement de désextraction augmente avec les temps de contact de la phase aqueuse jusqu'à atteindre un rendement maximal R_U = (73,0 ± 1,3) % pour t_{aq} = 2,6 s correspondant à Q_{aq} = 0,6 mL.h^{-1}. Nous voyons ainsi que la désextraction n'est pas totale malgré un bon rendement de désextraction. Pour l'améliorer, différentes pistes peuvent être envisagées : nous pourrions utiliser une puce d'une longueur plus élevée mais, dans ce cas, l'hydrodynamique risque d'être un facteur limitant d'où l'intérêt d'utiliser une puce contenant une structure guide. D'autres techniques peuvent être utilisées pour augmenter ce rendement, c'est notamment le cas des écoulements à contre-courant mais nous avons vu au chapitre IV que ces écoulements sont particulièrement difficiles à stabiliser pour des longueurs de puce élevées et sans fonctionnalisation chimique de surface. Dès lors, nous décidons de continuer à utiliser les puces de 8 cm et de 20 cm à co-courant pour réaliser le couplage extraction / désextraction sur deux puces en série.

VI-2.b. Couplages extraction/désextraction

VI-2.b.(i). Couplage extraction/désextraction avec deux puces

- Puces ICC-DY10

Dans un premier temps, nous décidons de réaliser le couplage de deux microsystèmes ICC-DY10 (L = 8 cm) en série pour l'extraction et la désextraction afin de déterminer les

conditions hydrodynamiques pour l'obtention d'écoulements parallèles et séparés en sortie des deux puces. Le montage expérimental, schématisé figure 95, est mis en œuvre de la manière suivante :

- dans la puce n°1, la phase aqueuse HCl chargée en U(VI) et la phase organique sont injectées dans les entrées 1 et 2 respectivement, puis,
- en sortie de la puce n°1, la phase aqueuse HCl appauvrie est collectée dans un tube Eppendorf® alors que la phase organique enrichie en U(VI) circule en continu dans la puce n°2 connectée à la puce n°1 via un capillaire en PEEK.
- la phase aqueuse de désextraction HNO_3 est alors injectée dans l'entrée 1 de la puce n°2 et les deux phases, HNO_3 enrichie et Aliquat® 336 appauvrie, sont collectées en sortie du microsystème.

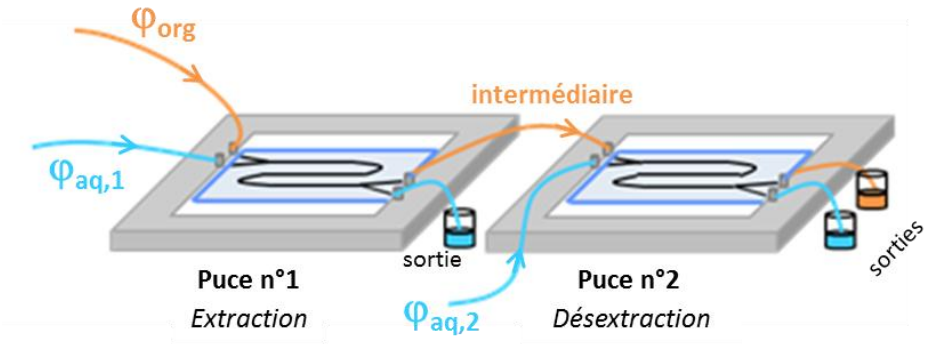


Figure 95. Schéma du couplage en série de deux microsystèmes pour l'extraction et la désextraction.

Lors des premiers essais de couplage, nous avons constaté qu'il était impossible d'avoir des écoulements séparés et parallèles en sortie des deux puces sans imposer de restrictions sur les sorties des phases aqueuses. En effet, non seulement la viscosité de la phase organique est supérieure à celle des phases aqueuses d'extraction et de désextraction mais en plus la perte de charge appliquée sur la phase organique dans la puce n°1 augmente par couplage avec la puce n°2 par rapport à un microsystème seul. Dès lors, la phase organique occupe beaucoup plus de place dans le microcanal que la phase aqueuse dans la puce n°1. Pour compenser cela, le montage est adapté en utilisant des capillaires de diamètre inférieur pour les sorties de deux phases aqueuses afin d'augmenter les pertes de charge appliquées sur ces deux phases. Les caractéristiques de chaque capillaire sont reportées dans le tableau 39.

Capillaire	Phase considérée	Diamètre interne ϕ_i	Longueur de capillaire L_{cap}
Entrée	$\varphi_{aq,1}$; $\varphi_{aq,2}$; φ_{org}	125 µm	55 cm
Intermédiaire	φ_{org}	125 µm	15 cm
Sortie	$\varphi_{aq,1}$	65 µm	30 cm
	$\varphi_{aq,2}$	65 µm + 125 µm	10 cm + 30 cm
	φ_{org}	125 µm	30 cm

Tableau 39. Dimensions des différents capillaires utilisés pour le montage du couplage extraction / désextraction dans deux puces ICC-DY10 (L = 8 cm) en série.

Les pertes de charge appliquées sur les deux phases en sortie des deux microsystèmes sont calculées selon les relations décrites au chapitre IV-4.c et les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 40.

	ICC-DY10 seul	Couplage ICC-DY10 / ICC-DY10	
		Puce n°1	*Puce n°2*
ΔP_{aq} (Pa)	$3{,}1.10^4$	$2{,}6.10^5$	$4{,}3.10^4$
ΔP_{org} (Pa)	$3{,}1.10^4$	$1{,}3.10^5$	$3{,}2.10^4$

Tableau 40 : Pertes de charge calculées au niveau de la jonction Y de sortie de chaque puce considérée avec des débits expérimentaux permettant la séparation des phases en sortie de chaque puce : Q_{aq} = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,85 mL/h pour ICC-DY10 seul, $Q_{aq,1}$ = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,90 mL/h pour la puce n°1 et $Q_{aq,2}$ = 0,50 mL/h et Q_{org} = 0,90 mL/h pour la puce n°2.

Pour ce couplage de deux puces ICC-DY10 et avec les restrictions au niveau des capillaires, le débit aqueux minimal à appliquer dans la puce n°1 pour avoir des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie des deux microsystèmes est $Q_{aq,1}$ = 0,4 mL.h^{-1}. Les conditions hydrodynamiques utilisées ainsi que les rendements d'extraction, de désextraction et du processus global ($R_{global} = R_{U,extraction} * R_{U,désextraction}$) sont donnés dans le tableau 41.

	PUCE n°1			PUCE n°2							
Q_{org} ($mL.h^{-1}$)	$Q_{aq,1}$ ($mL.h^{-1}$)	$t_{aq,1}$ (s)	$t_{org,1}$ (s)	$Q_{aq,2}$ ($mL.h^{-1}$)	$t_{aq,2}$ (s)	$t_{org,2}$ (s)	$t_{aq,total}$ (s)	$t_{org,total}$ (s)	extr. R_U (%)	désextr. R_U (%)	R_{global} (%)
0,36	0,40	1,4	1,7	0,20	2,1	2,0	3,5	3,7	54,3	35,6	**19,3**
0,45	0,50	1,1	1,3	0,25	1,8	1,6	2,9	2,9	50,4	29,5	**14,9**
0,54	0,60	1,0	1,0	0,30	1,4	1,3	2,4	2,3	47,9	27,6	**13,3**
0,63	0,70	0,8	0,9	0,35	1,2	1,2	2,0	2,1	52,6	21,2	**11,2**
0,72	0,80	0,7	0,8	0,40	1,0	1,0	1,7	1,8	52,6	17,6	**9,2**
0,81	0,90	0,6	0,7	0,45	1,0	0,9	1,6	1,6	42,8	18,9	**8,1**
0,90	1,00	0,6	0,7	0,50	0,9	0,8	1,5	1,5	38,0	18,8	**7,2**

Tableau 41. Débits expérimentaux appliqués pour le couplage extraction / désextraction (ICC-DY10) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, temps de contact calculés pour les phases aqueuses et organiques dans les deux puces et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K.

L'évolution du rendement global du couplage extraction / désextraction en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse avec la phase organique (étapes d'extraction et de désextraction) est représentée sur la figure 96.

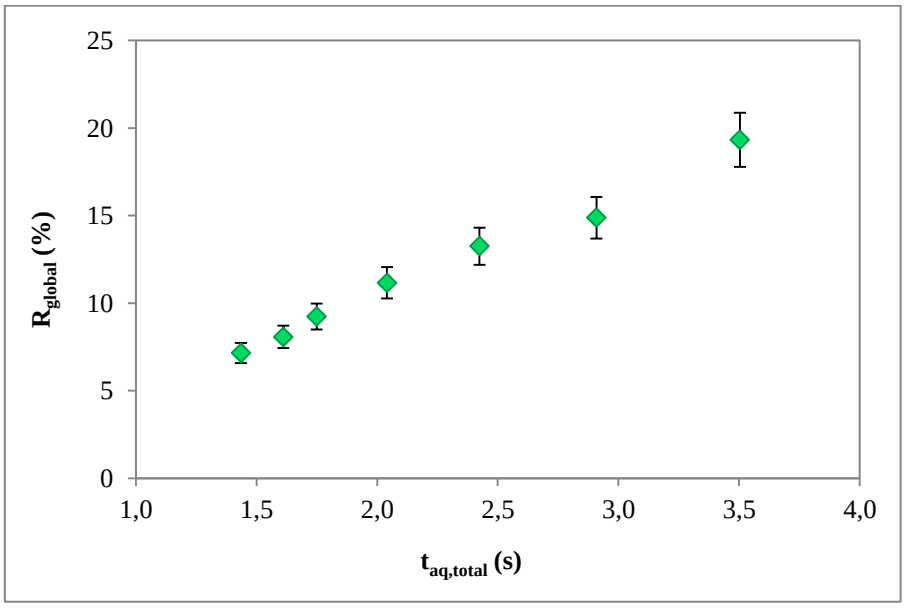


Figure 96. Evolution du rendement global du couplage extraction / désextraction (ICC-DY10) de l'uranium en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, T = 293 K.

Ce rendement global augmente avec le temps de contact de la phase aqueuse jusqu'à atteindre une valeur maximale R_{global} = (19,3 ± 1,0) % pour $t_{aq,total}$ = 3,5 s correspondant au débit minimal de phase aqueuse à appliquer dans la puce n°1 pour avoir des écoulements parallèles et séparés en sortie des deux puces ($Q_{aq,1}$ = 0,4 $mL.h^{-1}$). Cette valeur du rendement global est trop faible pour l'exploitation du processus d'un point du vue analytique mais néanmoins, ce

résultat a pour mérite de prouver la faisabilité du couplage extraction / désextraction dans deux puces mises en série.

Pour améliorer ce rendement global, on décide de tester dans un deuxième temps le couplage extraction / désextraction dans deux puces d'une longueur L = 20 cm (ICC-DY200) afin de travailler avec des temps de contact plus élevés. En effet, nous avons vu respectivement aux chapitres IV-4.b et VI-2.a que les rendements d'extraction et de désextraction sont meilleurs dans les puces de longueurs 20 cm.

- Puce ICC-DY200

Comme précédemment, il est nécessaire d'imposer des restrictions au niveau des capillaires de sortie de la phase aqueuse. Les caractéristiques des capillaires ainsi utilisés sont décrites dans le tableau 42.

Capillaire	Phase considérée	Diamètre interne ϕ_i	Longueur de capillaire L_{cap}
Entrée	$\varphi_{aq,1}$; $\varphi_{aq,2}$; φ_{org}	125 µm	55 cm
Intermédiaire	φ_{org}	125 µm	15 cm
Sortie	$\varphi_{aq,1}$	65 µm	40 cm
	$\varphi_{aq,2}$	125 µm	30 cm
	φ_{org}	125 µm	30 cm

Tableau 42. Dimensions des différents capillaires utilisés pour le montage du couplage extraction / désextraction dans deux puces ICC-DY200 (L = 20 cm) en série.

Les pertes de charge appliquées sur les deux phases en sortie des deux microsystèmes sont calculées pour le couplage dans les puces de 20 cm (tableau 43).

	ICC-DY200 seul	Couplage ICC-DY200 / ICC-DY200	
		Puce n°1	*Puce n°2*
ΔP_{aq} (Pa)	$3{,}1.10^4$	$2{,}6.10^5$	$2{,}3.10^4$
ΔP_{org} (Pa)	$3{,}1.10^4$	$1{,}5.10^5$	$2{,}3.10^4$

Tableau 43 : Pertes de charge calculées au niveau de la jonction en Y de sortie de chaque puce considérée avec des débits expérimentaux permettant la séparation des phases en sortie de chaque puce : Q_{aq} = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,87 mL/h pour ICC-DY10 seul, $Q_{aq,1}$ = 1,0 mL/h et Q_{org} = 0,65 mL/h pour la puce n°1 et $Q_{aq,2}$ = 0,95 mL/h et Q_{org} = 0,65 mL/h pour la puce n°2.

Pour ce couplage de deux puces ICC-DY200 et avec ces restrictions au niveau des capillaires, le débit aqueux minimal à appliquer dans la puce n°1 pour avoir des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie des deux microsystèmes est $Q_{aq,1}$ = 1,0 mL.h^{-1}. Ce débit est élevé et nous jugeons que pour des débits supérieurs, le rendement global ne pourra

pas être élevé. Ainsi, pour ce couplage, seul $Q_{aq,1}$ = 1,0 mL.h^{-1} est testé. Les conditions hydrodynamiques utilisées ainsi que les rendements d'extraction, de désextraction et du processus global sont donnés dans le tableau 44.

	PUCE n°1			PUCE n°2							
Q_{org} (mL.h^{-1})	$Q_{aq,1}$ (mL.h^{-1})	$t_{aq,1}$ (s)	$t_{org,1}$ (s)	$Q_{aq,2}$ (mL.h^{-1})	$t_{aq,2}$ (s)	$t_{org,2}$ (s)	$t_{aq,total}$ (s)	$t_{org,total}$ (s)	extr. R_U (%)	désextr. R_U (%)	R_{global} (%)
0,65	1,0	1,5	2,1	0,95	1,6	2,1	3,1	4,2	72,7	41,7	**30,3**

Tableau 44. Débits expérimentaux appliqués pour le couplage extraction / désextraction (ICC-DY200) pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, temps de contact calculés pour les phases aqueuses et organiques dans les deux puces et rendements d'extraction obtenus, T = 293 K.

Un rendement global maximum R_{global} = (30,3 ± 1,3) % est obtenu pour le couplage de deux puces de 20 cm en utilisant 2,6 µL de solvant et moins de 836 nL de phase aqueuse. Ainsi, le rendement global du couplage extraction/désextraction est amélioré par rapport à celui obtenu dans deux puces de 8 cm bien que le choix des conditions hydrodynamiques soit extrêmement limité.

VI-2.b.(ii). Couplage extraction/désextraction intégrées sur une même puce

Après avoir réalisé le couplage de deux microsystèmes dédiés chacun à une opération d'extraction puis de désextraction, nous avons étudié le couplage de ces deux opérations sur un même microsystème.

Le microsystème utilisé est représenté figure 97 avec la zone verte correspondant à la zone d'extraction avec les phases aqueuse [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M et organique [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) / *n*-dodécane et la zone violette correspondant à la zone de désextraction avec la phase organique après extraction chargée en uranium et la phase aqueuse de désextraction [HNO_3] = 0,1 M.

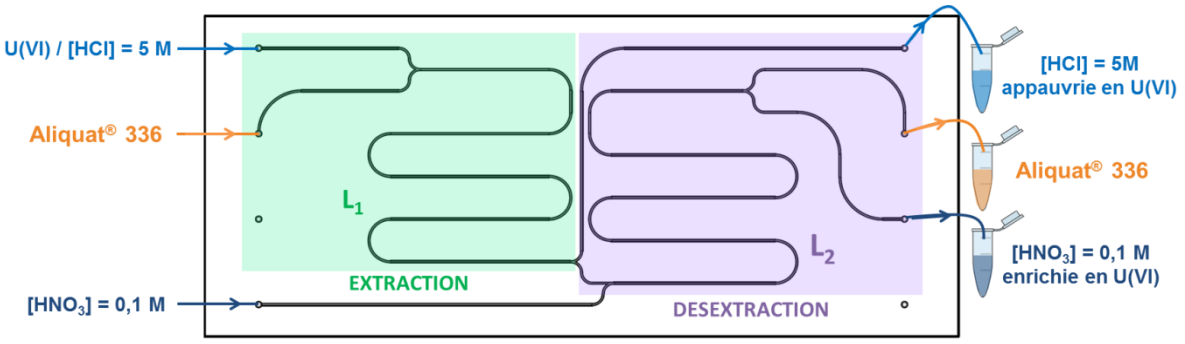


Figure 97 : Schéma de principe de l'extraction et de la désextraction intégrée sur une même puce pour le système U/Aliquat® 336, L_1=L_2=10 cm.

Comme pour le couplage de ces deux opérations sur deux microsystèmes différents, nous constatons qu'il est indispensable d'imposer des restrictions au niveau des sorties des deux phases aqueuses pour augmenter les pertes de charge appliquées sur ces deux phases. Pour cela, le montage est adapté en utilisant des capillaires de diamètre inférieur pour les sorties de ces deux phases. Les caractéristiques de chaque capillaire sont reportées dans le tableau 45.

Capillaire	Phase considérée	Diamètre interne ϕ_i	Longueur de capillaire L_{cap}
Entrée	$\varphi_{aq,1}$; $\varphi_{aq,2}$; φ_{org}	125 µm	55 cm
Sortie	$\varphi_{aq,1}$	65 µm	10 cm
	$\varphi_{aq,2}$	65 µm	10 cm
	φ_{org}	125 µm	30 cm

Tableau 45 : Dimensions des différents capillaires utilisés pour le montage du couplage extraction / désextraction dans une même puce DR14920.

Pour ce couplage des opérations d'extraction et de désextraction dans la puce DR14920, le débit minimal aqueux à appliquer pour l'étape d'extraction est $Q_{aq,1}$ = 0,7 mL.h^{-1} pour avoir des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie du microsystème. Les conditions hydrodynamiques utilisées ainsi que les rendements d'extraction, de désextraction et du processus global sont donnés dans le tableau 46.

	EXTRACTION			DESEXTRACTION							
Q_{org} ($mL.h^{-1}$)	$Q_{aq,1}$ ($mL.h^{-1}$)	$t_{aq,1}$ (s)	$t_{org,1}$ (s)	$Q_{aq,2}$ ($mL.h^{-1}$)	$t_{aq,2}$ (s)	$t_{org,2}$ (s)	$t_{aq,total}$ (s)	$t_{org,total}$ (s)	extr. R_U (%)	désextr. R_U (%)	R_{global} (%)
0,61	0,7	1,05	1,15	0,65	1,03	1,27	2,08	2,42	85,0	25,4	**21,6**
0,70	0,8	0,90	1,03	0,75	0,89	1,11	1,79	2,14	73,7	5,5	**4,0**
0,79	0,9	0,83	0,88	0,84	0,79	0,99	1,62	1,87	72,7	4,2	**3,0**
0,88	1,0	0,71	0,83	0,93	0,72	0,88	1,43	1,71	70,5	3,2	**2,2**

Tableau 46 : Débits expérimentaux appliqués pour le couplage extraction / désextraction dans la puce DR14920 pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) / *n*-dodécane / [HNO_3] = 0,1 M, T = 293 K.

Un rendement global maximum $R_{U,global}$ = 21,6 % est obtenu pour le couplage des opérations d'extraction et de désextraction sur un même microsystème DR14920 en utilisant seulement 382 nL de phase aqueuse et 418 nL de phase organique soit un volume total de 800 nL pour l'ensemble des deux opérations. Ce rendement d'extraction est relativement faible notamment à cause des conditions hydrodynamiques très limitées. Une des pistes d'amélioration de ce rendement global consisterait à réduire légèrement la longueur du microcanal d'extraction (puisqu'on voit que l'équilibre est pratiquement atteint même pour des débits élevés) et à augmenter la longueur du microcanal de désextraction. En effet, l'étape de désextraction semble être beaucoup plus lente que l'étape d'extraction. On pourrait également modifier la composition de la phase aqueuse de désextraction de manière à accélérer la cinétique de désextraction.

Néanmoins, les résultats obtenus ici constituent une preuve de faisabilité du couplage de plusieurs opérations unitaires sur une seule et même puce.

VI-2.c. Couplage désextraction/ICP-MS

L'étude du couplage désextraction en microsystème/ICP-MS a été réalisée en deux temps. Tout d'abord, des solutions de phase aqueuse contenant différentes concentrations en uranium (U(VI) / HNO_3) ont été injectées parallèlement à une phase organique [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane (sans uranium) dans le microsystème ICC-DY200 (L = 20 cm). Cette étape a servi d'étalonnage. La désextraction a ensuite été couplée à l'ICP-MS : une phase organique chargée en U(VI) (2,7 $ng.g^{-1}$ d'uranium soit 8,5 $nmol.L^{-1}$) a été injectée en entrée du microsystème ICC-DY200 alors que la phase aqueuse injectée était la phase aqueuse de désextraction, soit [HNO_3] = 0,1 M (initialement sans uranium). Les

résultats de l'étalonnage et du couplage désextraction / ICP-MS sont présentés sur la figure 98.

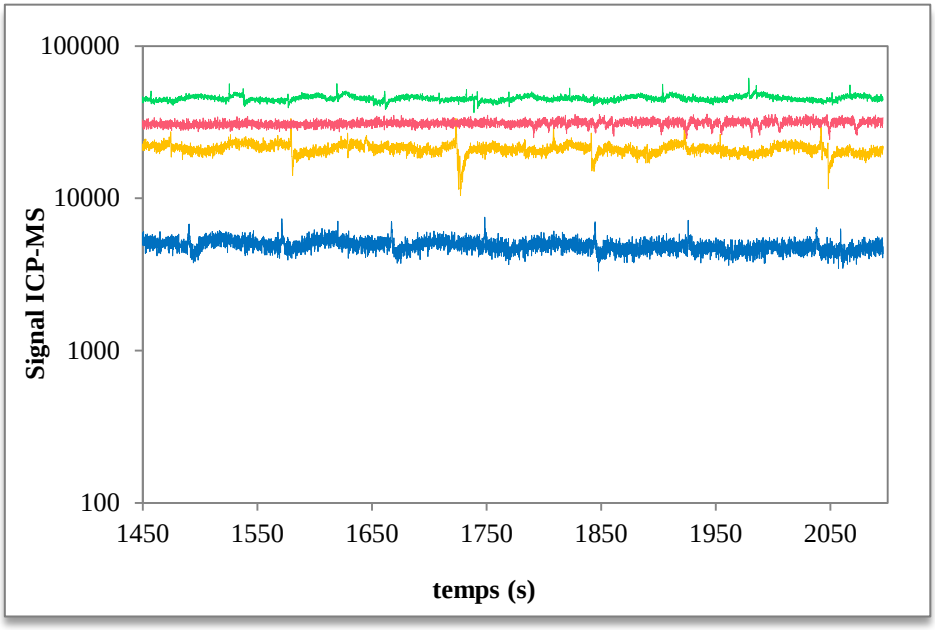


Figure 98 : Evolution du signal ICP-MS en sortie de la puce de désextraction ICC-DY200. En bleu : [U(VI)] = 0,1 ng.g^{-1}, en jaune : [U(VI)] = 0,5 ng.g^{-1}, en vert : [U(VI)] = 1,0 ng.g^{-1} (solutions étalons), en rouge : solution de [HNO_3] = 0,1 M après désextraction avec Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,79 mL.h^{-1}.

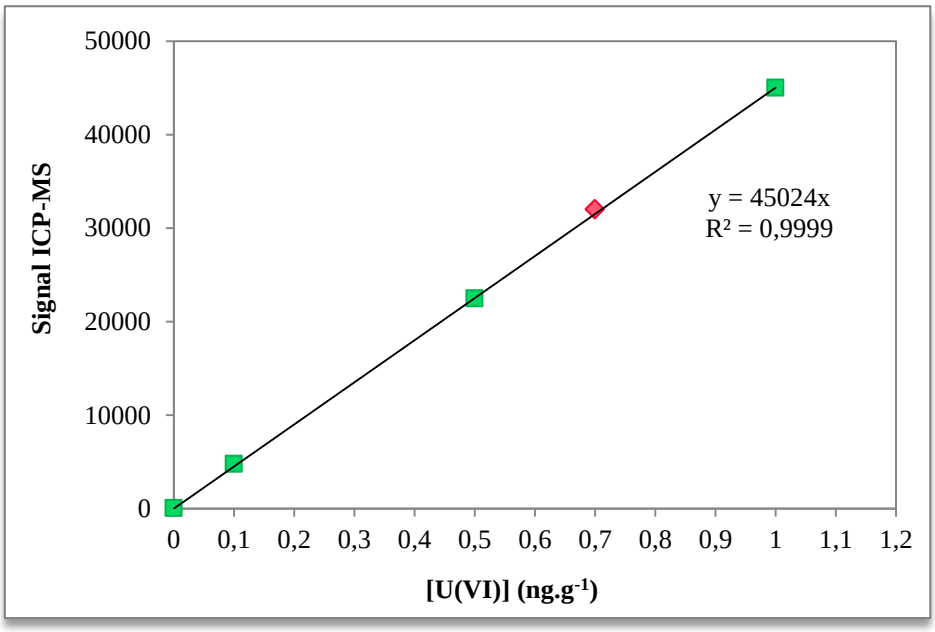


Figure 99 : Courbe d'étalonnage de [U(VI)] pour la mesure en ligne avec le montage expérimental ICC-DY200 / ICP-MS, les débits imposés sont Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,79 mL.h^{-1}. ♦ : étalons, ♦ : solution après désextraction.

Grâce à l'analyse en ligne des solutions étalons, nous avons pu établir une courbe d'étalonnage (figure 99) et déterminer une concentration de la solution de désextraction égale

à 0,7 ng.g^{-1} (2,9 nmol.L^{-1}), correspondant à un rendement de désextraction $R_{U,désextraction/ICP-MS}$ = 26 % avec les débits Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,79 mL.h^{-1} dans le microsystème ICC-DY200.

On constate que le rendement de désextraction obtenu pour le couplage désextraction en microsystème ICC-DY200 / ICP-MS est inférieur au rendement obtenu pour le microsystème ICC-DY200 seul ($R_{U,désextraction}$ = 60 %) (figure 94). Cela est dû aux conditions hydrodynamiques différentes. En effet, pour avoir des écoulements laminaires parallèles et des phases séparées en sortie du microsystème, on doit avoir Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1}, Q_{org} = 0,53 mL.h^{-1} pour le microsystème seul et Q_{org} = 0,79 mL.h^{-1} pour le couplage ICC-DY200 / ICP-MS. Le débit de la phase organique augmente pour le couplage car la présence de l'ICP-MS en sortie de la phase aqueuse accroît la perte de charge sur cette phase qui doit alors être compensée sur la phase organique par une augmentation du débit imposé. Ainsi, les couples de débits utilisés pour la puce de désextraction seule sont incompatibles pour le couplage à l'ICP-MS. L'élargissement des conditions hydrodynamiques compatibles avec les débits utilisés par l'ICP-MS constitue une des voies d'amélioration du couplage d'une puce de désextraction avec l'ICP-MS.

VI-2.d. Conclusion

Les développements analytiques concernant l'extraction de l'uranium par l'Aliquat® 336 ont été réalisés dans le but d'intégrer des opérations unitaires dans un procédé à flux continu, première étape vers un microsystème d'analyse global.

Dans un premier temps, la désextraction de l'uranium a été étudiée en microsystème et cela a permis d'obtenir un rendement maximal de désextraction R_U = (73,0 ± 1,3) % pour un temps de contact t_{aq} = 2,6 s. Dans un second temps, cette étape de désextraction en microsystème a été couplée avec l'étape d'extraction, chaque opération unitaire étant réalisée dans une puce dédiée. Ce couplage a d'abord été réalisé dans deux puces en série de 8 cm de long afin de vérifier sa faisabilité hydrodynamique. Cela a montré qu'il était indispensable d'imposer des restrictions au niveau des sorties des phases aqueuses. Ensuite, ce couplage a été réalisé pour deux puces de 20 de long afin d'augmenter les temps de contact et le rendement global maximal du processus d'extraction/désextraction est alors $R_{U,global}$ = (30,3 ± 1,3) %. Ce rendement, bien qu'amélioré par l'augmentation de la longueur du microcanal, n'est pas très élevé mais démontre, cependant, la faisabilité d'un tel couplage en microsystème.

Une démarche similaire a été appliquée en regroupant les deux opérations d'extraction et de désextraction sur un même microsystème afin de diminuer le nombre de connexions utilisées et donc réduire le risque de fuites. Ainsi un microsystème comportant des microcanaux de 10 cm de long chacun a été utilisé et conduit à un rendement global maximal du processus d'extraction/désextraction $R_{U,global}$ = 21,6 %. Comme précédemment, ce rendement est relativement faible car les conditions hydrodynamiques pour l'obtention d'écoulements laminaires parallèles et une bonne séparation des phases sont restreintes. Néanmoins, la réalisation du couplage des opérations unitaires d'extraction et de désextraction sur un même microsystème constitue une preuve de faisabilité d'un tel couplage.
Enfin, la faisabilité du couplage d'une puce de désextraction avec le système de détection qui est l'ICP-MS a également été demontrée avec un rendement $R_{U,désextraction/ICP-MS}$ = 26 %.

Des efforts de recherche devront être poursuivis pour élargir les conditions hydrodynamiques d'obtention de phases parallèles et séparées dans les procédés à flux continus afin d'améliorer les rendements globaux.
Cela souligne l'intérêt de la modélisation tant du point de vue de l'hydrodynamique que des longueurs optimales des microcanaux. En effet, la modélisation du couplage permettrait de concevoir une puce avec un design plus adapté au couplage (restrictions intégrées au niveau de la jonction en Y de sortie pour la phase aqueuse par exemple).

VI-3. Concentration des analytes

Nous avons vu au chapitre IV que l'extraction liquide-liquide de l'europium dans les microsystèmes ICC-DY10 et ICC-DY200 ne permettait pas d'obtenir de bons rendements d'extraction notamment à cause d'un rapport volumique V_{aq}/V_{org} trop élevé. Au chapitre V, la modélisation a montré que la vitesse de la phase aqueuse est trop élevée par rapport à celle de la phase organique. Ces deux caractéristiques sont défavorables à l'obtention de bonnes performances d'extraction mais peuvent néanmoins être exploitées pour réaliser la concentration de l'europium en phase organique.

VI-3.a. Concentration de Eu en phase organique

Afin d'optimiser le transfert de la phase aqueuse vers la phase organique pour l'étape de concentration, nous avons utilisé le microsystème triphasique (décrit IV-1.f) permettant de doubler l'aire interfaciale spécifique. Une phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane a été confinée entre deux phases aqueuses identiques [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M (figure 100).

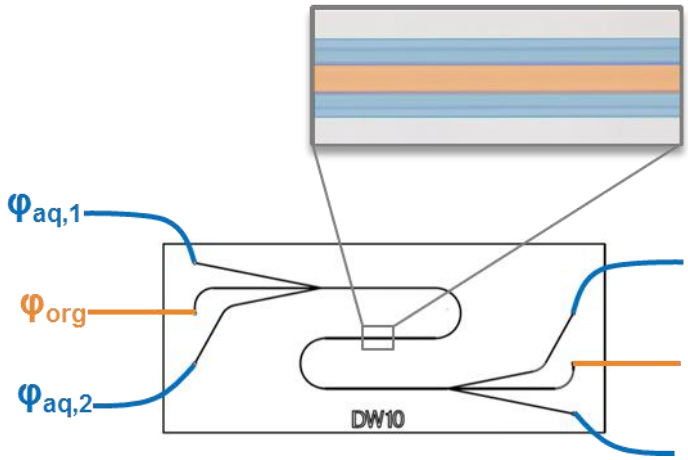


Figure 100. Schéma du microsystème triphasique DR14700 avec une phase organique confinée entre deux phases aqueuses, H=100 µm, W= 40 µm, L=8 cm.

Lors des premiers essais hydrodynamiques, nous avons constaté qu'il était impossible d'avoir des écoulements séparés en sortie de la puce sans imposer de restrictions sur les sorties des phases aqueuses. La viscosité de la phase organique est supérieure à celle des phases aqueuses et malgré la présence de 2 phases aqueuses, la phase organique occupe d'avantage de place dans le microcanal que les phases aqueuses. Pour compenser les écarts de viscosités et augmenter les pertes de charge pour les phases aqueuses, le montage est adapté en utilisant des capillaires de diamètre inférieur pour les sorties de ces deux phases (tableau 47).

Capillaire	Phase considérée	Diamètre interne ϕ_i	Longueur de capillaire L_{cap}
Entrées	$\varphi_{aq,1}$; $\varphi_{aq,2}$; φ_{org}	125 µm	55 cm
Sorties	$\varphi_{aq,1}$; $\varphi_{aq,2}$	65 µm	20 cm
	φ_{org}	125 µm	30 cm

Tableau 47. Dimensions des différents capillaires utilisés pour les écoulements triphasiques dans la puce DR14700 (L = 8 cm).

Les débits expérimentaux imposés pour chaque phase sont reportés dans le tableau 48. Les débits de phases aqueuses inférieurs à 0,4 mL.h^{-1} ne permettent pas d'obtenir une bonne

séparation des phases en sortie du microsystème. Ainsi, les débits de phases aqueuses appliqués sont choisis entre 0,4 mL.h^{-1} et 1,0 mL.h^{-1}.

	PHASE AQUEUSE n°1			PHASE AQUEUSE n°2				
Q_{org} (mL.h^{-1})	**$Q_{aq,1}$ (mL.h^{-1})**	**$t_{aq,1}$ (s)**	**largeur $\varphi_{aq,1}$ (µm)**	**$Q_{aq,2}$ (mL.h^{-1})**	**$t_{aq,2}$ (s)**	**largeur $\varphi_{aq,2}$ (µm)**	**$t_{aq,total}$ (s)**	$\frac{[Eu]_{org}}{[Eu]_{init}}$
0,27	0,40	0,88	30	0,40	0,90	31	1,78	**1,37**
0,38	0,60	0,61	32	0,60	0,59	31	1,20	**1,15**
0,50	0,80	0,46	32	0,80	0,43	30	0,89	**0,93**
0,60	1,00	0,37	32	1,00	0,37	32	1,42	**0,92**

Tableau 48 : Débits appliqués pour le système triphasique DR14700 pour les phases aqueuses 1 et 2 [Eu(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M et la phase organique [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, temps de contact, largeurs occupées par les deux phases aqueuses et concentration en phase organique, T = 293 K.

L'évolution du pourcentage du rapport de la concentration d'europium dans la phase organique et de sa concentration initiale en phase aqueuse est représentée en fonction du temps de contact total des phases aqueuses sur la figure 101. Celui-ci augmente lorsque le temps de contact augmente. Pour $t_{aq,total}$ inférieur à environ 1,0 s, le facteur de concentration est inférieur à 1 montrant qu'il y a une dilution de l'europium en phase organique. Par contre, pour $t_{aq,total}$ supérieur à environ 1,0 s, ce facteur est supérieur à 1 car l'europium se concentre en phase organique. Le facteur de concentration maximale de l'europium obtenu ici est égal à 1,37 pour $t_{aq,total}$ = 1,8 s.

Afin de connaître la limite maximale de cette étape de concentration en phase organique pour ce microsystème, nous avons calculé un majorant défini comme le rapport $[Eu]_{org}/[Eu]_{init}$ en considérant que l'équilibre de réaction était atteint. Le rapport volumique mis en jeu, V_{aq}/V_{org}, est environ égal à 3. Ce rapport conduit à un rendement d'extraction maximal à l'équilibre d'environ 73 % (figure 55, chapitre IV-4.c). Nous pouvons donc calculer la concentration maximale théorique de l'europium en phase organique selon la relation suivante :

$$\frac{[\mathrm{Eu}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{Eu}]_{\mathrm{init}}} = \mathrm{R} * \frac{\mathrm{V_{aq}}}{\mathrm{V_{org}}} \approx 0{,}73 \times 3$$

Ainsi, on obtient un rapport majorant $[Eu]_{org}/[Eu]_{init} \approx 2{,}2$ soit une concentration maximale théorique en phase organique d'environ 220 %.

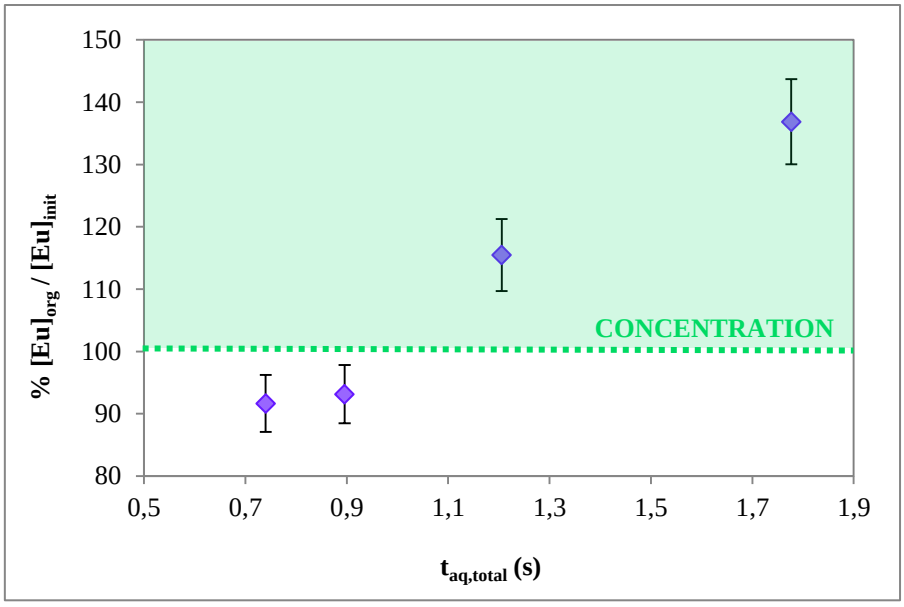


Figure 101. Evolution du rapport $[Eu]_{org}/[Eu]_{init}$ (%) en fonction du temps de contact total de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / $[HNO_3]$ = 4 M / [DMDBTMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, dans le cas du microsystème triphasique DR14700 (L = 8 cm), T = 293 K.

Néanmoins, pour atteindre cette valeur en microsystème, il faut être à l'équilibre d'extraction. Or, le débit de phase aqueuse minimal appliqué est, ici, égal à 0,4 $mL.h^{-1}$ à cause des limitations hydrodynamiques et il est nécessaire réduire les débits et augmenter les temps de contact pour tendre vers l'équilibre. Pour cela, on peut envisager d'allonger le canal de la puce triphasique et de jouer sur les restrictions en sortie du microsystème pour conserver des écoulements parallèles et séparés.

Enfin, pour un rendement d'extraction donné, la concentration de l'europium en phase organique augmente avec le rapport V_{aq}/V_{org}. Dès lors, on pourrait choisir de faire l'extraction liquide-liquide dans un microsystème avec une géométrie adaptée permettant d'appliquer des rapports V_{aq}/V_{org} élevés. Par exemple, pour V_{aq}/V_{org} = 20, on a $R_{Eu} \approx 28$ % à l'équilibre (figure 55, chapitre IV-4.c) d'où $[Eu]_{org}/[Eu]_{init} \approx 5,6$. Pour atteindre ces rapports de débits élevés, la géométrie pourrait, par exemple, permettre d'immobiliser la phase organique dans le microsystème tout en faisant circuler la phase aqueuse en continu. Une puce en forme de rond-point a été décrite dans la littérature [362] et pourrait servir pour une telle application.

VI-3.b. Conclusion

Pour le système chimique Eu/DMDBTDMA, le rapport de viscosités élevé impose l'utilisation de restrictions au niveau des sorties des phases aqueuses. Néanmoins, le domaine d'utilisation du microsystème triphasique est relativement large puisque le débit minimal de la

phase aqueuse à appliquer est Q_{aq} = 0,4 mL.h^{-1}. Dans ces conditions, on obtient un rapport $[Eu]_{org}/[Eu]_{init}$ = 1,37 pour t_{aq} = 1,8 s, ce qui montre bien une concentration de l'europium en phase organique après extraction en microsystème. Par ailleurs, le facteur maximal de concentration serait de 2,2 si l'équilibre était atteint. Néanmoins, il existe des limitations hydrodynamiques qui ne permettent pas d'atteindre cet équilibre. Pour augmenter la concentration en phase organique, on pourrait envisager d'augmenter le rapport V_{aq}/V_{org} en adaptant la géométrie du microsystème.

VI-4. Séparation d'éléments d'intérêt pour l'analyse radiochimique

Pour prouver la faisabilité de séparations de radionucléides par µELL, nous nous sommes intéressés à deux séparations d'utilité pour l'analyse radiochimique: la séparation U/Co par l'Aliquat® 336 et la séparation Eu/Sm par le DMDBTDMA.

VI-4.a. Séparation U/Co par l'Aliquat® 336

VI-4.a.(i). En batch

De la même manière que pour l'optimisation des conditions chimiques étudiées en batch à l'équilibre du système U/Aliquat® 336, nous avons fixé les concentrations de l'Aliquat® 336, de l'uranium et du cobalt égales à 10^{-2} M, 10^{-5} M et 10^{-5} M respectivement (l'Aliquat® 336 restant en milieu 1-décanol 1 % (v/v) / *n*-dodécane). Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction. L'évolution de R_U et R_{Co} avec [HCl] est présentée figure 102.

Pour l'uranium, le rendement d'extraction augmente avec la concentration d'acide chlorhydrique jusqu'à atteindre un maximum d'environ 85 % pour [HCl] = 7 M. En revanche, pour [HCl] > 7 M, le rendement d'extraction de l'uranium diminue légèrement parce qu'il y a compétition entre l'extraction de U(VI) et de Cl^-. Pour le cobalt, le rendement d'extraction est nul pour [HCl] ≤ 6 M puis augmente au-delà de 6 M pour atteindre environ 9 % pour [HCl] = 8 M.

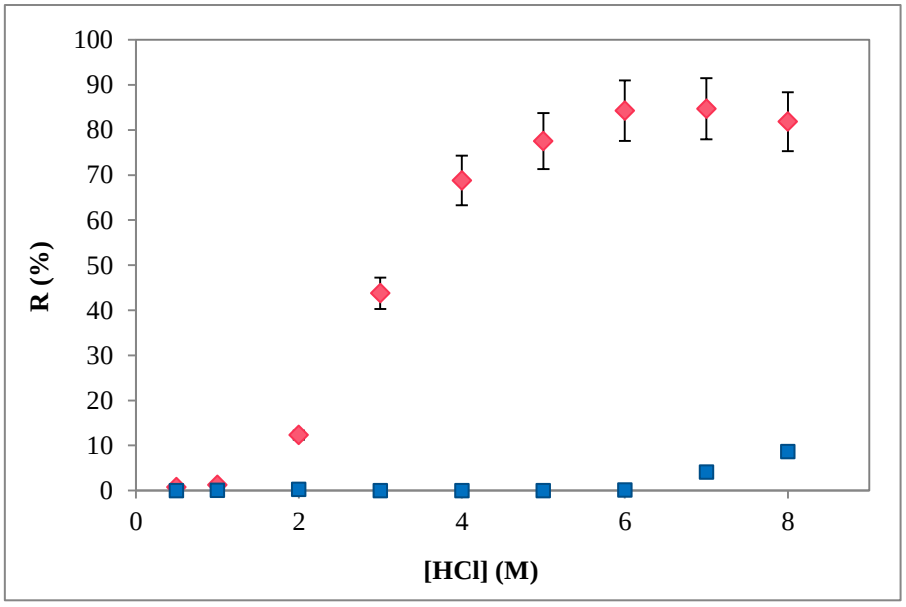


Figure 102. Evolution du rendement d'extraction de U(VI) (♦) et Co (■) avec [HCl] en batch à l'équilibre avec [U(VI)] = 10^{-5} M / [Co] = 10^{-5} M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1% (v/v) dans le *n*-dodécane et à T = 293 K, V_{org}/V_{aq} = 1.

Pour la suite de l'étude, nous voulons procéder à la séparation U/Co, pour cela, il est nécessaire de fixer une concentration d'acide chlorhydrique pour laquelle l'extraction de l'uranium est élevée et celle du cobalt faible. Pour [HCl] ≤ 6 M, il n'y a aucune extraction du cobalt alors que l'uranium est extrait. Par ailleurs, plus [HCl] diminue, moins le rendement d'extraction de l'uranium est élevé. [HCl] = 5 M semble être un bon compromis. De plus, les propriétés physico-chimiques d'une phase aqueuse contenant 5 M d'acide chlorhydrique ont été déterminées et utilisées précédemment (chapitre IV-2), ce qui permettra de travailler dans des conditions hydrodynamiques semblables à celles utilisées pour l'extraction de U(VI) seul en microsystème (chapitre IV-3). Dans ces conditions, les performances d'extraction sont les suivantes :

$$R_U = (77{,}5 \pm 0{,}2)\ \%\qquad \text{et} \qquad R_{Co} = 0\ \%$$

$$\mathcal{D}_U = 3{,}5 \pm 0{,}1 \qquad \text{et} \qquad \mathcal{D}_{Co} = 0$$

Conditions chimiques optimales :

Phase aqueuse : [U] = 10^{-5} M ; [Co] = 10^{-5} M ; [HCl] = 5 M

Phase organique : [Aliquat® 336] = 10^{-2} M dans un mélange 1-décanol 1 % (v/v) / n-dodécane

Les résultats d'extraction du cobalt en milieu chlorhydrique par l'Aliquat® 336 sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature par Sato *et al.* [363] qui obtiennent un coefficient de distribution inférieur à 1 en milieu HCl 5M avec [Aliquat® 336] = 2,3.10^{-3} M dans le benzène.

Cependant, le rendement d'extraction de l'uranium est inférieur d'environ 10 % au rendement trouvé en batch à l'équilibre pour l'extraction de U seul (chapitre IV). Nous ne savons pas expliquer cet écart.

VI-4.a.(ii). En microsystème

- Puce ICC-DY10 (L = 8 cm)

Nous avons étudié l'influence de Q_{aq} sur les performances d'extraction et de séparation afin de faire varier t_{aq}. L'évolution des rendements d'extraction de l'uranium et du cobalt par l'Aliquat® 336 dans le microsystème ICC-DY10 avec t_{aq} est présentée sur la figure 103. Les débits aqueux testés appartiennent au domaine d'utilisation du microsystème pour ce système chimique, c'est-à-dire Q_{aq} compris entre 0,1 mL.h^{-1} à 1,0 mL.h^{-1} avec Q_{aq}/Q_{org} = 1,2. Ces conditions hydrodynamiques sont similaires à celles utilisées précédemment pour l'extraction de l'uranium seul en microsystème (chapitre IV-4) et cela s'explique par le fait que les propriétés physico-chimiques des deux phases sont inchangées.

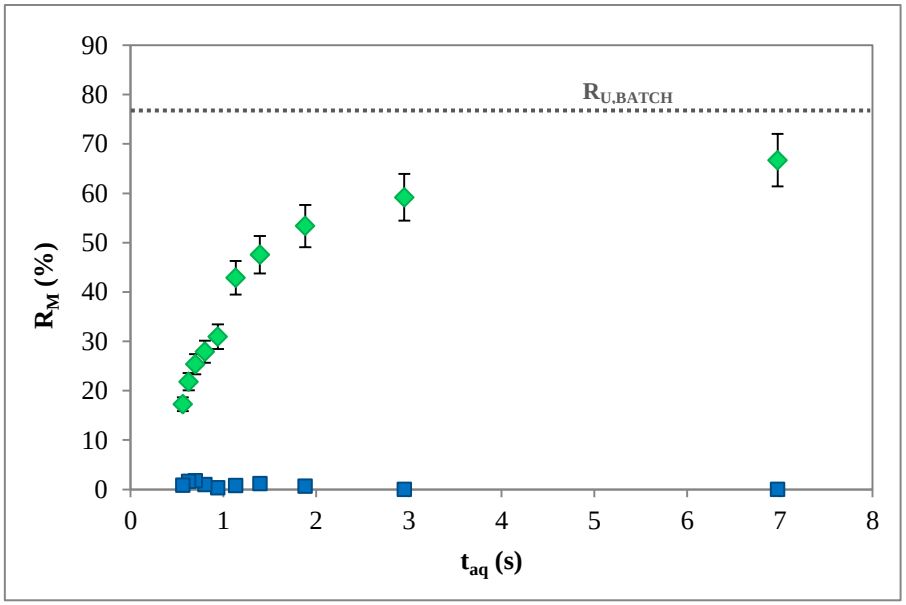


Figure 103 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium (♦) et du cobalt (■) en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [Co] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 1$, T = 293 K. La droite en pointillés représente la valeur du rendement d'extraction obtenue en batch pour $V_{aq}/V_{org} \approx 1$.

Comme attendu, pour le cobalt, le rendement d'extraction est proche de zéro quel que soit le temps de contact de la phase aqueuse considéré puisqu'on obtient en moyenne R_{Co} = (0,8 ± 0,6) %. Pour l'uranium, le rendement d'extraction augmente avec le temps de contact de la phase aqueuse pour atteindre une valeur maximale R_U = (66,7 ± 1,1) % pour un temps de

contact t_{aq} = 7,0 s correspondant à un débit de phase aqueuse Q_{aq} = 0,1 mL.h^{-1}. On peut noter que le temps de contact obtenu ici est supérieur au temps de contact obtenu dans le cas de l'extraction liquide-liquide de U seul pour le même débit de phase aqueuse. Cette différence est liée aux imprécisions de mesure de la position de l'interface dans le microcanal et donc à la détermination du temps de contact tout comme aux éventuelles variations de viscosité. Ce rendement d'extraction maximal est bon mais reste inférieur à celui obtenu en batch à l'équilibre $R_{U,batch}$ = (77,5 ± 0,2) % représenté par une droite en pointillés sur la figure 70. Ces deux valeurs sont directement comparables car que ce soit en batch ou en microsystème V_{aq}/V_{org} est proche de 1.

Comme précédemment, pour atteindre l'équilibre d'extraction de l'uranium en microsystème, nous décidons d'augmenter les temps de contact en utilisant une puce avec un microcanal de longueur plus élevée.

- Puce ICC-DY200 (L = 20 cm)

Seule la longueur du microcanal change, mais nous avons d'abord déterminé le domaine d'utilisation de ce microsystème pour ce système chimique. Pour cette puce, celui-ci diffère légèrement de celui obtenu pour la puce ICC-DY10 puisque, bien que l'application d'un rapport Q_{aq}/Q_{org} = 1,2 soit toujours nécessaire à l'obtention de phases séparées en sortie du microsystème, le débit aqueux minimal est, cette fois, égal à 0,3 mL.h^{-1}.

Le rendement d'extraction obtenu pour l'extraction de l'uranium et du cobalt par l'Aliquat® 336 en fonction de t_{aq} pour des microcanaux de 8 et 20 cm sont représentés sur la figure 104. Pour la puce de 20 cm, comme dans le cas de la puce de 8 cm, le rendement d'extraction du cobalt est nul quel que soit le temps de contact considéré puisqu'on obtient en moyenne R_{Co} = (0,5 ± 0,5) %. Par contre, le rendement d'extraction de l'uranium augmente avec t_{aq} et le rendement maximal obtenu est R_U = (72,4 ± 1,2) %. Cette valeur est proche de celle obtenue en batch à l'équilibre en tenant compte des incertitudes expérimentales (valeur symbolisée par la droite en pointillés sur la figure 71).

On peut conclure que les mêmes performances d'extraction et de séparation sont obtenues en microsystème et en batch pour le système chimique U,Co/Aliquat® 336 mais que cela a lieu en 5 s dans des volumes de microcanaux de 800 nL pour une longueur de 20 cm.

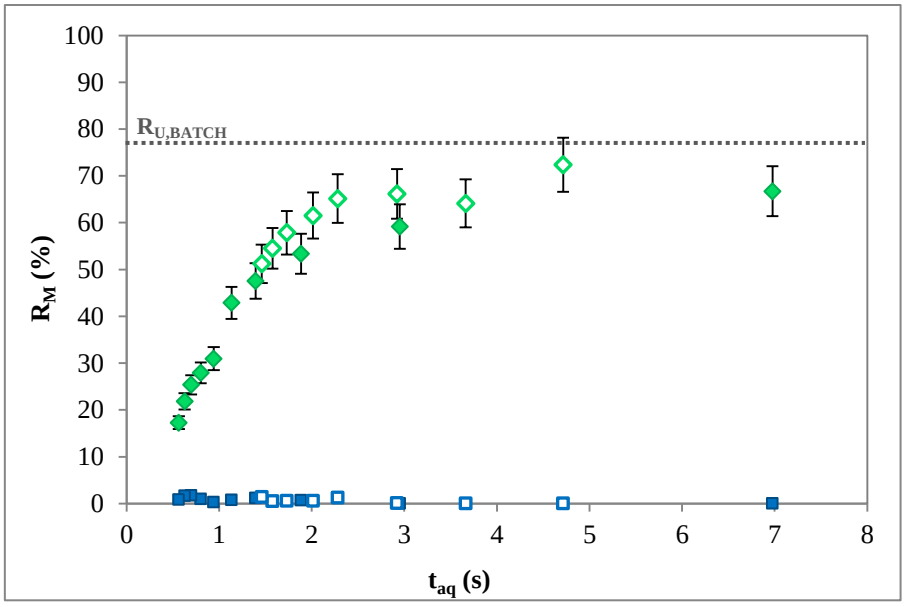


Figure 104 : Evolution du rendement d'extraction de l'uranium et du cobalt en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [U(VI)] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M / [Aliquat® 336] = 10^{-2} M / 1-décanol 1 % (v/v) dans le *n*-dodécane dans le cas des microsystèmes ICC-DY10 (L = 8 cm) : ♦ U, ■ Co et ICC-DY200 (L = 20 cm) : ◊ U, □ Co ; T = 293 K.

VI-4.a.(iii). Conclusion

La méthodologie utilisée pour l'étude de la séparation U/Co est identique à celle mise en place précédemment : la première étape a consisté à déterminer, en batch, les conditions chimiques permettant d'avoir une séparation effective. Ainsi, à l'équilibre, les rendements suivants sont obtenus : $R_{U,batch}$ = (77,5 ± 0,2) % et $R_{Co,batch}$ = 0 % en milieu acide chlorhydrique 5 M. Ensuite, après vérification du domaine d'utilisation du microsystème, l'étude en puce a été réalisée en faisant varier le temps de contact de la phase aqueuse et les performances suivantes ont été obtenues : $R_{U,MAX}$ = (72,4 ± 1,2) % et $R_{Co,MAX}$ = (0,5 ± 0,5) %. Ces performances sont très proches de celles obtenues en batch à l'équilibre et montrent que la séparation U/Co par l'Aliquat® 336 est effective en microsystème.

VI-4.b. Séparation Eu/Sm par le DMDBTDMA

La séparation Eu/Sm a souvent été rapportée dans la littérature comme étant difficile [230, 364]. Nous nous sommes donc intéressés à cette séparation par le DMDBTDMA afin de voir si un comportement différent pouvait être obtenu en microsystème.

VI-4.b.(i). En batch

Les conditions chimiques étudiées pour la séparation Eu/Sm sont les suivantes : [Eu] = 10^{-2} M, [Sm] = 10^{-2} M, [HNO_3] = 4 M et [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane.
Dans ces conditions, l'extraction liquide-liquide de Eu et Sm a été étudiée en batch à l'équilibre et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 49 :

	R_M (%)	$\mathcal{D}_M$	$\alpha_{Sm/Eu}$
Eu	91,6 ± 0,3	11,0 ± 0,5	1,2 ± 0,0
Sm	92,9 ± 0,3	13,2 ± 0,6	

Tableau 49. Comparaison des performances d'extraction de l'europium et du samarium par le DMDBTDMA en batch à l'équilibre pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, T = 293 K.

Ces résultats obtenus pour l'extraction de Eu dans le mélange Eu/Sm sont cohérents avec ceux trouvés précédemment pour l'extraction de Eu seul en batch à l'équilibre ($R_{Eu,seul}$ = (90,1 ± 0,3) %) (chapitre IV). De plus, bien que les rendements d'extraction soient très proches pour les deux éléments, le samarium est mieux extrait que l'europium, ce qui est en accord avec les données de la littérature [228, 230].

Les rendements d'extraction et les coefficients de distribution de Eu et Sm étant très proches dans ces conditions chimiques en batch, cela implique une séparation très faible de ces deux éléments. Cette séparation est caractérisée par $\alpha_{Sm/Eu}$ le facteur de séparation de Sm et Eu qui est calculé selon la relation suivante [62] :

$$\alpha_{Sm/Eu} = \frac{\mathcal{D}_{Sm}}{\mathcal{D}_{Eu}}$$

Ce facteur correspond au quotient des rapports de distribution de deux solutés mesurés dans les mêmes conditions. On voit ici que ce facteur est proche de l'unité (tableau 49), ce qui confirme que la séparation de Eu et Sm est très faible en batch à l'équilibre. Néanmoins, l'étude de la séparation de Eu et Sm est poursuivie en microsystème dans les mêmes conditions chimiques pour mettre en évidence des différences potentielles à l'échelle micrométrique.

VI-4.b.(ii). En microsystème

- Puce ICC-DY10 (L = 8 cm)

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de Q_{aq} sur les performances d'extraction et de séparation afin de faire varier t_{aq}. L'évolution des rendements d'extraction de l'europium et du samarium par le DMDBTDMA dans le microsystème ICC-DY10 avec t_{aq} est présentée sur la figure 105. Les débits aqueux testés appartiennent au domaine d'utilisation du microsystème pour ce système chimique, c'est-à-dire Q_{aq} compris entre 0,5 $mL.h^{-1}$ à 1,4 $mL.h^{-1}$ avec Q_{aq}/Q_{org} = 15,6 proche du rapport des viscosités $\mu_{org}/\mu_{aq} \approx 15$.

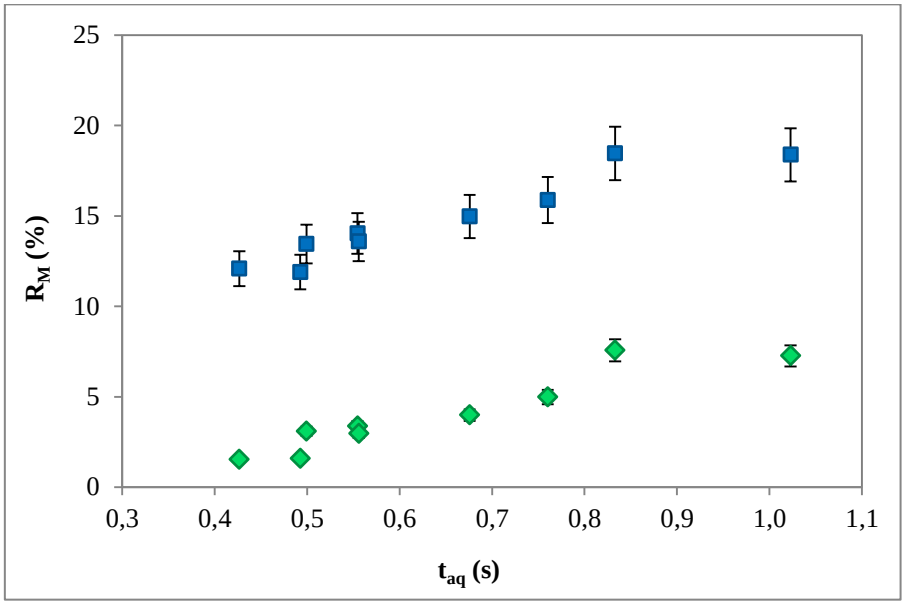


Figure 105 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium (♦) et du samarium (■) en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane dans le cas du microsystème ICC-DY10 (L = 8 cm), $V_{aq}/V_{org} \approx 15,6$, T = 293 K.

Pour l'europium et le samarium, le rendement d'extraction augmente avec le temps de contact de la phase aqueuse. Pour l'europium, le rendement maximal obtenu est R_{Eu} = (7,6 ± 0,5) % pour un temps de contact t_{aq} = 0,8 s correspondant à un débit de phase aqueuse Q_{aq} = 0,7 $mL.h^{-1}$. Pour le samarium, le rendement maximal obtenu est R_{Sm} = (18,5 ± 0,8) % pour un temps de contact t_{aq} = 0,8 s correspondant à un débit de phase aqueuse Q_{aq} = 0,7 $mL.h^{-1}$.
Quel que soit l'élément considéré, le rendement d'extraction obtenu est faible donc nous avons décidé de réaliser l'extraction liquide-liquide de Eu et Sm dans un microsystème avec une longueur de microcanal plus élevée (L = 20 cm) afin de pouvoir augmenter les temps de contact.

- Puce ICC-DY200 (L = 20 cm)

Pour cette dernière puce, le débit de phase aqueuse minimal à appliquer est Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1}. La gamme de débits étudiés est 0,8 mL.h^{-1} ≤ Q_{aq} ≤ 1,4 mL.h^{-1}. Les rendements d'extraction obtenus pour l'extraction de l'europium et du samarium par le DMDBTDMA en fonction de t_{aq} pour des microcanaux de 8 et 20 cm sont représentés sur la figure 106.

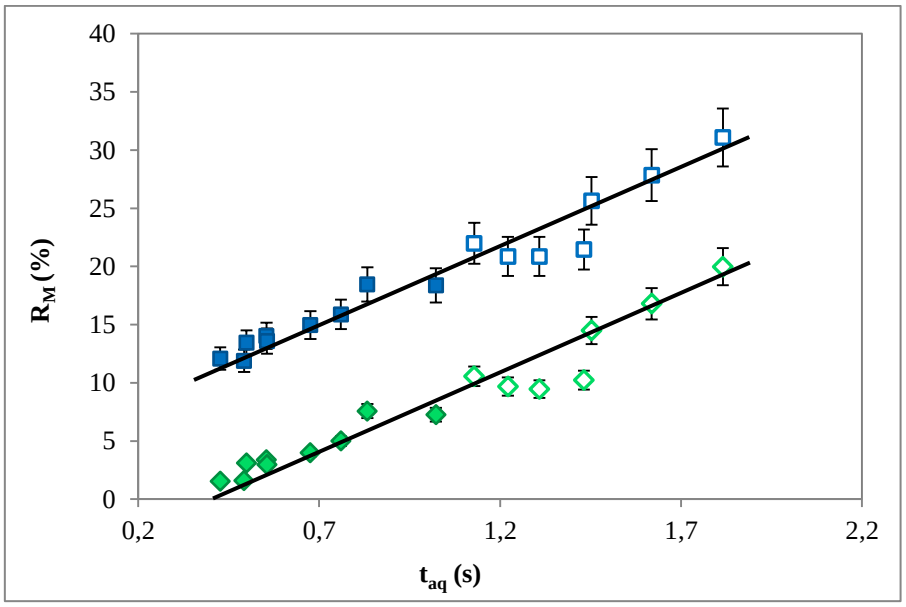


Figure 106 : Evolution du rendement d'extraction de l'europium et du samarium en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane à T = 293 K dans le cas des microsystèmes ICC-DY10 (L = 8 cm) : ♦ Eu, ■ Sm et ICC-DY200 (L = 20 cm) : ◊ Eu, □ Sm ; T = 293 K.

Pour la puce de 20 cm, comme dans le cas de la puce de 8 cm, les rendements d'extraction de l'europium et du samarium augmentent avec t_{aq} jusqu'à atteindre des valeurs R_{Eu} = (20,0 ± 1,3) % et R_{Sm} = (31,1 ± 1,3) % pour t_{aq} = 1,8 s correspondant à un débit Q_{aq} = 0,8 mL.h^{-1}. Par ailleurs, on remarque que l'évolution du rendement d'extraction de Eu et Sm en fonction du temps de contact de la phase aqueuse peut être représentée par des droites de même pente pour les deux analytes, ce qui implique des comportements d'extraction identiques.

Notons ici que ces valeurs ne sont pas directement comparables aux valeurs obtenues en batch à l'équilibre puisque les rapports volumiques considérés sont très différents avec un rapport V_{aq}/V_{org} égal à 1 en batch et proche de 15,6 en microsystème.

- Facteur de séparation en microsystème

L'évolution du facteur de séparation obtenu en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour les deux microsystèmes ICC-DY10 (L = 8 cm) et ICC-DY200 (L = 20 cm) est représentée sur la figure 107.

Le facteur de séparation lorsque les temps de contact de la phase aqueuse augmentent jusqu'à tendre vers la valeur $\alpha_{Sm/Eu} = 1,2$ obtenue en batch à l'équilibre. Ainsi le facteur de séparation le plus élevé est obtenu le temps de contact le plus court : $\alpha_{Sm/Eu} = 10,5$ pour $t_{aq} = 0,4$ s.

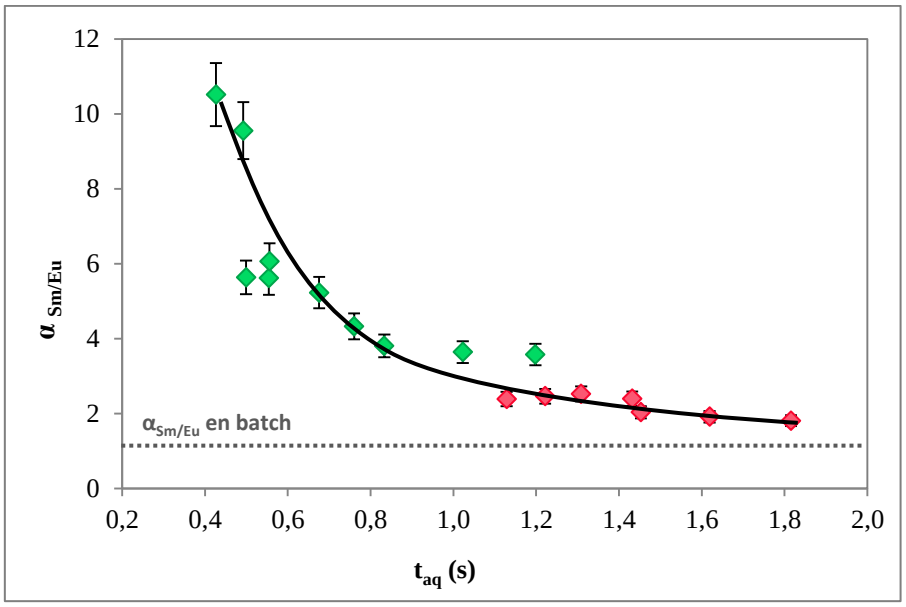


Figure 107. Evolution du facteur de séparation Sm/Eu en fonction du temps de contact de la phase aqueuse pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane à T = 293 K, dans le cas des microsystèmes ICC-DY10 (♦) et ICC-DY200 (♦).

VI-4.b.(iii). Comparaison des résultats obtenus en batch et en microsystème

Les résultats obtenus en batch et en microsystème sont reportés dans le tableau 50. En batch, le facteur de séparation de Sm et Eu est proche de 1 indiquant une très faible séparation de ces deux lanthanides. En microsystème, des résultats similaires sont obtenus en termes de séparation. Par contre, on observe une sélectivité cinétique en microsystème : pour des temps de contact très faibles, la sélectivité est élevée. Ainsi, un gain d'un facteur 10 est obtenu en microsystème sur le facteur de séparation.

	Batch	Microsystème	
t_{aq} (s)	équilibre	1,8	0,4
R_{Sm} (%)	92,9 ± 0,3	31,1 ± 1,3	12,1 ± 0,5
R_{Eu} (%)	91,6 ± 0,3	20,0 ± 1,3	1,5 ± 0,1
$\alpha_{Sm/Eu}$	1,2	1,8	10,5
Utilisation	analyse quantitative	analyse quantitative	capteur

Tableau 50. Comparaison des performances d'extraction et de séparation de l'europium et du samarium par le DMDBTDMA en batch et en microsystème pour le système chimique [Eu(III)] = 10^{-2} M / [Sm(III)] = 10^{-2} M / [HNO_3] = 4 M / [DMDBTDMA] = 1 M dans le *n*-dodécane, T = 293 K.

VI-4.c. Conclusion

Pour les applications analytiques, nous avons vu que la séparation U/Co par l'Aliquat® 336 permettait d'obtenir des valeurs maximales de rendement d'extraction $R_{U,MAX}$ = (72,4 ± 1,2) % et $R_{Co,MAX}$ = (0,5 ± 0,5) %. Cela montre que la séparation U/Co est effective en microsystème tout en ayant un bon rendement d'extraction de l'uranium et un facteur de séparation très élevé. Cette séparation en microsystème pourrait être suivie d'une part, d'un microsystème permettant d'effectuer la désextraction de l'uranium par une phase aqueuse HNO_3 0,1 M et d'autre part, d'un microsystème pour l'extraction de Co dans les conditions chimiques adaptées pour le séparer d'éventuels autres radioéléments.

Pour la séparation Eu/Sm, des temps de contact élevés ne permettent pas d'obtenir une meilleure sélectivité qu'en batch mais ils permettent l'analyse quantitative des radionucléides. En revanche, il est possible d'obtenir une bonne sélectivité en microsystème en considérant des temps de contact très courts. Cette sélectivité, potentiellement liée à la cinétique chimique, à la différence des rayons ioniques ou des coefficients de diffusion entre Eu et Sm, peut être exploitée en envisageant l'utilisation des microsystèmes en mode capteur pour détecter un élément dans un environnement chargé.

VI-5. Conclusion

L'extraction liquide-liquide en batch présente les désavantages d'utiliser des quantités importantes de solvants et d'être difficilement compatible pour le couplage avec d'autres techniques de séparation ou d'analyse. En revanche, la minaiturisation de l'extraction liquide-liquide permet un gain de temps et une réduction des volumes mis en jeu substantiels ainsi que des couplages facilités avec d'autres opérations unitaires microfluidiques ou avec le

système de détection. Ces aspects sont particulièrement importants pour développer les procédés à flux continu qui constituent une étape vers l'automatisation des procédés.

Ainsi, nous avons décidé d'étudier le couplage de deux opérations unitaires que sont l'extraction et la désextraction d'une part dans deux microsystèmes différents chacun dédié à une opération et, d'autre part, dans un seul et même microsystème. Le couplage d'une puce dédiée à l'extraction et d'une puce dédiée à la désextraction pour le système U/Aliquat® 336 a permis d'obtenir un rendement global du processus de 30,3 % avec un temps de contact total aqueux de 3,1 s et un volume total de microcanal inférieur à 3 µL. Le couplage de l'extraction et de la désextraction sur une même puce a conduit à un rendement global du processus de 21,6 % avec un temps de contact total aqueux de 2,1 s et un volume total de microcanal inférieur à 1 µL.

Ensuite, le couplage d'une puce de désextraction avec le système de détection qui est l'ICP-MS a également été étudié pour une longueur de puce de 20 cm. Un rendement de désextraction de 26 % est alors obtenu.

Bien que les différents rendements obtenus ne soient pas particulièrement élevés, les résultats prouvent la faisabilité du couplage des opérations unitaires et du système de détection. D'autres études devront être menées dans ce sens afin d'améliorer les performances de l'ensemble du processus. La finalité est, ici, de regrouper le plus possible d'opérations unitaires sur un même microsystème (afin de limiter le nombre de connexions et donc réduire le risque de fuites, ce qui est particulièrement important dans le cas d'échantillons radioactifs) et de coupler ce microsystème avec le système de détection pour travailler en flux continu.

De plus, la concentration de l'europium dans une phase organique constituée de DMDBTDMA a été étudiée afin de tirer profit des conditions hydrodynamiques particulières à ce système chimique : $Q_{org} << Q_{aq}$ induit par $\mu_{org} >> \mu_{aq}$. Les résultats obtenus montrent un facteur de concentration non optimisé de 1,4 en 1,8 s et un volume total de microcanal de 320 nL.

Pour toutes ces études de couplages et de concentration en phase organique, la principale limite actuelle se situe au niveau des conditions hydrodynamiques restreintes. Dès lors, l'amélioration des performances d'extraction, de désextraction et de concentration passe soit par l'application de restrictions en sortie du microsystème pour adapter les pertes de charge sur chaque phase, soit par la modification de la géométrie du microsystème pour tenir compte des caractéristiques physico-chimiques des phases mises en jeu (d'où l'importance de la modélisation prédictive).

Enfin, des séparations d'éléments d'intérêt pour l'analyse radiochimique ont été réalisées pour démontrer la faisabilité de la microextraction liquide-liquide dans le domaine du nucléaire. Ainsi, l'uranium et le cobalt ont été séparés par l'Aliquat® 336 en milieu chlorhydrique dans une puce d'une longueur de 20 cm conduisant à R_U = 72,4 % et R_{Co} = 0,5 % en 5 s avec un volume total de microcanal de 800 nL. Puis la séparation Eu/Sm par le DMDBTDMA en milieu nitrique a été étudiée en microsystème. Une sélectivité cinétique a été mise en évidence pour des temps de contact très faibles et donc inatteignables en batch. Ainsi, il semble possible d'utiliser le microsystème en mode capteur lorsque les temps de contact sont très faibles et pour l'analyse quantitative lorsque les temps de contact sont plus élevés.

- Chapitre VII -

Conclusions générales et perspectives



Chapitre

VII- Conclusions générales et perspectives

L'analyse radiochimique est indispensable à de nombreuses étapes de la gestion des déchets nucléaires et du contrôle de l'environnement. Un protocole d'analyse radiochimique comprend généralement plusieurs étapes de séparations chimiques longues, manuelles et difficiles à mettre en œuvre en raison de leur confinement en boîte à gants. De plus, ces opérations sont très irradiantes et produisent un volume de déchets liquides significatifs. C'est pourquoi il est nécessaire de proposer des solutions innovantes et robustes pour automatiser ces étapes mais aussi pour réduire le volume de déchets radioactifs et chimiques en fin de cycle analytique. Une solution consiste à concevoir des systèmes miniaturisés, automatisables, présentant, *a minima*, les mêmes performances analytiques que les systèmes actuels.

Ce constat nous a amenés à nous intéresser aux microsystèmes, aussi appelés « laboratoires sur puce » (lab-on-chip).

Dans un premier temps, une étude bibliographique a mis en évidence les relations qui existent entre la nature des écoulements des fluides, les propriétés physiques des phases et la géométrie des microsystèmes. Cette étude a montré que les spécificités de chaque réaction d'extraction liquide-liquide imposent la conception d'un microsystème conçu à façon. Cela implique de réaliser un grand nombre de prototypes dans des délais et à des coûts qui peuvent être pénalisants. Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient donc pour objectif d'écarter l'approche empirique de la conception des microsystèmes au profit d'une approche rationnelle, afin de diminuer le nombre de prototypes nécessaires à la réalisation de l'objet final. Nous avons également observé qu'une étude systématique comparative de différents systèmes chimiques dans un microsystème standard serait utile pour mettre en évidence l'influence des paramètres physico-chimiques des phases et géométriques du microsystème sur le comportement hydrodynamique et les performances d'extraction.

Dans un second temps, un cahier des charges a donc été dressé pour choisir les systèmes chimiques d'extraction liquide-liquide correspondant aux trois grandes familles d'extractants (extractant solvatant neutre, extractant acide échangeur de cations, extractant échangeur d'anions par formation de paires d'ions) et le microsystème adapté à l'étude. Cela nous a conduits à retenir les systèmes Eu(III)-HNO_3/DMDBTDMA, Eu(III)-AcO(H,Na)-HNO_3/HDEHP et U(VI)-HCl/Aliquat® 336 pour leur propriétés thermodynamiques et

cinétiques. Une fois ces systèmes retenus, le choix du microsystème résistant aux milieux chimiques, fiable et pratique a été guidé par la volonté de :

- récupérer les phases séparément en sortie de microsystème de façon, premièrement, à quantifier le transfert de masse sans ajouter une étape de séparation de phase supplémentaire, deuxièmement, à pouvoir coupler le microsystème à un autre microsystème ou à un système de détection,
- maintenir les phases aqueuse et organique du système d'extraction en contact suffisamment longtemps pour que l'extraction ait le temps de s'effectuer.

Par la suite, une méthodologie a été développée pour la mise en œuvre de façon optimisée de l'extraction liquide-liquide en microsystème pour les trois couples analyte/extractant sélectionnés. D'abord les conditions chimiques, en batch à l'équilibre, des trois systèmes chimiques d'extraction ont été optimisées avec la contrainte supplémentaire que les viscosités des phases devaient rester inchangées pendant le transfert des analytes pour ne pas modifier les écoulements. Les conditions de milieu étant fixées, l'étude de l'hydrodynamique a été réalisée dans le microsystème de référence pour les trois systèmes chimiques dans le but d'obtenir des écoulements parallèles et une bonne séparation des phases liquides en sortie du microsystème. Cela a permis de déterminer les domaines d'écoulements et de les caractériser grâce aux nombres adimensionnels.

Ayant déterminé les conditions expérimentales d'écoulement des phases (écoulements laminaires parallèles et phases séparées), l'extraction liquide-liquide en microsystème a ensuite été optimisée en faisant varier le temps de contact de la phase aqueuse (pour que l'extraction ait le temps de se dérouler) de différentes façons :

- Pour le système U/Aliquat® 336, la diminution des débits et l'augmentation de la longueur du microcanal ont permis d'augmenter les temps de contact entre les phases aqueuse et organique conduisant alors à l'équilibre d'extraction dès six secondes de temps de contact de la phase aqueuse avec un rendement d'extraction d'environ 87 %.
- Pour le système Eu/DMDBTDMA, une démarche similaire a été mise en place avec l'étude de l'influence des débits et de la longueur du microcanal. Les meilleures performances d'extraction ont été obtenues grâce au couplage de deux puces d'extraction liquide-liquide en série avec un rendement d'extraction de 57 % et un temps de contact de la phase aqueuse égal à 3,5 s.
- Pour le système Eu/HDEHP, l'étude de l'influence des débits a révélé une mauvaise répétabilité des mesures de rendement d'extraction qui a empêché la réalisation de la microextration liquide-liquide.

L'approche méthodique mise en place a permis de comparer les résultats pour les couples analyte/extractant dans un même microsystème et de dégager l'influence du rapport des viscosités μ_{org}/μ_{aq} et de la cinétique réactionnelle sur l'extraction en microsystème. Les enseignements suivants ont été dégagés :

- Les compositions chimiques sont indissociables des conditions d'écoulement en microsystème : en effet, les conditions chimiques vont influer sur les caractéristiques physico-chimiques des deux phases qui, elles-mêmes, vont conditionner l'hydrodynamique.
- Pour obtenir des écoulements parallèles et des phases séparées, il faut imposer $Q_{aq}/Q_{org} \rightarrow \mu_{org}/\mu_{aq}$, ce qui implique :
  - une parfaite symétrie des écoulements ($Q_{aq} \approx Q_{org}$) dans un canal symétrique pour les deux phases si le rapport μ_{org}/μ_{aq} est proche de 1, comme l'ont montré les exemples de U/Aliquat® 336 et Eu/HDEHP,
  - une asymétrie des écoulements dans un canal symétrique si le rapport μ_{org}/μ_{aq} est très différent de 1 comme cela se produit dans le cas du système Eu/DMDBTDMA. La phase la moins visqueuse (dans notre cas la phase aqueuse) doit être injectée à un débit très élevé dans le microcanal pour compenser l'écart de viscosités. Par conséquent, les temps de contact peuvent être trop courts pour que le transfert soit effectif.

Ces conclusions montrent à quel point il est nécessaire de développer un microsystème dédié pour un système biphasique donné, un enjeu important étant la réduction du nombre d'itérations de prototypage pour obtenir un gain de temps et d'argent, tout spécialement dans le cas de microsystèmes en verre.

Un de nos objectifs était donc de proposer une méthodologie permettant d'aboutir rapidement à la proposition d'une géométrie de microsystème adaptée à l'écoulement parallèle de deux phases immiscibles d'un système chimique donné connaissant ses viscosités aqueuse et organique. Pour cela, deux modélisations ont été réalisées et validées par comparaison avec les résultats expérimentaux : un modèle analytique en 2D et un modèle numérique en 3D. Le modèle analytique, bien que simple, permet de prendre en compte les viscosités et paramètres géométriques du microsystème, données accessibles, dans le calcul en première approximation des profils de vitesses ainsi que de prévoir la position de l'interface dans le cas d'un microsystème à section symétrique. Ce modèle est utile pour écarter les géométries les plus grossières. Un modèle numérique tridimensionnel, plus « rigoureux », a été mis en œuvre à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Ce modèle nous a permis d'affiner les

caractéristiques géométriques et de prévoir les valeurs relatives des largeurs, profondeurs et aire interfaciale spécifique pour une conception optimisée. La conception rationnelle de microsystèmes à façon est résumée figure 108.

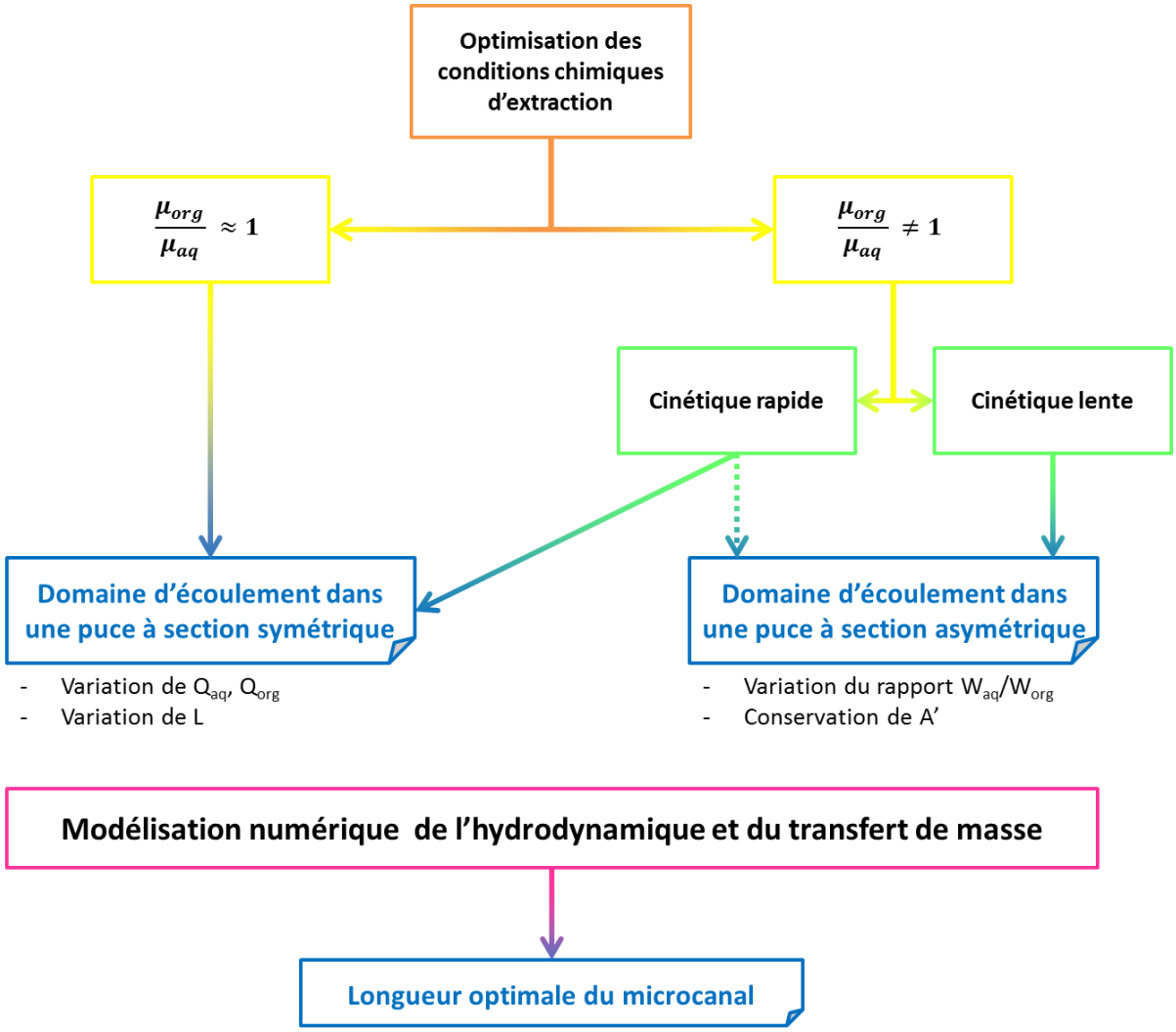


Figure 108 : Schéma de conception rationnelle de microsystèmes d'extraction liquide-liquide à façon.

Tout d'abord, la connaissance des viscosités des phases va permettre de modéliser l'hydrodynamique, pour un rapport V_{aq}/V_{org} donné, soit dans une géométrie « simple » (section symétrique) si le rapport μ_{org}/μ_{aq} est proche de 1, soit dans une géométrie plus complexe (section asymétrique) si le rapport μ_{org}/μ_{aq} est différent de 1. Ensuite, la modélisation du transfert de masse sera réalisée en tenant compte de l'hydrodynamique préalablement simulée. Dans le cas des géométries simples à section symétrique, la modélisation du transfert de masse va permettre de déterminer rapidement la longueur optimale du microcanal (en tenant compte de la cinétique réactionnelle et du rendement d'extraction à l'équilibre pour un rapport V_{aq}/V_{org} fixé). En revanche, le cas des géométries à section asymétrique est un peu plus complexe : d'un point de vue purement hydrodynamique,

les géométries fortement asymétriques sont intéressantes lorsque le rapport μ_{org}/μ_{aq} est très différent de 1. Néanmoins, du point de vue du transfert de masse, ces géométries ne sont pas favorables à de bonnes performances d'extraction puisqu'une part importante de la phase la moins visqueuse ne sera pas en contact direct avec la phase opposée. De plus, il existe des contraintes au niveau du processus de fabrication des puces en verre par voie humide sur le rapport H/W (rapport d'aspect). Ici, un compromis semble nécessaire. Pour cela, on peut imaginer utiliser une puce à section asymétrique mais pour laquelle la différence des hauteurs des phases aqueuse et organique n'est pas trop importante de manière à ne pas défavoriser le transfert de masse tout en utilisant des techniques physico-chimiques et/ou géométriques pour maintenir des conditions hydrodynamiques favorables (vitesses d'écoulement proches pour les deux phases, stabilité des écoulements, séparation des phases en sortie du microsystème). Ces techniques peuvent être l'utilisation d'une structure guide ou la fonctionnalisation partielle de surface (hydrophobe/hydrophile) et devront être prises en compte dans la modélisation globale du processus incluant l'hydrodynamique et le transfert de masse.

Les systèmes microfluidiques deviennent de plus en plus complexes, et l'optimisation expérimentale de l'hydrodynamique et du transport de matière devient de plus en plus longue et difficile. Dès lors, il est clair qu'une demande croissante d'outils de modélisation pointus et multiphysiques va apparaître pour aider à la conception. Cependant, ces outils de modélisation devront être facilement accessibles pour les utilisateurs des outils microfluidiques qui sont rarement des spécialistes de la CFD. Ainsi, les utilisateurs directs des outils microfluidiques pourront établir des prototypes de laboratoire-sur-puce entièrement basés sur la simulation numérique. Cela permettrait de réduire considérablement voire de s'affranchir du processus essai/erreur traditionnellement utilisé en microfluidique en débutant les expériences par un prototype déjà optimisé et cela permettrait donc un gain de temps substantiel.

Notons également que la modélisation considérée dans cette thèse s'inscrit dans le permier niveau de modélisation, c'est-à-dire qu'il s'agit d'obtenir un modèle fin permettant le design et l'optimisation d'éléments particuliers (un microsystème par exemple). Le second niveau de modélisation se situe au niveau du processus global d'analyse et correspond donc à la modélisation du fonctionnement de l'ensemble des microsystèmes et autres outils intégrés dans le processus.

Enfin, plusieurs exemples d'utilisations de microsystèmes appliqués au domaine nucléaire ont été envisagés : couplages d'opérations unitaires, concentration d'élément, couplage désextraction/ICP-MS et séparations en microsystème ont été mis en œuvre en microsystème

comme preuves de faisabilité pour des applications analytiques utiles dans le domaine du nucléaire. L'optimisation de ces applications devra être poursuivie en se focalisant sur les conditions hydrodynamiques restreintes notamment en étudiant la possibilité de stabiliser les écoulements en utilisant une modification partielle de surface ou encore une structure guide.

La mise au point de microsystèmes séparatifs pour l'analyse radiochimique nécessite la prise en compte des spécificités des réactifs utilisés à la fois corrosifs et visqueux (très différents des échantillons biologiques). Cela implique le développement de technologies et de savoir-faire dédiés pour la microfabrication du verre, l'assemblage, la fonctionnalisation robuste, le transport co-courant et contre-courant des fluides en flux parallèles ou à gouttes, particulièrement pour des milieux « hostiles ». En termes de valorisation, ces développements pourraient être avantageusement étendus à des analyses de suivi des industries hydrométallurgiques et pétrochimiques.

Bibliographie



Bibliographie

1. ANDRA, *Inventaire national des matières et déchets radioactifs édition 2012 - Les essentiels*, 2012.
2. Horwitz, E.P., et al., *Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography.* Analytica Chimica Acta, 1993. **281**: p. 361-372.
3. Janssens-Maenhout, G., *The benefits of applying microsystems in radiochemistry.* Nanotechnology Perceptions, 2007. **3**: p. 183-192.
4. Janssens-Maenhout, G., J. Buyst, and P. Peerani, *Reducing the radioactive doses of liquid samples taken from reprocessing plant vessels by volume reduction.* Nuclear Engineering and Design, 2007. **237**: p. 880–886.
5. Toulhoat, P., *Défis actuels et à venir en matière d'analyse de traces et d'ultra-traces.* Oil & Gas Science and Technology, 2005. **60**(6): p. 967-977.
6. Vio, L.C., G.; Chartier, F.; Geersten, V.; Gourgiotis A.; Isnard, H.; Morin, P.; Rocca, J.L., *Coupling between chip based isotachophoresis and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for separation and measurement of lanthanides.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012. **27**: p. 850-856.
7. Bruchet, A., et al., *Centrifugal microfluidic platform for radiochemistry: Potentialities for the chemical analysis of nuclear spent fuels.* Talanta, 2013. **116**: p. 488-494.
8. Perret, M., *Séparation extraction du Fe 55 dans les déchets et les effluents nucléaires FMA en vue de sa mesure par scintillation liquide*, 2004, LANIE MO-11-Fe55.
9. Pierry, L., *Dosage du Ni63 dans les effluents et déchets FMA*, 2010, LANIE-MO-07-Ni63B.
10. Tokeshi, M.M., T.; Kitamori, T., *Integration of a microextraction system on a glass chip: Ion-pair solvent extraction of Fe(II) with 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonic acid and tri-n-octylmethylammonium chloride.* Analytical Chemistry, 2000. **72**: p. 1711-1714.
11. Hisamoto, H., et al., *Chemicofunctional membrane for integrated chemical processes on a microchip.* Analytical Chemistry, 2003. **75**: p. 350-354.
12. Feynman, R.P., *There's plenty of room at the bottom.* Caltech Engineering and Science, 1960. **23**: p. 22-36.
13. Manz, A., N. Graber, and H.M. Widmer, *A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer.* Sensors and Actuators, B, 1990. **1**: p. 244-248.
14. Whitesides, G.M., *The origins and the future of microfluidics.* Nature, 2006. **442**(7101): p. 368–373.
15. Abgrall, P.B., A.; Joseph, P, *Systèmes nanofluidiques. Technologies et applications.* Techniques de l'ingénieur, 2008. **NM 250**: p. 1-14.
16. Manz, A. and J.C.T. Eijkel, *Miniaturization and chip technology. What can we expect?*.* Pure Applied Chemistry, 2001. **73**(10): p. 1555–1561.
17. Vilkner, T., D. Janasek, and A. Manz, *Micro total analysis systems. Recent developments.* Analytical Chemistry, 2004. **76**: p. 3373-3386.
18. West, J.B., M.; Tombrink, S.; Manz, A., *Micro total analysis systems: Latest achievements.* Analytical Chemistry 2008. **80**: p. 4403–4419.
19. Garcia-Cordero, in *Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics*. 2008, Springer: New York.

20. *Regulation (EC) n° 1907/2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency*, 2006, Official Journal of the European Union.
21. Laser, D.J. and J.G. Santiago, *A review of micropumps.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 2004. **14**(6): p. R35–R64.
22. Baharudin, L., *Microfluidics: Fabrications and applications.* Instrumentation Science and Technology, 2008. **36**: p. 222-230.
23. Sackmann, E.K., A.L. Fulton, and D.J. Beebe, *The present and future role of microfluidics in biomedical research.* Nature, 2014. **507**: p. 181-189.
24. Mawatari, K., et al., *Extended-nanofluidic systems for chemistry and biotechnology*. 2012: Imperial College Press.
25. DeMello, A., *Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems.* Nature, 2006. **442**: p. 394-402.
26. Kashid, M.A., D., *Hydrodynamics of liquid–liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop.* Chemical Engineering Journal, 2007. **131**: p. 1–13.
27. Mills, P., D. Quiram, and J. Ryley, *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—A perspective on recent developments and emerging technologies.* Chemical Engineering Science, 2007. **62**: p. 6992 – 7010.
28. Trietsch, S.J., T. Hankemeier, and H.J.v.d. Linden, *Lab -on -a-chip technologies for massive parallel data generation in the life sciences: A review.* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2011.
29. Barber, R.W. and D.R. Emerson, *Optimal design of microfluidic networks using biologically inspired principles.* Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **4**(3): p. 179–191.
30. Ferrouillat, S.T., P.; Peerhossaini, H., *Micromiwing enhancement by turbulence: Application to multifunctional heat exchangers.* Chemical Engineering and Processing, 2006. **45**: p. 633-640.
31. Mansur, E.A.Y., M.; Wang, Y.; Dai, Y., *A state-of-the-art review of mixing in microfluidic mixers.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. **16**(4): p. 503-516.
32. Shui, L.E., J.C.T.; Van Den Berg, A., *Multiphase flow in microfluidic systems - Control and applications of droplets and interfaces.* Advances in Colloid and Interface Science, 2007. **133**: p. 35-49.
33. Berduque, A.O.B., J.; Aldermann, J.; Arrigan, D.W.M., *Microfluidic chip for electrochemically-modulated liquid-liquid extraction of ions.* Electrochemistry Communications, 2008. **10**: p. 20-24.
34. Di Micelli Raimondi, N., *Transfert de matière liquide-liquide en microcanal: application à la réaction chimique*, in *Génie des procédés et de l'environnement*, 2008, Institut national Polytechnique de Toulouse. p. 196.
35. Bruus, H., *Theoretical Microfluidics*. 2008, New York: Oxford University Press.
36. Rios, A., A. Escarpa, and B. Simonet, *Miniaturization of analytical systems: Principles, designs and applications*. 2009: John Wiley & Sons, Ltd.
37. Hogan, J., *A little goes a long way.* Nature, 2006. **442**: p. 351-352.
38. Jovanovic, J., *Liquid-liquid microreactors for phase transfer catalysis*, 2011, Université d'Eindhoven: Eindhoven.
39. El-Ali, J.S., P.K.; Jensen, K.F., *Cells on chips.* Nature, 2006. **442**: p. 403-411.
40. Rivet, C., et al., *Microfluidics for medical diagnostics and biosensors.* Chemical Engineering Science, 2011. **66**: p. 1490-1507.
41. Yager, P.E., T.; Fu, E.; Helton, K.; Nelson, K.; Tam, M.R.; Weigl, B.H., *Microfluidic diagnostic technologies for global public health.* Nature, 2006. **442**: p. 412-418.

42. Martinez, A.W., S.T. Phillips, and G. Whitesides, *Diagnostics for the developing world: Microfluidic paper-based analytical devices.* Analytical Chemistry, 2010. **82**: p. 3-10.
43. Fox, M.B., et al., *Electroporation of cells in microfluidic devices: a review.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **385**: p. 474-485.
44. Atalay, Y.T., et al., *Microfluidic analytical systems for food analysis.* Trends in Food Science & Technology, 2011. **22**: p. 386-404.
45. Neethirajan, S., et al., *Microfluidics for food, agriculture and biosystems industries.* Lab Chip, 2011. **11**: p. 1574-1586.
46. Marle, L. and G.M. Greenway, *Microfluidic devices for environmental monitoring.* Trends in Analytical Chemistry, 2005. **24**(9): p. 795-802.
47. Miro, M. and E.H. Hansen, *Miniaturization of environmental chemical assays in flowing systems: The lab-on-a-valve approach vis-à-vis lab-on-a-chip microfluidic devices.* Analytica Chimica Acta, 2007. **600**: p. 46-57.
48. Lin, Y., et al., *Integrated microfluidics/electrochemical sensor system for monitoring of environmental exposures to lead and chlorophenols.* Biomedical microdevices, 2001. **3**: p. 331-338.
49. McGraw, C.M., et al., *Autonomous microfluidic system for phosphate detection.* Talanta, 2007. **71**: p. 1180-1185.
50. Chen, Y.F., et al. *Microfluidic system for biological agent detection*. in *3rd International Conference on the interaction of Art and Fluid Mechanics*. 2000. Zurich, Switzerland.
51. Kikutani, Y., et al., *Integrated chemical systems on microchips for analysis and assay. Potential future, mobile high-performance detection system for chemical weapons.* Pure Applied Chemistry, 2002. **74**(12): p. 2299–2309.
52. Matatagui, D., et al. *Microfluidics applied to Love-wave devices to detect biological warfare agents in dynamic mode*. in *2013 Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*. 2013. Valladolid, Spain.
53. Collins, G., *Field portable microchip analyzer airborne and surface toxic metal contamination,* 2004, Naval Research Laboratory U.S. Department of Energy. p. 1-13.
54. Whitesides, G.M., *What comes next?* Lab Chip, 2011. **11**: p. 191–193.
55. Hansen, E.H. and M. Miro, *Interfacing microfluidic handling with spectroscopic detection for real-life applications via the lab-on-valve platform: a review.* Applied Spectroscopy Reviews, 2008. **43**: p. 335-337.
56. Van Heeren, H., *Standards for connecting microfluidic devices.* Lab on a Chip, 2012. **12**: p. 1022-1025.
57. Yuen, P.K., *SmartBuild–A truly plug-n-play modular microfluidic system.* Lab on a Chip, 2008. **8**: p. 1374–1378.
58. Yuen, P.K., et al., *Multidimensional modular microfluidic system.* Lab Chip, 2009. **9**: p. 3303–3305.
59. Greenwood, P.A. and G.M. Greenway, *Sample manipulation in micro total analytical systems.* Trends in Analytical Chemistry, 2002. **21**(11): p. 726-740.
60. Rios, A.E., A.; Gonzalez, M.C.; Crevillen, A.G., *Challenges of analytical microsystems.* Trends in Analytical Chemistry, 2006. **25**(5): p. 467-479.
61. Janasek, D.F., J.; Manz, A., *Scaling and the design of miniaturized chemical-analysis systems.* Nature, 2006. **442**: p. 374-380.
62. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Présentation générale.* Techniques de l'ingénieur. **j2760**.
63. He, Y. and H.K. Lee, *Liquid-phase microextraction in a single drop of organic solvent by using a conventional microsyringe.* Analytical Chemistry, 1997. **69**: p. 4634-4640.

64. Liu, H. and P.K. Dasgupta, *Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop.* Analytical Chemistry, 1996. **68**: p. 1817-1821.
65. Kocurova, L., I.S. Balogh, and V. Andruch, *Solvent microextraction: A review of recent efforts at automation.* Microchemical Journal, 2013. **110**: p. 599-607.
66. Pena-Pereira, F.L., I.; Bendicho, C., *Miniaturized preconcentration methods basde on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review.* Spectrochimica Acta, 2009. **64**: p. 1-15.
67. Psillakis, E. and N. Kalogerakis, *Developments in liquid-phase microextraction.* Trends in Analytical Chemistry, 2003. **22**: p. 565-574.
68. Kokosa, J.M., A. Przyjazny, and M.A. Jeannot, *Solvent microextraction - Theory and practice*. 2009: Wiley.
69. Rasmussen, K.N. and S. Pedersen-Bjergaard, *Develoments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction.* Trends in Analytical Chemistry, 2004. **23**(1): p. 1-10.
70. Andruch, V., et al., *The present state of coupling of dispersive liquid-liquid microextraction with atomic absorption spectrometry.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013. **28**: p. 19-32.
71. Sarafraz-Yazdi, A. and A. Amiri, *Liquid-phase microextraction.* Trends in Analytical Chemistry, 2010. **29**: p. 1-14.
72. Spietelun, A., et al., *Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques.* Talanta, 2014. **119**: p. 34-45.
73. Chao, Y.Y., et al., *Rapid on-line microextraction of neutral analytes in plastic-bottled beverages trhough ultrasound-assisted push/pull perfusion hollow-fiber liquid-liquid-liquid microextraction.* Microchemical Journal, 2013. **110**: p. 386-394.
74. Hyötyläinen, T. and M.L. Riekkola, *Sorbent- and liquid-phase microextraction techniques and membrane-assisted extraction in combination with gas chromatographic analysis: A review.* Analytica Chimica Acta, 2008. **614**: p. 24-37.
75. Hartman, R.L. and K.F. Jensen, *Microchemical systems for continuous-flow synthesis.* Lab on a Chip, 2009. **9**: p. 2495-2507.
76. Kralj, J.S., H.; Jensen, K., *Integrated continuous microfluidic liquid–liquid extraction.* Lab on a Chip, 2007. **7**: p. 256–263.
77. Zhao, C.X.M., A.P.J., *Two-phase microfluidic flows.* Chemical Engineering Science, 2011. **66**: p. 1394-1411.
78. Hibara, A., et al., *Integrated multilayer flow system on a microchip.* Analytical Sciences, 2001. **17**: p. 89-93.
79. Atencia, J.B., D.J., *Controlled microfluidic interfaces.* Nature, 2005. **437**: p. 648-655.
80. Pena-Pereira, F., I. Lavilla, and C. Bendicho, *Liquid-phase microextraction approaches combined with atomic detection: A critical review.* Analytica Chimica Acta, 2010. **669**: p. 1-16.
81. Jeannot, M.A. and F.F. Cantwell, *Solvent microextraction into a single drop.* Analytical Chemistry, 1996. **68**: p. 2236-2240.
82. Jeannot, M.A. and F.F. Cantwell, *Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle.* Analytical Chemistry, 1997. **69**: p. 235-239.
83. Kim, C.J. *Microfluidics using the surface tension force in microscale*. in *Microfluidic Devices and Systems III*. 2000. Santa Clara, CA, USA.
84. Tabeling, P., *Introduction à la microfluidique*. 2003: Belin. 254.
85. Tesfaii, J., *Continuous, passive liquid-liquid extraction and emulsion separation within microfluidic and millifluidic devices*, in *Chemical engineering*. 2011, Bucknell. p. 105.

86. Hibara, A.I., S.; Matsuoka, S.; Ueno, M.; Kikutani, Y.; Tokeshi, M.; Kitamori, T., *Surface modification method of microchannels for gas-liquid two-phase flow in microchips.* Analytical Chemistry, 2005. **77**: p. 943-947.
87. Miyaguchi, H.T., M.; Kikutani, Y.; Hibara, A.; Inoue, H.; Kitamori, T., *Microchip-based liquid–liquid extraction for gas-chromatography analysis of amphetamine-type stimulants in urine.* Journal of Chromatography A, 2006. **1129**: p. 105-110.
88. Abgrall, P., A. Bancaud, and P. Jospeh, *Systèmes nanofluidiques. Technologies et applications.* Techniques de l'ingénieur, 2008. **NM 250**: p. 1-14.
89. Kovarik, M.L. and S.C. Jacobson, *Nanofluidics in lab-on-a-chip devices.* Analytical Chemistry, 2009. **81**: p. 7133–7140.
90. Sparreboom, W., A. Van den Berg, and J.C.T. Eijkel, *Principles and applications of nanofluidic transport.* Nature nanotechnology, 2009. **4**: p. 713-720.
91. Schoch, R.B., J. Han, and P. Renaud, *Transport phenomena in nanofluidics.* Review of Modern Physics, 2008. **80**: p. 839-883.
92. Hu, G. and D. Li, *Multiscale phenomena in microfluidics and nanofluidics.* Chemical Engineering Science, 2007. **62**: p. 3443-3454.
93. Sisan, T.B. and S. Lichter, *The end of nanochannels.* Microfluidics and Nanofluidics, 2011. **11**: p. 787-791.
94. Squires, T.M. and S.R. Quake, *Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale.* Reviews of Modern Physics, 2005. **77**(3): p. 977–1026.
95. Dessimoz, A.-L., et al., *Liquid–liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors.* Chemical Engineering Science, 2008. **63**: p. 4035 - 4044.
96. Allouch, A., *Micofluidique diphasique : réseaux de micro-bulles à défauts contrôlés pour la photonique*, in *Conception des circuits microélectroniques et Microsystèmes*2011, Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
97. Foroughi, H. and M. Kawaji, *Viscous oil–water flows in a microchannel initially saturated with oil: Flow patterns and pressure drop characteristics.* International Journal of Multiphase Flow, 2011. **37**: p. 1147–1155.
98. Quere, D., *Lois du mouillage et de l'imprégnation.* Techniques de l'ingénieur, 2002. **J2-140**: p. 1-15.
99. Zhao, Y., G. Chen, and Q. Yuan, *Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel.* American Institute of Chemical Engineers Journal, 2006. **52**(12): p. 4052-4060.
100. Kashid, M.N. and L. Kiwi-Minsker, *Microstructured reactors for multiphase reactions: State of the art.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 6465-6485.
101. Tamagawa, O.M., A., *Development of cesium ion extraction process using a slug flow microreactor*. Chemical Engineering Journal, 2011. **167**: p. 700-704.
102. Assmann, N.R.v.R., P., *Extraction in microreactors: Intensification by adding an inert gas phase*. Chemical Engineering and Processing, 2011. **50**: p. 822-827.
103. Kamio, E., et al., *Microfluidic extraction of docosahexaenoic acid ethyl ester: comparison between slug flow and emulsion.* Ind. Eng. Chem. Res., 2011. **50**: p. 6915–6924.
104. Chen, J.-S.J., J.-H. , *Droplet microfluidic technology: Microdroplets formation and manipulation.* Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012. **40**(8): p. 1293-1300.
105. Vladisavljevic, G.T., I. Kobayashi, and M. Nakajima, *Production of uniform droplets using membrane, microchannel and microfluidic emulsification devices.* Microfluidics and Nanofluidics, 2012. **13**: p. 151-178.
106. Fries, D.M.V., T.; Von Rohr, P.R., *Liquid extraction of vanillin in rectangular microreactors.* Chemical Engineering and Technology, 2008. **31**(8): p. 1182-1187.

107. Pohar, A.L., M.; Plazl, I., *Parallel flow of immiscible liquids in a microreactor: modeling and experimental study.* Microfluid Nanofluid, 2011.
108. Choban, E.R.M., L.J.; Wieckowski, A.; Kenis, P.J.A., *Microfluidic fuel cell based on laminar flow*. Journal of Power Sources, 2004. **128**: p. 54-60.
109. Kashid, M.N., et al., *Analytical method to predict two-phase flow pattern in horizontal micro-capillaries.* Chemical Engineering Science, 2012. **74**: p. 219-232.
110. Günther, A., et al., *Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow.* Lab on a Chip, 2004. **4**: p. 278-286.
111. Sarrazin, F., *Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés*, in *Transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés* 2006.
112. Günther, A. and K.F. Jensen, *Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis.* Lab on a Chip, 2006. **6**: p. 1487-1503.
113. Salim, A., et al., *Oil–water two-phase flow in microchannels: Flow patterns and pressure drop measurements.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008. **86**(6): p. 978-988.
114. Yue, J., E.V. Rebrov, and J.C. Schouten, *Gas-liquid-liquid three-phase flow pattern and pressure drop in a microfluidic chip: similarities with gas-liquid/liquid-liquid flows.* Lab on a Chip, 2014. **14**: p. 1632-1649.
115. Zeguai, S., S. Chikh, and L. Tadrist, *Experimental study of two-phase flow pattern evolution in a horizontal circular tube of small diameter in laminar flow conditions.* International Journal of Multiphase Flow, 2013. **55**: p. 99-110.
116. Lallemand, A., *Écoulement des fluides : Dynamique des fluides réels.* Techniques de l'ingénieur, 2000. **BE 8 157**: p. 1-22.
117. Nguyen, N.T. and S.T. Wereley, *Fundamentals and applications of microfluidics*. Integrated Microsystems Series. 2006: Artech House.
118. Stone, H.A. and S. Kim, *Microfluidics: basic issues, applications and challenges.* AIChe Journal, 2001. **47**(6): p. 12501254.
119. Cherlo, S.K.R., K. Sreenath, and S. Pushpavanam, *Screening, selecting, and designing microreactors.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**: p. 8678-8684.
120. Lee, C.Y.C., C.L.; Wang, Y.N.; Fu, L.M., *Microfluidic mixing: a review.* International Journal of Molecular Sciences, 2011. **12**: p. 3263-3287.
121. Stone, H.A., A.D. Stroock, and A. Adjari, *Engineering flows in few devices: microfluidics toward a lab-on -a-chip.* Annual Review of Fluid Mechanics, 2004. **36**: p. 381-411.
122. Roberge, D.M., et al., *Microreactor technology and continuous processes in the fine chemical and pharmaceutical industry: is the revolution underway?* Organic Process Research & Development, 2008. **12**: p. 905-910.
123. Gu, H., M.H.G. Duits, and F. Mugele, *Droplets formation and merging in two-phase flow microfluidics.* International Journal of Molecular Sciences, 2011. **12**: p. 2572-2597.
124. Glière, A. and C. Delattre, *Modeling and fabrication of capillary stop valves for planar microfluidic systems.* Sensors and Actuators A, 2006. **130-131**: p. 601-608.
125. Christopher, G.F. and S.L. Anna, *Microfluidic methods for generating continuous droplet streams.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**: p. R319-R336.
126. Jovanovic, J., et al., *Liquid-liquid flow in a capillary microreactor: Hydrodynamic flow patterns and extraction performance.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **51**: p. 1015-1026.
127. Akbar, M.K., D.A. Plummer, and G. S.M., *On gas-liquid two-phase flow regimes in microchannels.* International Journal of Multiphase Flow, 2003. **29**: p. 855-865.
128. Waelchli, S. and P. Rudolf von Rohr, *Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors.* International Journal of Multiphase Flow, 2006. **32**: p. 791-806.

129. Rezkallah, K.S., *Weber number based flow-pattern maps for liquid-gas flows at microgravity.* international Journal of Multiphase Flow, 1996. **22**: p. 1265-1270.
130. Schultz, K.M.F., E.M., *High-throughput rheology in a microfluidic device.* Lab on a Chip, 2011. **11**: p. 3802-3809.
131. Aoki, N., R. Ando, and K. Mae, *Gas-liquid-liquid slug flow for improving liquid-liquid extraction in miniaturized channels.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**: p. 4672-4677.
132. Xu, J.H., et al., *Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties.* Lab on a Chip, 2006. **6**: p. 131-136.
133. Van der Graaf, S., et al., *Droplet formation in a T-shaped microchannel junction: A model system for membrane emulsification.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **266**: p. 106-116.
134. Garstecki, P., et al., *Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - scaling and mechanism of break-up.* Lab on a Chip, 2006. **6**: p. 437-446.
135. Thorsen, T., et al., *Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device.* Physical Review Letters, 2001. **86**: p. 4163-4166.
136. Maruyama, T.K., T.; Ohkawa, T.; Sotowa, K.I.; Matsushita, H.; Kubota, F.; Kamiya, N.; Kusakabe, K.; Goto, M., *Intermittent partition walls promote solvent extraction of metal ions in a microfluidic device.* The Analyst, 2004. **129**: p. 1008-1013.
137. Berthier, J., et al., *The physics of a coflow micro-extractor: Interface stability and optimal extraction length.* Sensors and Actuators A: Physical, 2009. **149**: p. 56-64.
138. Surmeian, M.S., M.N.; Hisamoto, H.; Hibara, A.; Uchiyama, K.; Kitamori, T., *Three-layer flow membrane system on a microchip for investigation of molecular transport.* Analytical Chemistry, 2002. **74**: p. 2014-2020.
139. Maruyama, T., et al., *Enzymatic degradation of p-chlorophenol in a two-phase flow microchannel system.* Lab on a Chip, 2003. **3**: p. 308–312.
140. Tokeshi, M.M., T.; Uchiyama, K.; Hibara, A.; Sat, K.; Hisamoto, H.; Kitamori, T., *Continuous-flow chemical processing on a microchip by combining micro-unit operations and a mulitphase flow network.* Analytical Chemistry, 2002. **74**: p. 1565-1571.
141. Aljbour, S., H. Yamada, and T.Tagawa, *Simultaneous reaction-separation in a microchannel reactor with the aid of a guideline structure.* International Journal of Chemical and Biological Engineering, 2009. **2**(4): p. 215-218.
142. Nishihama, S., Y. Tajiri, and K. Yoshizuka, *Separation of lanthanides using micro solvent extraction system.* Ars Separatoria Acta, 2006. **4**: p. 18-26.
143. Hibara, A.N., M.; Hisamoto, H.; Uchiyama, K.; Kikutani, Y.; Tokeshi, M.; Kitamori, T., *Stabilization of liquid interface and control of two-phase confluence and separation in glass microchips utilizing octadecylsilane modification of microchannels.* Analytical Chemistry, 2002. **74**: p. 1724-1728.
144. Cai, Z.X.F., Q.; Chen, H.W.; Fang, Z.L., *A microlfuidic chip based liquid-liquid extraction system with microporous membrane.* Analytica Chimica Acta, 2006. **556**: p. 151-156.
145. Logtenberg, H.L.-M., M.J.; Feringa, B.L.; Browne, W.R.; Verpoorte, E., *Multiple flow profiles for two-phase flow in single microfluidic channels through site-selective channel coating.* Lab on a Chip, 2011. **11**: p. 2030-2034.
146. Reddy, B.R.K., J.R., *Studies on liquid-liquid extraction of tetravalent hafnium from weakly hydrochloric acid solutions by LIX 84-IC.* Separation and Purification Technology, 2005. **42**: p. 169-174.
147. Tetala, K.K.R., et al., *A three-phase microfluidic chip for rapid sample clean-up of alkaloids from plant extracts.* Lab on a Chip, 2009. **9**: p. 2085-2092.

148. Nagy, K.D. and K.F. Jensen, *Catalytic processes in small scale flow reactors.* Chemistry Today, 2011. **29**(4): p. 18-21.
149. Ye, X., et al., *Development of safe and scalable continuous-flow methods for palladium-catalyzed aerobic oxidation reactions.* Green Chemistry, 2010. **12**: p. 1180-1186.
150. Ehrfeld, W., V. Hessel, and H. Löwe, *Gas/liquid microreactors*, in *Microreactors: New technology for modern chemistry*, W.-V.V. GmbH, Editor. 2000: Weinheim.
151. Song, H., D.L. Chen, and R.F. Ismagilov, *Reactions in droplets in microfluidic channels.* Angewandte Chemie, 2006. **45**: p. 7336-7356.
152. Zheng, B., L. Spencer Roach, and R.F. Ismagilov, *Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size droplets.* Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**: p. 11170-11171.
153. Zheng, B., C.J. Gerdts, and R.F. Ismagilov, *Using nanoliter plugs in microfluidics to facilitate and understand protein crystallization.* Current Opinion in Structural Biology, 2005. **15**: p. 548-555.
154. Song, H., et al., *On-chip titration of an anticoagulant argatroban and determination of the clotting time within whole blood or plasma using a plug-based microfluidic system.* Analytical Chemistry, 2006. **78**: p. 4839-4849.
155. Kawakatsu, T., Y. Kikuchi, and M. Nakajima, *Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method.* Journal of the American Oil Chemists' Society 1997. **74**: p. 317-321.
156. Dendukuri, D., et al., *Controlled synthesis of nonspherical microparticles using microfluidics.* Langmuir, 2005. **21**: p. 2113-2116.
157. Serra, C.A. and Z. Chang, *Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles.* Chemical Engineering and Technology, 2008. **31**: p. 1099-1115.
158. Sugiura, S., M. Nakajima, and M. Seki, *Preparation of monodispersed polymeric microspheres over 50 µm employing microchannel emulsification.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. **41**: p. 4043-4047.
159. Sugiura, S., et al., *Synthesis of polymeric microspheres with narrow size distributions employing microchannel emulsification.* Macromolecular Rapid Communications, 2001. **22**: p. 773-778.
160. Seo, M., et al., *Continuous microfluidic reactors for polymer particles.* Langmuir, 2005. **21**: p. 11614-11622.
161. Anna, S.L., N. Bontoux, and H.A. Stone, *Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels.* Applied Physics Letters, 2003. **82**: p. 364-366.
162. Nisisako, T., T. Torii, and T. Higuchi, *Novel microreactors for functional polymer beads.* Chemical Engineering Journal, 2004. **101**: p. 23-29.
163. Nie, Z., et al., *Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors.* Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**: p. 8058-8063.
164. Hisamoto, H., et al., *Fast and high conversion phase-transfer synthesis exploiting the liquid-liquid interface formed in a microchannel chip.* Chemical communication, 2001: p. 2662-2663.
165. Song, H., J. Tice, and R. Ismagilov, *A microfluidic system for controlling reaction networks in time.* Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(7): p. 767-772.
166. Fang, Q., M. Sun, and Y.-Z. Huang, *Capillary-based microfluidic analysis systems.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **393**: p. 63-66.
167. Cygan, Z.T.C., J.T.; Beers, K.L.; Amis, E.J., *Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors.* Langmuir, 2005. **21**: p. 3629-3634.

168. Nghe, P.T., P.; Ajdari, A., *Flow-induced polymer degradation probed by a high throughput microfluidic set-up.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2010. **165**: p. 313-322.
169. Stiles, P.J. and D.F. Fletcher, *Hydrodynamic control of the interface between two liquids flowing through a horizontal or vertical microchannel.* Lab on a Chip, 2004. **4**: p. 121-124.
170. Ban, Y., et al., *Extraction of Am(III) at the interface of organic-aqueous two-layer flow in a microchannel.* Journal of nuclear science and technology, 2011. **48**(10): p. 1313–1318.
171. Bowden, S.A.M., P.B.; Wilson, R.; Parnell, J.; Cooper, J.M., *The liquid-liquid diffusive extraction of hydrocarbons from a North Sea oil using a microfluidic format.* Lab on a Chip, 2006. **6**: p. 740-743.
172. Hotokezaka, H.T., M.; Harada, M.; Kitamori, T.; Ikeda, Y., *Development of the innovative nuclide separation system for high-level radioactive waste using microchannel chip-extraction behavior of metal ions from aqueous phase to organic phase in microchannel.* Progress in Nuclear Energy, 2005. **47**(1-4): p. 439-447.
173. Okubo, Y.M., T.; Aoki, N.; Khoo, T.H.; Ohmukai, Y.; Mae, K., *Liquid-liquid extraction for efficient synthesis and separation by utilizing micro spaces.* Chemical Engineering Science, 2008. **63**: p. 4070-4077.
174. Aota, A., et al., *Countercurrent laminar microflow for highly efficient solvent extraction.* Angewandte Chemie International Edition, 2007. **119**: p. 896 –898.
175. Kashid, M.N., Y.M. Harshe, and D.W. Agar, *Liquid-liquid slug flow in a capillary: an alternative to suspended drop or film contactors.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**: p. 8420-8430.
176. Novak, U., et al., *Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction within a microchannel system.* Separation and Purification Technology, 2012. **97**: p. 172–178
177. Ciceri, D., et al., *Extraction kinetics of Fe(III) by di-(ethylhexyl) phosphoric acid using a Y-Y shaped microfluidic device.* Chem. Eng. Res. Des., 2014. **92**: p. 571-580.
178. Mariet, C., et al., *Microsystèmes pour l'analyse de radioéléments.* Spectra Analyse, 2014. **296**: p. 72-77.
179. Nichols, K.P.P.; 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.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**: p. 15721-15729.
180. Kubota, F.U., J.I.; Goto, M., *Extraction and separation of rare earth metals by a microreactor.* Solvent Extraction Research and Development, 2003. **10**: p. 93-102.
181. Maruyama, T., et al., *Liquid membrane operations in a microfluidic device for selective separation of metal ions.* Anal. Chem., 2004. **76**: p. 4495-4500.
182. Ciceri, D.P., J.M.; Stevens, G.W., *A study of molecular diffusion across a water/oil interface in a Y–Y shaped microfluidic device.* Microfluid Nanofluid, 2011. **11**: p. 593-600.
183. Tokeshi, M.K., T., *Continuous flow chemical processing on a microchip using operations and a multiphase flow network.* Progress in Nuclear Energy, 2005. **47**(1-4): p. 434-438.
184. Nagai, H.M., N.; Segawa, M.; Wakida, S.I.; Chayama, K., *Quantification of Ag(I) and kinetic analysis using ion-pair extraction across a liquid/liquid interface in a laminar flow by fluorescence microscopy.* Journal of Applied Physics, 2009. **105**: p. 102015.
185. Whitesides, G.M. and A.D. Stroock, *Flexible methods for microfluidics.* Physics Today, 2001. **54**(6): p. 42-46.
186. Becker, H. and C. Gärtner, *Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008. **390**(1): p. 89–111
187. Hatch, A., et al., *A rapid diffusion immunoassay in a T-sensor.* Nature Biotechnology, 2001. **19**(5): p. 461–465.

188. Abgrall, P., et al., *SU-8 as a structural material for labs-on-chips and microelectromechanical systems.* Electrophoresis, 2007. **28**(24): p. 4539–4551.
189. DeHaas, T.W., H. Fadaei, and D. Sinton, *Laminated thin-film Teflon chips for petrochemical applications.* Lab on a Chip, 2012. **12**(21): p. 4236-4239.
190. Nunes, P., et al., *Cyclic olefin polymers: emerging materials for lab-on-a-chip applications.* microfluid nanofluid, 2010. **9**: p. 145-161.
191. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés.* Techniques de l'ingénieur. **J2761**.
192. Cote, G., *Extraction liquide-liquide - Définition du procédé - Réactifs industriels.* Techniques de l'ingénieur. **J2762**.
193. Trémillon, B., *Réactions en solution : Traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation*. Electrochimie analytique et réactions en solution. 1993, Paris: Masson.
194. Rice, N.M., H.M.N.H. Irving, and M.A. Leonard, *Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction).* Pure and Applied Chemistry, 1993. **65**: p. 2373-2396.
195. Akita, S.C., L.P.; Nii, S.; Takahashi, K.; Takeuchi, H., *Separation of Co(II)/Ni(II) via micellare-enhanced ultrafiltration using organophosphorus acid extractant solubilized by nonionic surfactant.* Journal of Membrane Science, 1999. **162**: p. 111-117.
196. Kakoi, T.G., M.; Nakashio, F., *Separation of palladium and silver from a nitric acid solution by liquid surfactant membranes.* Separation and Purification Technology, 1997. **32**(8): p. 1415-1432.
197. Devi, N.B.N., K.C.; Chakravortty, V., *Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88 A and cyanex 272.* Hydrometallurgy, 2000. **54**: p. 117-131.
198. Dhami, P.S.C., R.R.; Gopalakrishnan, V.; Wattal, P.K., Ramanujam, A.; Bauri, A.K., *Studies on the partitioning of actinides from high level waste using a mixture of HDEHP and CMPO as extractant.* Separation Science and Technology, 2001. **36**(2): p. 325-335.
199. Mishra, P.K.C., V.; Dash, K.C.; Das, N.R.; Bhattacharyya, S.N., *Extraction of zirconium(IV) from HCl solutions by mixtures of aliquat-336 and alamine-336 with TBP*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1989. **134**(2): p. 259-264.
200. Sarangi, K.R., B.R.; Das, R.P., *Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and cyanex 272 and their mixtures.* Hydrometallurgy, 1999. **52**: p. 253-265.
201. Singh, S.C., V.; Dash, K.C., *Liquid-liquid extraction of thorium(IV) with LIX-54 and its mixtures.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1988. **127**(5): p. 349-356.
202. Wang, X.M., S.; Li, D., *The extraction of rare earths using mixtures of their acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006. **81**: p. 761-766.
203. Xiong, Y.W., X.; Li, D., *Synergistic extraction and separation of heavy lanthanide by mixtures of bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid and 2-ethylhexyl phosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester.* Separation Science and Technology, 2005. **40**: p. 2325-2336.
204. Yuan, C.M., H.; Pan, C.; Rickelton, W.A., *Synergistic extraction of rare earths based on cyanex 272*. Prof of ISEC 1996, 1996.
205. Malengier, B.P., S.; D'haeyer, S., *Optimizing performance of liquid-liquid extraction in stratified flow in micro-channels.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 2011. **21**: p. 115030 (13pp).
206. Mason, L.R., et al., *Modelling of interfacial mass transfer in microfluidic solvent extraction: part I. Heterogenous transport.* Microfluidics and Nanofluidics, 2013. **14**: p. 197–212

207. Babain, V.A., et al., *Extraction of Am and Eu with N,N'-substituted pyridine-2,6-dicarboxamides in fluorinated diluents*. Radiochemistry, 2006. **48**: p. 369-373.
208. Salaria, G.B.S., C.L. Rulfs, and P.J. Elving, *Behavior of technetium species with cupferron.* Analytical Chemistry, 1964. **36**: p. 146-149.
209. Lyle, S.J. and A.D. Shendrikar, *Some aspects of n-benzoylphenylhydroxylamine and cupferron reactions with tin, antimony and other selected elements.* Analytica Chimica Acta, 1966. **36**: p. 286-297.
210. Deepika, P., et al., *Studies on the use of N,N,N ,N -tetra(2-ethylhexyl) diglycolamide (TEHDGA) for actinide partitioning II: Investigation on radiolytic stability.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2011. **29**: p. 230–246.
211. Horwitz, E.P. and W.W. Schultz, *New separation chemistry techniques for radioactive waste and other specific applications*. 1991: Springer Netherlands.
212. Chiarizia, R., et al., *Third phase formation revisited: The U(VI), HNO_3-TBP, n-dodecane system.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2003. **21**: p. 1-27.
213. Sato, T., H. Watanabe, and H. Suzuki, *Liquid-liquid extraction of molybednum(VI) from aqueous acid solutions by TBP and TOPO.* Hydrometallurgy, 1990. **23**: p. 297-308.
214. Alcock, K., et al., *The extraction of nitrates by tri-n-butyl phosphate (TBP).* TRansactions of the Faraday Society, 1955. **52**: p. 39-47.
215. Krea, M. and H. Khalaf, *Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture.* Hydrometallurgy, 2000. **58**: p. 215-225.
216. Hasegawa, Y., T. Shimada, and M. Niitsu, *Solvent extraction of 3B group metal ions from hydrochloric acid with trioctylphosphine oxide.* Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1980. **42**: p. 1487-1489.
217. Jinhui, S., et al., *Extraction behavior of TOPO (or TRPO)-kerosene/Ti(IV)-H2SO4 systems and the preparation of TiO2 by predispersed-hydrolytic method.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **194**: p. 207-212.
218. Lin, Y., N.G. Smart, and C.M. Wai, *Supercritical fluid extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions with organophosphorus reagents.* Environmental Science and Technology, 1995. **29**: p. 2706-2708.
219. Schultz, W.W. and E.P. Horwitz, *The Truex process and the management of liquid Tru U waste.* Separation Science and Technology, 1988. **23**: p. 1191-1210.
220. Law, J.D., et al., *Demonstration of the TRUEX process for partitioning of actinides from actual ICPP tank waste using centrifugal contactors in a shielded cell facility*, 1996, Idaho National Engineering Laboratory.
221. Horwitz, E.P., et al., *The Truex process. A process for the extraction of the transuranic elements from nitric acid wastes utilizing modified Purex solvent.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1985. **3**(1-2): p. 75-109.
222. Sasaki, Y., et al., *The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO_3–n-dodecane system.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001. **19**(1): p. 91–103.
223. Nigond, L., et al., *Recent advances in the treatment of nuclear wastes by the use of diamide and picolinamide extractants.* Separation Science and Technology 1995. **30**(7-9): p. 2075-2099.
224. Ansari, S.A., P.N. Pathak, and V.K. Manchanda, *N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): a promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste (HLW).* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2005. **23**: p. 463–479.

225. Deepika, P., et al., *Studies on the use of N,N,N´,N´-tetra(2-ethylhexyl) diglycolamide (TEHDGA) for actinide partitioning. I: Investigation on third-phase formation and extraction behavior.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2010. **28**: p. 184–201.
226. Wisnubroto, D.S., et al., *Temperature effect on the extraction of Np(V) by n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO).* Solvent Extraction and Ion Exchange 1993. **11**(2): p. 377-387.
227. Simonin, J.P., et al., *Kinetics of liquid/liquid extraction of europium(III) cation by two malonic diamides.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2014. **32**: p. 365-377.
228. Weigl, M.G., A.; Gompper, K.; Kim, J., *Kinetics of lanthanide / actinide co-extraction with N,N'-dimethyl-N,N' dibutyltetradecylmalonic diamide (DMDBTDMA).* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001. **19**(2): p. 215-229.
229. Toulemonde, V., *Cinétique d'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides (III) et des lanthanides (III) par des extractants à fonction amide*, 1995, Université de Paris 06, Paris, FRANCE p. 205.
230. DalDon, M., *Etude des cinétiques d'extraction des nitrates de lanthanides (III) et d'actinides (III) par le diamide dimethyldibutyltetradecylmalonamide = Solvent extraction kinetics of lanthanides (III) and actinides (III) nitrates from aqueous nitrate solutions by a malodiamide molecule*, 1997, Université de Paris 11, Orsay, FRANCE p. 184.
231. Berthon, L., et al., *Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability.* Comptes Rendus Chimie, 2010. **13**: p. 1326-1334.
232. Testard, F., L. Berthon, and T. Zemb, *Liquid-liquid extraction: And adsorption isotherm at divided interface ?* Compte rendus chimie, 2007. **10**: p. 1034-1041.
233. Kozlowski, C.A.K., J.; Pellowski, W.; Walkowiak, W., *Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids.* Desalination, 2006. **198**: p. 141-148.
234. Ohashi, A.H., T.; Imura, H.; Ohashi, K., *Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ehtylhexyl) phosphoric acid and triton X-100.* Talanta, 2007. **73**: p. 893-898.
235. Zalupski, P.R.N., K.L., *Two-phase calorimetry. I. Studies on the thermodynamics of lanthanide extraction by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2008. **26**: p. 514–533.
236. Mihaylov, I. and P.A. Distin, *Gallium solvent extraction in hydrometallurgy: An overview.* Hydrometallurgy, 1992. **28**: p. 13-27.
237. Thakur, N.V., *Separation of rare earths by solvent extraction.* Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2000. **21**(1-5): p. 277-306.
238. Nayak, D. and S. Lahiri, *Extraction and separation of 141Ce and 153Gd with HDEHP.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999. **17**(5): p. 1133-1154.
239. Marie, C., B. Hiscox, and K. Nash, *Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using 31P NMR and ESI-MS.* Dalton Transactions, 2011.
240. Sato, T., *Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds.* Hydrometallurgy, 1989. **22**: p. 121-140.
241. Sanchez, J.M.H., M.; Salvado, V., *Extraction of neodynium(lII) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999. **17**(3): p. 455-474.
242. Aguilar, M. and D.H. Liem, *Studies on the Solvent Extraction of Europium(III) by Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP) in Toluene.* Acta Chemica Scandinavica A, 1976. **30**: p. 313-321.

243. Simonin, J.-P., *A new version of the rotating stabilized cell technique for the study of extraction kinetics at a liquid-liquid boundary.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1996. **14**(5): p. 889-896.
244. Cianetti, C. and R. Danesi, *Kinetiks and mechanism of the interfacial mass transfer of Zn2+, Co2+ and Ni2+ in the system: di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, n-dodecane-KNO_3, water.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1983. **1**(1): p. 9-26.
245. Guo-Xin, S., et al., *Interfacial activity of HDEHP and kinetics of nickel extraction in various diluents.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2000. **18**(3): p. 517-531.
246. Novikov, A. and B. Myasoedov, *Study of kinetic factors affecting the efficiency of separation of transplutonium and rare-earth elements during the extraction by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1985. **3**(3): p. 267-282.
247. Jensen, M. and A. Bond, *Comparison of Covalency in the Complexes of Trivalent Actinide and Lanthanide Cations.* J. AM. CHEM. SOC., 2002. **124**: p. 9870-9877.
248. Kneissl, F.G., A.; Nitsch, W., *Europium extraction into D2EHPA: Kinetics of mass transfer in a stirred cell.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1999. **17**(3): p. 475-493.
249. Wu, D.W., X.; Li, D., *Extraction kinetics of Sc(III), Y(III), La(III) and Gd(III) from chloride medium by cyanex 302 in heptane using the constant interfacial cell with laminar flow.* Chemical Engineering and Processing, 2007. **46**: p. 17-24.
250. Pashkov, G.L.G., N.A.; Pavlenko, N.I.; Fleitlikh, I.Y., Nikiforova, L.K.; Pleshkov, M.A., *Nickel(II) extraction from sulphate media with bis (2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid dissolved in nonane.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2008. **26**: p. 749-763.
251. Wu, D., et al., *Interfacial behavior of Cyanex 302 and kinetics of lanthanum extraction.* Journal of Colloid and Interface Science 290 (2005) 235–240, 2005. **290**: p. 235–240.
252. Wu, D., *Studies on the roles of different components in cyanex 302 for rare earth ions extraction and separation.* Separation Science and Technology, 2006. **41**: p. 1725-1739.
253. Wu, D.N., C.; Li, D.; Bai, Y., *Solvent extraction of scandium(III), yttrium(III), lanthanum(III) and gadolinium(III) using cyanex 302 in heptane from hydrochloric acid solutions.* Journal of Alloys and Compounds, 2004. **274**: p. 442-446.
254. ElHefny, N., Y. ElNadi, and J. Daoud, *Equilibrium and mechanism of samarium extraction from chloride medium using sodium salt of Cyanex 272.* Separation and Purification Technology, 2010. **75**: p. 310–315.
255. Saleh, M., et al., *Kinetics of lanthanum(III) extraction from nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene using the single drop technique.* Hydrometallurgy, 2002. **67**: p. 45–52.
256. Saleh, M., M. Bari, and B. Saad, *Solvent extraction of lanthanum(III) from acidic nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene.* Hydrometallurgy, 2002. **63**: p. 75-84.
257. Xiong, Y., Y.G. Wang, and D. Li, *Kinetics of Extraction and Stripping of Y(III) by Cyanex 272 as an Acidic Extractant Using a Constant Interfacial Cell with Laminar Flow.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2004. **22**(5): p. 833–851.
258. Xiong, Y.W., D.; Li, D.; Meng, S., *Kinetics of Y(III) stripping for the system Y/HCl/Cyanex272-P507/heptane with constant interfacial area cell with laminar flow.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2005. **23**: p. 803-816.
259. Xiong, Y.W., W.; Gao, J.; Meng, S.; Li, D.; Wu, D., *Interfacial behavior of Cyanex 272 and mass transfer kinetics of ytterbium using constant interfacial area cell.* Separation Science and Technology, 2011. **46**: p. 959-964.
260. Veselsky, J.C., P.C. Kirl, and N. Sezginer, *The determination of U, Np and Pu in urine by sequential extraction with Alamine 336 from hydrochloric acid medium.* Journal of Radioanalytical Chemistry, 1974. **21**: p. 97-106.

261. Coca, J., F.V. Diez, and M.A. Moris, *Solvent extraction of molybdenum and tungsten by Alamine 336 and DEHPA.* Hydrometallurgy, 1990. **25**: p. 125-135.
262. Lozano, L.J. and C. Godinez, *Comparative study of solvent extraction of vanadium from sulphate solutions by primene 81R and alamine 336.* Minerals Engineering, 2003. **16**: p. 291-294.
263. Kolev, S.D.S., Y.; Cattrall, R.W.; Paimin, R.; Potter, I.D., *Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/OVC membranes.* Analytica Chimica Acta, 2000. **413**: p. 241-246.
264. Giridhar, P.V., K.A.; Srinivasan, T.G.; Vasudeva Rao, P.R., *Extraction of fission palladium by aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase.* Hydrometallurgy, 2006. **81**: p. 30-39.
265. Mendonça-Fabrega, F. and M. Borges-Mansur, *Liquid–liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336.* Hydrometallurgy, 2007. **87**: p. 83–90.
266. Irabien, J., et al., *Equilibrium and kinetics of Cr(V1) extraction with Aliquat 336.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1992. **31**: p. 1516-1522.
267. Bhandiwad, V.R., R. Swarup, and S. Patil, *Extraction of actinides by quaternary amines from hydrochloric acid medium.* Journal of Radioanalytical Chemistry, 1979. **52**(1): p. 5-14.
268. Morais, C. and V. Ciminelli, *Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III).* Minerals Engineering, 2007. **20**(8): p. 747-752.
269. Amaral, J. and C. Morais, *Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction.* Minerals Engineering, 2010. **23**(6): p. 498–503.
270. ElNadi, A., N. ElHefny, and J. Daoud, *Mechanism of Extraction of Hexavalent Uranium from Alkaline Medium by Aliquat-336/Kerosene Solution.* Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2003. **4**(2): p. 19-22.
271. Moore, F., *New approach to separation of trivalent actinide elements from lanthanide elements.* Analytical Chemistry, 1964. **36**(11): p. 2158-2162.
272. Coleman, C.F. and W.J. McDowell. *Rate phenomena in uranium extraction by amines*. in *AIME annual meeting*. 1979. New Orleans, LA, USA.
273. Butement, F.D.S., *Absorption and fluorescence spectra of bivalent samarium, europium and ytterbium.* Transactions of the Faraday Society, 1948. **44**: p. 617-626.
274. Leung, A.F., L. Hayashibara, and J. Spadaro, *Fluorescence properties of uranyl nitrates.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999. **60**: p. 299-304.
275. Abolhasani, M.S., M.; Kumacheva, E.; Günther, A., *Cruise control for segmented flow.* Lab on a Chip, 2012.
276. Terry, S., J. Jerman, and J. Angell, *A gaz chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer.* ieee transactions on electronics devices, 1979. **26**(12): p. 1880-1886.
277. Renckens, T.J.A.J., D.; Van Vliet, H.; Van Esch, J.H.; Mul, G.; Kreutzer, M.T., *Micromolding of solvent resistant microfluidic devices.* Lab on a Chip, 2011. **11**: p. 2035-2038.
278. Pihl, J., et al., *Microfluidics for cell-based assays.* Materials Today, 2005. **8**: p. 46-51.
279. Sollier, E., et al., *Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections.* Lab Chip, 2011. **11**: p. 3752-3765.
280. Verpoorte, E. and N.F. De Rooij, *Microfluidics meets MEMS.* Proceedings of the IEEE, 2003. **91**: p. 930-953.
281. Sugioka, K., Y. Cheng, and K. Midorikawa, *Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture.* Applied Physics A, 2005. **81**: p. 1-10.

282. Cheng, J.Y., et al., *Crack-free direct-writing on glass using a low-power UV laser in the manufacture of a microfluidic chip.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 2005. **15**: p. 1147-1156.
283. Ichiki, Y., et al., *Plasma applications for biochip technology.* Thin Solid Films, 2003. **435**: p. 62-68.
284. Lin, C.H., et al., *A fast prototyping process for fabrication of microfluidic systems on soda-lime glass.* Journal of Micromechanics and Microengineering, 2001. **11**: p. 726-732.
285. Kim, M.S., et al., *Fabrication of microchip electrophoresis devices and effects of channel surface properties on separation efficiency.* Sensors and Actuators B, 2005. **107**: p. 818-824.
286. Sun, Y. and Y.C. Kwok, *Polymeric microfluidic system for DNA analysis.* Analytica Chimica Acta, 2006. **556**: p. 80-96.
287. Tsao, C.W. and D.L. DeVoe, *Bonding of thermoplastic polymer microfluidics.* Microfluidics and Nanofluidics, 2009. **6**: p. 1-16.
288. 2010, R.Y.D. *MEMS: Emerging MEMS technologies & markets*. 2010.
289. Goyal, S., et al., *Thiolene and SIFEL-based microfluidic platforms for liquid-liquid extraction.* Sens. Actuators B., 2014. **190**: p. 634-644.
290. Cognard, P., *Résistance chimique et à la corrosion des composites.* Techniques de l'ingénieur, 2004. **Cor 500**.
291. Becker, H. and C. Gartner, *Polymer microfabrication methods for microfluidic analytical applications.* Electrophoresis, 2000. **21**: p. 12-26.
292. Devaraju, N.S.G.K. and M.A. Unger, *Multilayer soft lithography of perfluoropolyether based elastomer for microfluidic device fabrication.* Lab on a Chip, 2011. **11**: p. 1962-1967.
293. Begolo, S., et al., *New family of fluorinated polymer chips for droplet and organic solvent microfluidics.* Lab on a Chip, 2011. **11**: p. 508–512.
294. Aota, A.N., M.; Hibara, A.; Kitamori T. *Micro counter-current flow system for highly efficient extraction*. in *7th International Conference on Miniaturized Chemical and Biochemical Analysis Systems*. 2003. Squaw Valley, California USA.
295. Hisamoto, H., et al., *On-chip integration of neutral ionophore-based ion pair extraction reaction.* Analytical Chemistry, 2001. **73**: p. 1382-1386.
296. Barbano, P.G. and L. Rigali, *Spectrophotometric determination of uranium in sea water after extraction with Aliquat 336.* Analytica Chimica Acta, 1978. **96**: p. 199-201.
297. Sato, T., T. Nakamura, and T. Fujimatsu, *Diluent effect on the extraction of uranium(VI) from hydrochloric acid solutions by trioctylmethylammonium chloride.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 1983. **1**: p. 709-727.
298. Jha, M.K., V. Kumar, and R.J. Singh, *Solvent extraction of zinc from chloride solutions.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2002. **20**: p. 389-405.
299. Abdel Razik, A., F.A. Ali, and F. Abu Attia, *Evaluation of the stability constants of uranyl association complexes with chloride, fluoride, bromide, and sulfate anions in solutions of constant ionic strength.* Microchemical Journal, 1989. **39**: p. 258-264.
300. Soderholm, L., S. Skanthakumar, and R.E. Wilson, *Structural correspondence between uranyl chloride complexes in solution and their stability constants.* The Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**: p. 4959-4967.
301. Ryan, J.L., *Anion exchange and non-aqueous studies of the anionic chloro complexes of the hexavalent actinides.* Inorganic Chemistry, 1963. **2**: p. 348-358.
302. Sato, T., *The extraction of uranium(VI) from hydrochloric acid solutions by long-chain alkyl quaternary ammonium chloride.* Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1972. **34**: p. 3835-3843.

303. Gannaz, B., et al., *Structural study of trivalent lanthanide and actinide complexes formed upon solvent extraction.* Dalton Transactions, 2006: p. 4553-4562.
304. Gannaz, B.C., R.; Antonio, M.R.; Hill, C.; Cote, G., *Extraction of lanthanides(III) and Am(III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007. **25**: p. 313-337.
305. Gshneidner, K.A., et al., *Lanthanides/Actinides: Chemistry*. Handbook on the physics and chemistry of rare earth, ed. K.L. Nash. Vol. 18. 1994, Amsterdam: North Holland
306. Lefrançois, L.B., F.; Noel, D.; Tondre, C., *An attempt to theoretically predict third-phase formation in the dimethyldibutyltetradecylmalonamide(DMDBTDMA)/dodecane/water/nitric acid extraction system.* Separation Science and Technology, 1999. **34**: p. 755-770.
307. Berthon, L.M., L.; Testard, F.; Madic, C. ; Zemb, T., *Solvent penetration and sterical stabilization of reverse aggregates based on the DIAMEX process extracting molecules: consequences for the third phase formation.* Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007. **25**: p. 545-576.
308. Alliot, C., et al., *Effect of aqueous acetic, oxalic, and carbonic acids on the adsorption of europium(III) onto α-alumina.* Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **298**: p. 573–581.
309. Szymanowski, J.C., G.; Blondet, I.; Bouvier, C.; Bauer, D.; Sabot, J.L., *Interfacial activity of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in model liquid-liquid extraction systems.* Hydrometallurgy, 1997. **44**: p. 163-178.
310. Helton, K.L.Y., P., *Interfacial instabilities affect microfluidic extraction of small molecules from non-Newtonian fluids.* Lab on a Chip, 2007. **7**: p. 1581-1588.
311. Nghe, P., *Ecoulements de fluides complexes en géométries microfluidiques*, in *Physique des liquides et matière molle*, 2009, Université Pierre et Marie Curie: paris.
312. Luo, Q., S. Li, and S. Jing, *The study of fluid dynamics in countercurrent multi-stage micro-extraction system.* Energy Procedia, 2013. **39**: p. 275-282.
313. TeGrotenhuis, W.E., et al., *Microchannel devices for efficient contacting of liquids in solvent extraction.* Separation Science and Technology, 1999. **34**: p. 951-974.
314. Aota, A., A. Hibara, and T. Kitamori, *Pressure balance at the liquid-liquid interface of micro countercurrent flows in microhips.* Analytical Chemistry, 2007. **79**: p. 3919-3924.
315. Aota, A., et al., *Shape of the liquide-liquide interface in micro counter-current flows.* Analytical Sciences, 2012. **28**: p. 9-12.
316. Malengier, B. and S. Pushpavanam, *Comparison of co-current and counter-current flow fields on extraction performance in micro-channels.* Advances in Chemical Engineering and Science, 2012. **2**: p. 309-320.
317. Melnik, M.I., et al., *Preparation of lanthanide (III) neutral compound ligands in the $Ln(CH_3COO)_3$-HDEHP-decane system and study of their solubility in HDEHP-decane solutions.* Journal of Alloys and Compounds, 1998. **275-277**: p. 863-867.
318. Bendsoe, M.P. and O. Sigmund, *Topology optimization - Theory, methods and applications*. 2nd ed. Engineering Online Library. 2003: Springer. 370.
319. Duffy, D.C., et al., *Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane).* Analytical Chemistry, 1998. **70**: p. 4974-4984.
320. Ng, J.M.K., et al., *Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems.* Electrophoresis, 2002. **23**: p. 3461-3473.
321. de Mello, A., *Plastic fantastic?* Lab on a Chip, 2002. **2**: p. 31N-36N.
322. Erickson, D. and D. Li, *Microscale flow and transport simulation for electrokinetic and lab-on-chip applications*, in *BioMEMS and Biomedical Nanotechnology*. 2007, Springer. p. 277-300.

323. Krishnamoorthy, S., et al., *Need for simulation-based design analysis and optimization.* Journal of Laboratory Automation, 2006. **11**: p. 118-127.
324. Mott, D.R., et al., *Toolbox for the design of optimized microfluidic components.* Lab on a Chip, 2006. **6**: p. 540-549.
325. Brennich, M.E. and S. Köster, *Tracking reactions in microflow.* Microfluidics and Nanofluidics, 2014. **16**: p. 39-45.
326. Tay, F.E.H., *Microfluidics and bioMEMS Applications*. 2002, Boston: Kluwer Academic Publishers.
327. Panikowska, K., A. Tiwari, and J.R. Alcock, *Design in the microfluidic domain compared to other domains*, in *International Conference on Engineering Design* 2009: Stanford, CA.
328. Albers, A., J. Marz, and N. Burkardt, *Design methodology in micro technology*, in *International Conference on Engineering Design* 2003: Stockholm.
329. Panikowska, K., A. Tiwari, and J.R. Alcock, *Towards service-orientation - the state of service thoughts in the microfluidic domain.* International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011. **56**: p. 135-142.
330. Erickson, D., *Towards numerical prototyping of labs-on-chip: modeling for integrated microfluidic devices.* Microfluidics and Nanofluidics, 2005. **1**: p. 301-318.
331. Gregersen, M.M., et al., *Topology and shape optimization of induced-charge electro-osmotic micropumps.* New Journal of Physics, 2009. **11**: p. 075019.
332. Mohammadi, B. and J.G. Santiago, *Simulation and design of extraction and separation fluidic devices.* Mathematical Modelling and Numerical Analysis, 2001. **35**: p. 513-523.
333. Yang, J.T., K.J. Huang, and Y.C. Lin, *Geometric effects on fluid mixing in passive grooved micromixers.* Lab on a Chip, 2005. **5**: p. 1140-1147.
334. Rieger, R.W., C.; Wigley, G.; Bart, H.J.; Marr, R., *Investigating the process of liquid-liquid extraction by means of computational fluid dynamics.* Computers and Chemical Engineering, 1996. **20**(12): p. 1467-1475.
335. Wang, X., et al., *VOF modeling and analysis of the segmented flow in Y-shaped microchannels for microreactor systems.* Advances in High Energy Physics, 2013.
336. Malengier, B.T., J.L.; Pushpavanam, S., *Comparison of laminar and plug flow-fields on extraction performance in micro-channels.* Chemical Engineering Science, 2012. **83**: p. 2-11.
337. Jovanovic, J., et al., *Liquid-liquid slug flow: Hydrodynamics and pressure drop.* Chemical Engineering Science, 2011. **66**: p. 42-54.
338. Cherlo, S.K.R., S. Kariveti, and S. Pushpavanam, *Experimental and numerical investigations of two-phase (liquid-liquid) flow behavior in rectangular microchannels.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010. **49**: p. 893-899.
339. Znidarsic-Plazl, P. and I. Plazl, *Modelling and experimental studies on lipase-catalyzed isoamyl acetate synthesis in a microreactor.* Process Biochemistry, 2009. **44**: p. 1115–1121.
340. Fodor, P.S. and J. D'Alessandro. *Improving fuel usage in microchannel based fuel cells*. in *COMSOL Conference*. 2011. Boston.
341. Kumar, A., et al. *Effect of geometry of the grooves on the mixing of fluids in micro mixer channel*. in *COMSOL Conference*. 2012. Bangalore.
342. Burns, J.R. and C. Ramshaw, *The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries.* Lab on a Chip, 2001. **1**: p. 10–15.
343. Kamholz, A.E., E.A. Schilling, and P. Yager, *Optical measurement of transverse molecular diffusion in a microchannel.* Biophysical Journal, 2001. **80**: p. 1967-1972.
344. Ciceri, D., et al., *Modelling of interfacial mass transfer in microfluidic solvent extraction: part II. Heterogeneous transport with chemical reaction.* Microfluidics and Nanofluidics, 2013. **14**: p. 213–224.

345. Kashid, M.N., D.W.Agar, and S. Turek, *CFD modelling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid–liquid slug flowmicroreactor.* Chemical Engineering Science, 2007. **62**: p. 5102 – 5109.
346. DeGennes, P.-G., *On fluid / wall slippage.* Langmuir, 2002. **18**(9): p. 34133414.
347. Ladeveze, F., *Microréacteur en synthèse chimique: rôle de l'hydrodynamique et effets de la miniaturisation*, in *Génie des procédés et de l'environnement*, 2005, Institut national polytechnique de toulouse: Toulouse.
348. Znidarsic-Plazl, P.P., I., *Steroid extraction in a microchannel system - mathematical modelling and experiments.* Lab on a Chip, 2007. **7**: p. 883-889.
349. Gervais, T. and K.F. Jensen, *Mass transport and surface reactions in microfluidic systems.* Chemical Engineering Science, 2006. **61**: p. 1102 – 1121.
350. Kashid, M.N., et al., *Numbering-up and mass transfer studies of liquid–liquid two-phase microstructured reactors.* Chemical Engineering Journal, 2010. **158**: p. 233–240.
351. Kamholz, A.E. and P. Yager, *Theoretical analysis of molecular diffusion in pressure-driven laminar flow in microfluidic channels.* Biophysical Journal, 2001. **80**: p. 155–160.
352. Berthier, J., et al. *COMSOL assistance for the determination of pressure drops in complex microfluidic channels*. in *COMSOL Conference*. 2010. Paris.
353. Marshall, J.S. and K. Sala, *Comparison of methods for computing the concentration field of a particulate flow.* International Journal of Multiphase Flow, 2013. **56**: p. 4-14.
354. Kappe, D. and A. Hütten. *Positioning system for particles in microfluidic structures*. in *COMSOL Conference*. 2012. Milan.
355. Mata, C., et al., *Experimental study of diffusion-based extraction from a cell suspension.* Microfluidics and Nanofluidics, 2008. **5**: p. 529-540.
356. Vir, A.B., et al., *Performance comparison of liquid-liquid extraction in parallel micro-flows.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**: p. 8171-8181.
357. Zhao, T., *Microfuel cells*. 2009, San Diego , USA: Elsevier.
358. Zienkiewicz, O.C., *The finite element method: its basis and fundamentals*. 2005, Oxford.
359. Zimmerman, W.B.J., *Multiphysics modelling with finite element methods*. 2006, Singapore.
360. Smirnova, A.M., K.; Hibara, A.; Proskurnin, M.A.; Kitamori, T., *Micro-multiphase laminar flows for the extraction and detection of carbaryl derivative.* Analytica Chimica Acta, 2006. **558**: p. 69–74.
361. Kagawa, T.O., M.; Seki, T.; Chikama, K., *Online determination of copper in aluminium alloy by microchip solvent extraction using isotope dilution ICP-MS method.* Talanta, 2009. **79**: p. 1001-1005.
362. Kikutani, Y., et al., *Circulation microchannel for liquid–liquid microextraction.* Microchimica Acta, 2009. **164**: p. 241–247.
363. Sato, T., et al., *Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprylmethylammonium chloride.* Hydrometallurgy, 1984. **12**: p. 245-254.
364. Rout, A. and K. Binnemans, *Liquid-liquid extraction of europium(III) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid.* Dalton Transactions, 2014. **43**: p. 1862-1872.
365. Fitzgerald, H.D., *An assessment of laboratory density meters.* Petroleum Review, 1992: p. 544-549.
366. Davis, R.S., *Equation for the determination of the density of moist air.* Metrologia, 1992. **29**: p. 67-70.
367. Hulin, J.P. and L. Petit, *Hydrodynamique physique*, ed. E. Sciences. 2001: CNRS éd.

368. Macosko, C.W., *Rheology principles. Measurement and applications*. 1994, New Jersey: Wiley-VCH.
369. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. 1997, New York: Wiley.
370. Krüss, *Principe de mesure des tensiomètres KRÜSS*.
371. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. 1998: John Wiley & Sons.

Annexes



Annexe 1 - Mesures des densités et viscosités

Mesures de densités

La densité est le rapport (sans unité) de la masse volumique d'un fluide et celle de l'eau à 4 °C (999,95 $kg.m^{-3}$) mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression. En pratique, les densimètres donnent généralement la mesure de la densité mais également celle de la masse volumique qui est le rapport entre la masse d'un produit et son volume exprimé en $kg.m^{-3}$ ou $g.L^{-1}$.

Le densimètre DMA 4500 Anton Paar utilise la technologie à fréquence d'oscillation pour réaliser la mesure. La méthode repose sur un tube en U métallique ou en verre qui est soumis à des oscillations harmoniques par voie électromagnétique (figure 1-1). La période d'oscillation dépend de la masse volumique de l'échantillon contenu dans le tube et sa mesure rend possible l'évaluation de la masse volumique ρ et le calcul des valeurs corrélées avec une haute précision [365]. Soumis à des oscillations, l'élément vibrant va se comporter différemment selon le type de produit qui le traverse ou dans lequel il est immergé puisque les caractéristiques de sa fréquence de résonance dépendent de la nature du produit et de sa température (d'où la mesure de cette grandeur) : plus la masse volumique du produit à contrôler est élevée, plus la fréquence d'oscillation est faible.

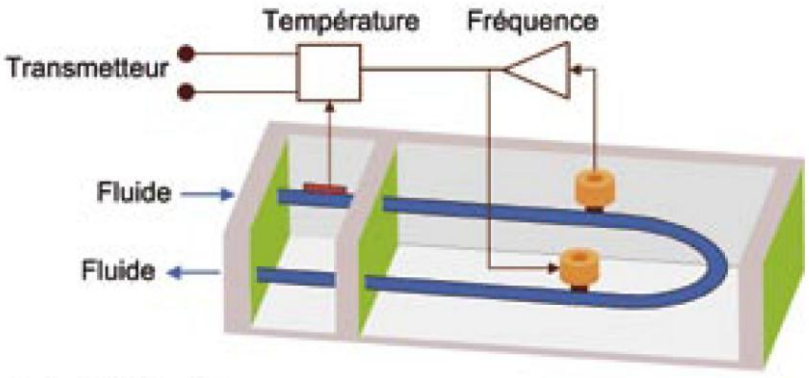


Figure 1-1 : Schéma de principe de mesure d'un tube vibrant [366]

$\rho = A.P^2 - B$ [366]

Où A est la constante liée au coefficient d'élasticité du verre, B la constante liée à la masse et au volume du tube en U et P la période d'oscillation.

Ainsi, pour déterminer une masse volumique, il suffit de déterminer A et B en injectant dans la cellule de mesure deux substances étalons qui sont en général l'air et l'eau (simple d'utilisation et facilement disponible pour tous) et résoudre ainsi le système obtenu de 2 équations à 2 inconnues (réalisé automatiquement sur les densimètres électroniques actuels).
Le densimètre électronique est équipé d'un système de régulation de la température par effet Peltier afin d'assurer une température constante de l'échantillon au moment de la mesure.

Mesures de viscosités

La viscosité se manifeste chaque fois que les couches voisines d'un même fluide sont en mouvement relatif, c'est à dire lorsqu'il s'établit un gradient de vitesse. On peut donc dire de la viscosité qu'elle est la mesure du frottement du fluide [367]. La force de frottement peut être figurée par l'énergie nécessaire pour déplacer un objet qui frotte sur un autre. La viscosité peut alors être considérée comme le frottement interne qui résulte du glissement d'une couche de fluide sur une autre. Un liquide très visqueux est un liquide qui présente un frottement interne élevé.

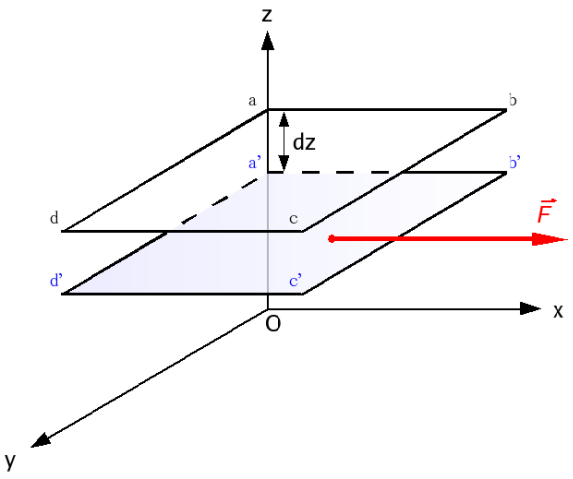


Figure 1-2 : Représentation de la force de viscosité agissant dans un fluide

Sur la figure 1-2, on considère un liquide adhérant à la plaque supérieure et entraîné par elle, on constate que, dans ce cas particulier, la vitesse varie proportionnellement à la cote z. L'expérience montre aussi qu'un mouvement stationnaire s'établit où la vitesse v_0 de la plaque supérieure est constante. C'est donc que le liquide exerce des forces tangentielles τ sur la plaque supérieure dont la résultante vaut précisément F. La tension τ est proportionnelle au gradient de vitesse d'où la formule de Newton :

$$\tau = \frac{\partial F_z}{\partial S} = \mu \frac{\partial v}{\partial t}$$

Par définition, la viscosité, notée μ, est ce coefficient de proportionnalité. Il faut bien préciser que μ est ce que l'on appelle la viscosité dynamique par opposition à la viscosité cinématique, notée ν, utilisée chaque fois que l'accélération intervient. Cette dernière est égale au rapport de la viscosité dynamique par la masse volumique du fluide considéré. Le pascal-seconde est donc l'unité de la viscosité dynamique. On parle également de poiseuille, noté Pl (1 Pl = 1 Pa.s).

Le Lovis 2000 M/ME (Anton Paar) est un viscosimètre à bille roulante avec un tube pivotant. La mesure s'effectue avec un volume d'échantillon de 400 µL seulement. Les viscosimètres à chute de bille utilisent la mesure de la vitesse limite de chute v d'une sphère de diamètre D et de masse volumique ρ' dans un liquide de masse volumique ρ, suffisamment visqueux pour que cette vitesse soit faible et soit dans le domaine d'application de la loi de Stokes [368]. En effet, la bille, tout d'abord animée d'un mouvement uniformément accéléré, est vite freinée. Quand la résistance est égale et opposée au poids, le mouvement devient rectiligne et uniforme.

La viscosité est donnée par la relation :

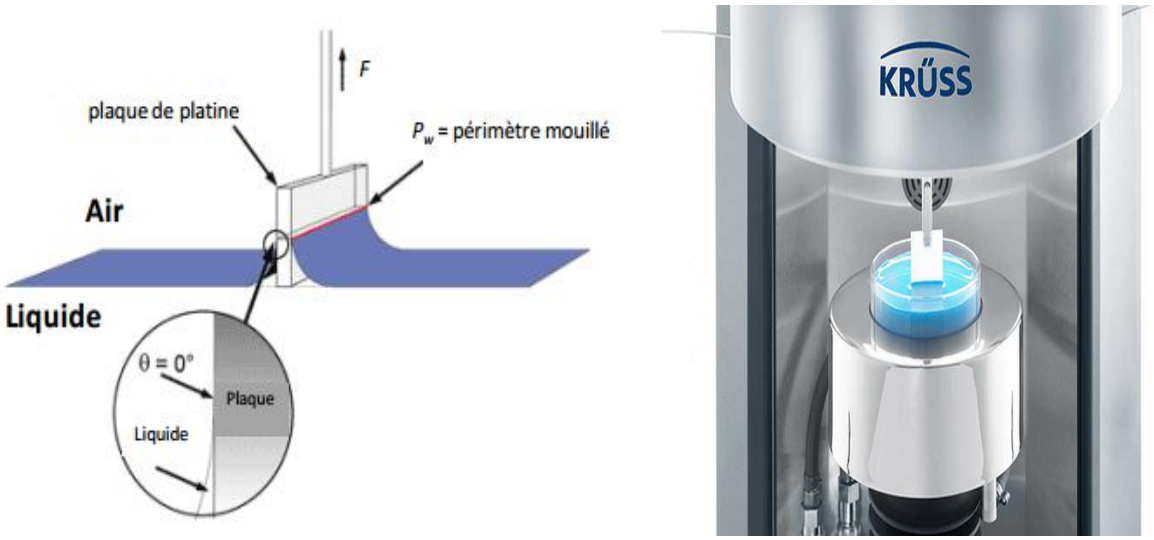
$$\mu = \frac{(\rho' - \rho) g D^2}{18\, v}$$

Cette méthode permet d'accéder à la valeur de la viscosité dynamique par mesure de la vitesse de la bille. Elle utilise les résultats de la loi de Stokes.

Annexe 2 - Mesures des tensions interfaciales

La tension superficielle (interfaces liquide/gaz) ou interfaciale (interfaces liquide/liquide) est due aux déséquilibres moléculaires de la force de cohésion à la surface d'un liquide ou à une interface liquide/liquide. Elle peut être évaluée comme une énergie libre par unité d'aire ($J.m^{-2}$) (énergie pour augmenter la surface ou l'interface d'une unité d'aire) ou une force par unité de longueur ($N.m^{-1}$) [369].

Il existe plusieurs techniques de mesure de la tension superficielle ou interfaciale. Cependant, les techniques les plus répandues restent celles dîtes de l'anneau de Du Nouy et de la plaque de Whilelmy. Dans ces méthodes, une plaque ou un anneau de géométrie connue est immergé dans un liquide, ou dans le liquide inférieur dans le cas d'un système liquide/liquide, puis retiré en mesurant la force exercée jusqu'au détachement du ménisque. Le principe de la mesure est décrit par la figure 2-1a. La figure 2-1b montre le tensiomètre K100C MK2 (Krüss) et la plaque de Wilhelmy en platine-iridium de périmètre mouillé connu qui a été utilisée pour évaluer la tension de surface. La vitesse de mesure a été fixée à 3 $mm.min^{-1}$ afin de minimiser les effets visqueux et inertiels.



(a) (b)

Figure 2-1 : Principe de la mesure de la tension superficielle ou interfaciale : (a) schéma descriptif de la méthode de la lame; (b) tensiomètre K100C MK2 (Krüss) [370]

L'angle de contact θ tend vers zéro lorsque l'étirement augmente. Il atteint la valeur de 0° au point où la force est maximale. La tension de surface γ_{Lg} ($N.m^{-1}$) est déterminée par l'équation suivante :

$$\gamma_{Lg} = \frac{F}{P_w \cos\theta}$$

où F est la force exercée sur la balance, P_w est le périmètre mouillé et θ l'angle de contact.

Annexe 3 - Mesures par spectrométrie de masse à ionisation plasma par couplage inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare ces ions par masse. L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes (figure 3-1) [371] :

- introduction-nébulisation,
- ionisation,
- séparation par masse,
- détection.

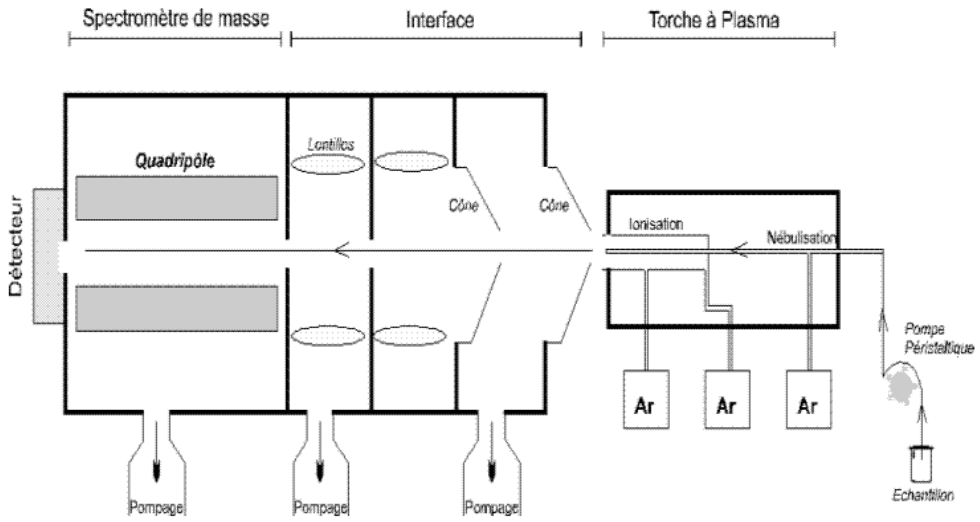


Figure 3-1 : Schéma de principe d'un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation plasma.

L'échantillon est mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques µm à l'aide d'argon. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon (15 $L.min^{-1}$) à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Une partie de ce plasma (10 %) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine (« le sampler »), puis se détend sous l'effet du vide modéré (12 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice (« le skimmer »). Un système de vide différentiel accélère les ions du

plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Cet ensemble de lentilles est aussi appelé lentille ionique. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive, les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan, le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport m/z (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet « boule de neige » se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups) et une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesurés permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes). Pour les matrices complexes telles que les roches, un traitement supplémentaire des données est nécessaire.

Le tableau 3-1 reprend l'ensemble des paramètres instrumentaux utilisés lors de cette étude avec l'ICP-MS 7700 d'Agilent.

Tableau 3-1 : Paramètres instrumentaux utilisés avec l'appareil ICP-MS 7700 Agilent

	Mesures hors ligne	Mesures en ligne pour le couplage µELL/ ICP-MS
Paramètres ICP		
Gaz plasma	Argon	Argon
Puissance RF	1550 W	1550 W
Débit gaz plasmagène	15 $L.min^{-1}$	15 $L.min^{-1}$
Débit gaz auxiliaire	0,90 $L.min^{-1}$	0,90 $L.min^{-1}$
Débit gaz de nébulisation	1,05 $L.min^{-1}$	1,02 $L.min^{-1}$
Ecran	Avec	Avec
Spectromètre de masse		
Cône sampler	Ni, Ø = 1 mm	Ni, Ø = 1 mm
Cône skimmer	Ni, Ø = 0,7 mm	Ni, Ø = 0,7 mm
Mode d'acquisition	Quantitatif	Time resolved
Dwell time	100 ms	100 ms
Nombre de répliques	5	5
Mode de collection des ions	Comptage d'ions	Comptage d'ions
Temps de mesure par masse	3 s	3 s
Nébulisation		
Type de nébuliseur	Concentrique	G3285-80002 C-Flow PFA Concentric nebulizer (50 $\mu L.min^{-1}$)
Type de chambre de nébulisation	Chambre de Scott refroidie à 2°C	Chambre de Scott refroidie à 2°C

Le tableau 3-2 liste les standards internes utilisés pour chaque analyte.

Tableau 3-2 : Analytes mesurés

Analyte	Isotope mesuré	Standard interne utilisé
uranium	^{238}U	^{209}Bi
cobalt	^{59}Co	^{9}Be, ^{74}Ge
europium	^{153}Eu	^{158}Gd
samarium	^{152}Sm	^{158}Gd

Annexe 4 - Caractéristiques des microsystèmes

Tous les microsystèmes utilisés sont en verre et sont commercialisés par l'IMT (Japon). Leurs caractéristiques sont regroupées dans les tableaux suivants :

Puces classiques

Utilisation : extraction ou désextraction simple.

Forme du canal	Microsystème	Largeur H	Profondeur W	Longueur L	Nombre d'entrées
	ICC-DY10	100 µm	40 µm	8 cm	2
	ICC-DY15			12 cm	
	ICC-DY200			20 cm	
	DR14700			8 cm	3
	ICC-DY10G	160 µm	40 µm (guide = 5 µm)	8 cm	2

Tableau 4-1 : Caractéristiques des différents microsystèmes utilisés pour l'extraction ou la désextraction.

Puce à façon

Microsystème DR14920

Utilisation : couplage extraction/désextraction sur une même puce pour le système U/Aliquat® 336.

Forme du canal	Microsystème	Largeur H	Profondeur W	Longueur L_1	Longueur L_2
	DR14920	100 µm	40 µm	10 cm	10 cm

Tableau 4-2 : Caractéristiques du microsystème DR14920.

Le design du microsystème DR14920 est représenté sur la figure 4-1. La partie représentée en vert (zone L_1) correspond à la zone d'extraction de l'uranium avec une phase aqueuse composée de [U] = 10^{-5} M / [HCl] = 5 M et une phase organique composée de [Aliquat® 336]

= 10^{-2} M / 1-décanol 1% (v/v) / *n*-dodécane. La partie représentée en violet (zone L_2) correspond à la zone de désextraction avec la phase organique obtenue après l'étape d'extraction et une phase aqueuse composée de [HNO_3] = 0,1 M.

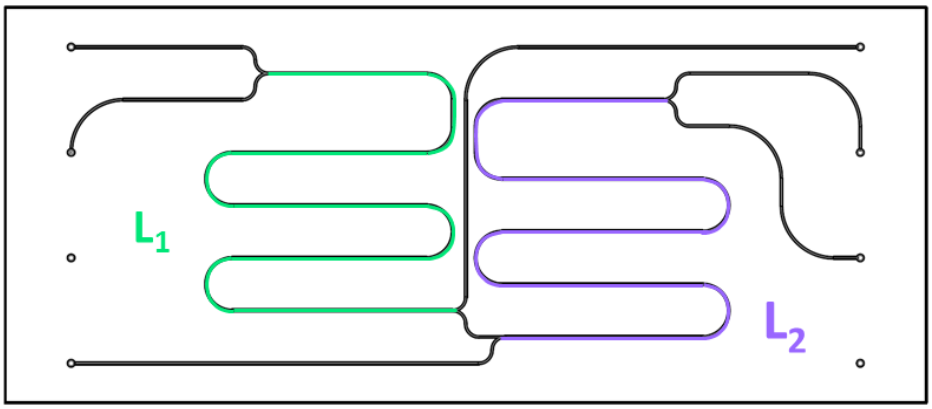


Figure 4-1. Schéma de la puce DR14920 avec la représentation des longueurs des microcanaux d'extraction en vert (L_1) et de désextraction en violet (L_2).

Annexe 5 - Modélisation de l'hydrodynamique pour le système Eu/HDEHP dans une géométrie modifiée

Comme pour le système Eu/DMDBTDMA, nous avons cherché à optimiser la géométrie du microsystème pour le système Eu/HDEHP afin d'atteindre des conditions hydrodynamiques favorables à l'extraction liquide-liquide bien que les conditions chimiques ne soient pas optimales comme nous l'avons vu.

Pour adapter la géométrie du microcanal aux compositions chimiques imposées des phases, il faut limiter l'écoulement de la phase organique dans une partie restreinte du microcanal de manière à ce qu'elle n'occupe que la moitié du canal pour laisser s'écouler la phase aqueuse à une vitesse moins élevée.

En se basant sur des géométries décrites dans la littérature [170, 360], nous avons calculé les profils de vitesse pour différentes profondeurs de microcanal pour les phases aqueuse W_{aq} et organique W_{org} (figure 6-1) dans le but d'améliorer les conditions hydrodynamiques de ce système en conservant les débits déterminés expérimentalement Q_{aq} = 0,5 mL.h^{-1} et Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1}.

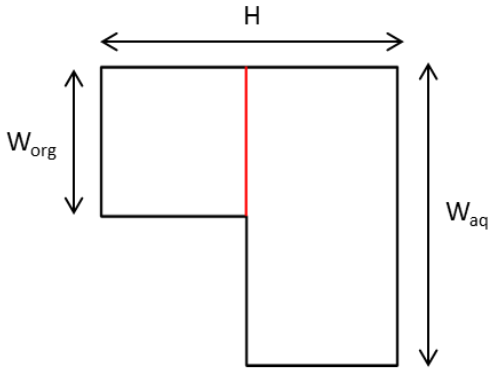


Figure 5-1 : Section (plan y0z) du microcanal avec une géométrie modifiée. La ligne rouge symbolise la position de l'interface, constante pour les deux géométries testées.

Les spécifications des géométries testées ainsi que les débits appliqués pour la modélisation sont reportés dans le tableau 6-1.

	#1	#2
Q_{aq} (mL.h^{-1})	0,50	
Q_{org} (mL.h^{-1})	0,42	
L (µm)	200	
H (µm)	100	
Maillage	(20,20,20)	
W_{aq} (µm)	40	150
W_{org} (µm)	40	100

Tableau 6-1.Conditions intiales et paramètres pour les deux géométries testées par le calcul numérique pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M à pH = 2,5 avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1}.

Les profils de vitesse obtenus pour la géométrie classisque (ICC-DY10) ainsi que pour la géométrie modifiée sont représentés figure 5-2.

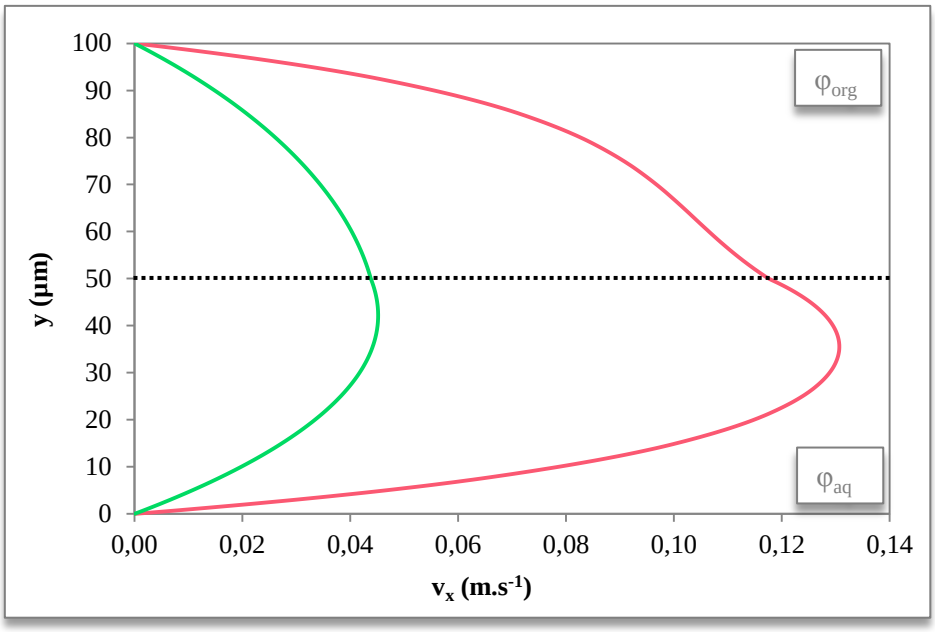


Figure 5-2 : Profils de vitesse pour les géométries #1 (puce classique) en rouge et #2 (puce asymétrique) en vert pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M à pH = 2,5, avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1}.

Sur la figure 5-2, on remarque que l'utilisation de la puce asymétrique (géométrie modifiée) permet de fortement réduire les vitesses des deux phases mais également de diminuer la différence de vitesses maximales entre les deux phases. En effet, dans la puce asymétrique, on obtient $v_{aq,max}$ = 4,5 cm.s^{-1} et $v_{org,max}$ = 4,4 cm.s^{-1}. Les résultats obtenus dans la puce asymétrique (géométrie #2) sont comparés aux résultats obtenus dans la puce classique (géométrie #1) dans le tableau 5-2.

	#1	#2
Q_{aq} (mL.h^{-1})	0,50	
Q_{org} (mL.h^{-1})	0,42	
$v_{aq,max}$ (cm.s^{-1})	13,1	4,5
$v_{org,max}$ (cm.s^{-1})	11,8	4,4
v_{aq}/v_{org}	≈ 1,1	≈ 1,0
A' = A/V (m^{-1})	10000	8000

Tableau 5-2 : Valeurs des vitesses maximales des phases et aires interfaciales spécifiques pour la géométrie classique (ICC-DY10) et la géométrie modifiée (puce asymétrique) obtenues par le calcul numérique pour le système [Eu(III)] = 10^{-4} M / [HNO_3] = 10^{-4} M / [AcO(H,Na)] = 2.10^{-2} M à pH = 2,5 avec Q_{aq} = 0,50 mL.h^{-1} et [HDEHP] = 10^{-2} M dans le *n*-dodécane avec Q_{org} = 0,42 mL.h^{-1}.

Ces résultats montrent l'intérêt qu'il y aurait à contraindre la phase organique dans une partie restreinte du microcanal afin de diminuer les vitesses des deux phases, en particulier celle de la phase aqueuse. De plus, bien que la géométrie modifiée implique une diminution de l'aire interfaciale spécifique d'un facteur 1,25 par rapport à la géométrie classique, le gain sur la réduction des vitesses maximales est supérieur puisqu'il y a un facteur de 2,9 et 2,7 pour les phases aqueuse et organique respectivement.

Communications



Publications

Publications parues ou sous presse

1. Hellé G., Mariet C., Cote G. *Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer in the systems Eu(III)/HNO_3/DMDBTDMA and U(VI)/HCl/Aliquat® 336.* Microfluidics and Nanofluidics DOI 10.1007/s10404-014-1403-1, **2014**.

2. Mariet C., Hellé G., Bruchet A., Vio L., Taniga V., Malaquin L., Descroix S., Cote G., Goutelard F. *Microsystèmes pour l'analyse de radioéléments.* Spectra Analyse 296, 41-46, **2014**.

3. Hellé G., Mariet C., Cote G. *Liquid-liquid two-phase microflow patterns and mass transfer of radionuclides.* Proceeding of IEEE-NEMS, **2014,** sous presse.

4. Hellé G., Robertson S., Cavadias S., Mariet C., Cote G. *Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer of two radionuclides: uranium (VI) and europium (III).* Proceeding of ISEC **2014,** DECHEMA, Frankfurt am Main, sous presse.

5. Hellé G., Mariet C., Cote G. *Microfluidic tools for the liquid-liquid extraction of radionuclides in analytical procedures.* Procedia Chemistry 7, 679-684, **2012**.

Publications en cours de rédaction

1. Hellé G., Mariet C., Cote G. *Liquid-liquid extraction of U(VI) in microfluidic devices: combination of micro unit operations and online ICP-MS determination.* Talanta.

2. Hellé G., Robertson, S., Cavadias, S., Mariet C., Cote G. *Towards numerical prototyping of lab-on-chip: modeling for liquid-liquid microfluidic devices for radionuclides separation.* Microfluidics and Nanofluidics.

Conférences et séminaires

Conférences

2014	20th International Solvent Extraction Conference (ISEC 2014, Würzburg, Allemagne) Hellé G., Robertson S., Cavadias, S., Mariet C., Cote G. *Liquid-liquid microflow patterns and mass transfer uranium (VI)* (ORAL).
2014	9th IEEE International Conference on Nano/micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2014, Honolulu, HI, USA) Hellé G., Mariet C., Cote G. *Liquid-liquid two-phase microflow patterns and mass transfer of radionuclides* (ORAL).

2013	245th ACS National Meeting (New Orleans, LA, USA) Hellé G., Mariet C., Cote G. *Radionuclide analysis based on lab-on-chip liquid-liquid extraction* (ORAL).
2012	ATALANTE (Montpellier, France) Hellé G., Mariet C., Cote G. *Microfluidic tools for the liquid-liquid extraction of radionuclides in analytical procedures* (ORAL).
2012	243th ACS National Meeting (San Diego, CA, USA) Vercouter T., Bresson C., Colette S., Diaz R.J.C., Hellé G., L'hermite D., Mariet C. *Advanced analytical techniques applied to hydrometallurgical processes in the nuclear industry* (CONFERENCE INVITEE).
2012	Journée AFSEP - Day of the Francophone Association of Separation Sciences (Paris, France) Mariet C., Bruchet A., Hellé G., Taniga V., Malaquin L., Descroix S., Goutelard F., Cote G. *Vers l'automatisation de l'analyse des radionucléides grâce à la microfluidique* (ORAL).

Séminaires

2013	04/17/2013: Séminaire invité au Laboratoire National Lawrence Berkeley (Berkeley, CA, USA). Hôte : Prof. Heino Nitsche. *Radionuclide analysis based on lab-on-chip liquid-liquid extraction.*
2011-2014	Divers posters et présentations orales à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris VI) et au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA).

L'analyse radiochimique est indispensable à de nombreuses étapes de la gestion des déchets nucléaires et du contrôle de l'environnement. Un protocole d'analyse comprend généralement plusieurs étapes de séparations chimiques longues, manuelles et difficiles à mettre en œuvre en raison de leur confinement en boite à gants. Il est nécessaire de proposer des solutions innovantes et robustes pour automatiser ces étapes mais aussi réduire le volume de déchets radioactifs et chimiques en fin de cycle analytique. Une solution consiste à miniaturiser les analyses en les réalisant en laboratoire sur puce.
L'objectif de cette thèse est de proposer une approche raisonnée de la conception de microsystèmes séparatifs dédiés à l'extraction liquide-liquide de radionucléides. Pour cela le comportement hydrodynamique et les performances d'extraction dans un même microsystème ont été étudiés pour les sytèmes Eu(III)-HNO_3/DMDBTDMA, Eu(III)-AcO(H,Na)-HNO_3/HDEHP et U(VI)-HCl/Aliquat® 336. Une méthodologie a été mise au point pour l'implémentation de l'extraction liquide-liquide en microsystème pour chaque système chimique d'extraction et la comparaison des résultats a permis de mettre en évidence l'influence du rapport des viscosités des phases sur les écoulements. Grâce à la modélisation à la fois de l'hydrodynamique et du transfert de masse en microsystème, les critères liés aux propriétés physiques et cinétiques des systèmes chimiques ont été dégagés afin de proposer une conception rationnelle de microsystèmes à façon. Enfin plusieurs exemples de mises en œuvre de l'extraction liquide-liquide en microsystème pour des applications analytiques applicables dans le domaine du nucléaire comme la séparation U/Co ou le couplage microextraction liquide-liquide/ICP-MS sont décrits.

Mots clés : Micro extraction liquide-liquide, Europium, Uranium, Malonamide, Aliquat® 336, HDEHP, Microsystèmes séparatifs, Lab-on-chip, Modélisation, Hydrodynamique, Ecoulements, Transfert de masse, COMSOL Multiphysics®

Microsystems for liquid-liquid extraction of radionuclides in the analytical protocols

Radiochemical analyses are necessary to numerous steps for nuclear wastes management and for the control of the environment. An analytical protocol generally includes different steps of chemical separations which are lengthy, manual and complicated to implement because of their confinement in glove boxes and because of the hostile chemical and radiochemical media. Thus there is a huge importance to propose innovative and robust solutions to automate these steps but also to reduce the volumes of the radioactive and chemical wastes at the end of the analytical cycle. One solution consists in the miniaturization of the analyses through the use of lab-on-chip.
The objective of this thesis work was to propose a rational approach to the conception of separative microsystems for the liquid-liquid extraction of radionuclides. To achieve this, the hydrodynamic behavior as well as the extraction performances have been investigated in one chip for three different chemical systems: Eu(III)-HNO_3/DMDBTDMA, Eu(III)-AcO(H,Na)-HNO_3/HDEHP and U(VI)-HCl/Aliquat® 336. A methodology has been developed for the implementation of the liquid-liquid extraction in microsystem for each chemical system. The influence of various geometric parameters such as channel length or specific interfacial area has been studied and the comparison of the liquid-liquid extraction performances has led to highlight the influence of the phases viscosities ratio on the flows. Thanks to the modeling of both hydrodynamics and mass transfer in microsystem, the criteria related to physical and kinetic properties of the chemical systems have been distinguished to propose a rational conception of tailor-made chips. Finally, several examples of the liquid-liquid extraction implementation in microsystem have been described for analytical applications in the nuclear field: U/Co separation by Aliquat® 336, Eu/Sm separation by DMDBTDMA or even the coupling between a liquid-liquid extraction chip and the system of detection which is the ICP-MS.

Keywords: Liquid-liquid microextraction, Europium, Uranium, Malonamide, Aliquat® 336, HDEHP, Separative chips, Lab-on-chip, Modeling, Hydrodynamics, Flows, Mass transfer, COMSOL Multiphysics®