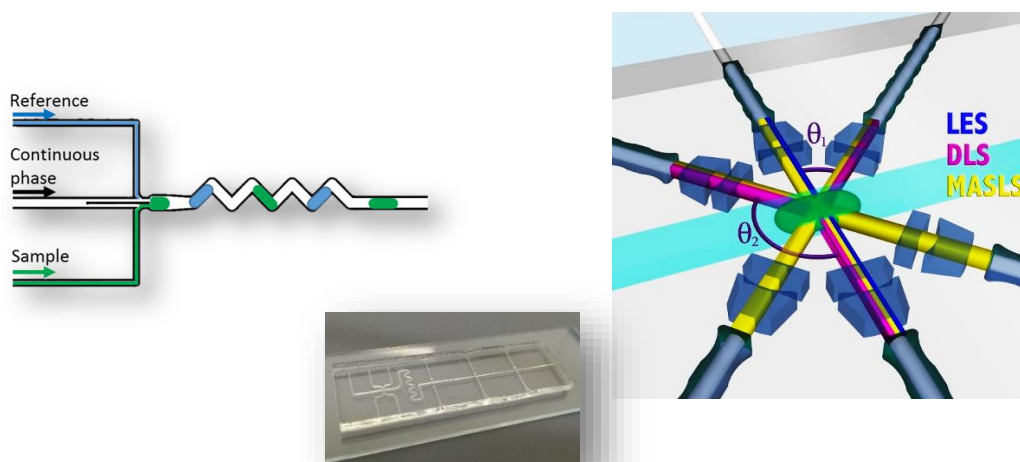


DEVELOPPEMENT D'UN PHOTONIC LAB-ON-CHIP POUR LA CARACTERISATION DE NANO ET MICRO SUSPENSIONS ET LA MESURE DES CINETIQUES DE DISSOLUTION / PRECIPITATION POUR LE CYCLE DU COMBUSTIBLE

Contacts: Fabrice Lamadie[†], Sebastien Teychené^{††}, Isaac Rodriguez-Ruiz^{†††}



PRESENTATION DU SUJET DE THESE : CONTEXTE ET OBJECTIFS

Cette thèse de doctorat est portée par le Laboratoire de Génie Chimique et Instrumentation (LGCI), du Département de recherche sur les procédés pour la Mine et le recyclage du Combustible du CEA Marcoule, et le laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, unité mixte de recherche CNRS n°5503 en collaboration avec le laboratoire IUSTI, unité mixte de recherche n°7343 du CNRS et d'Aix-Marseille Université. Elle s'inscrit dans le cadre des études menées par le CEA, sur les processus de dissolution et précipitation mis en jeu dans le retraitement du combustible nucléaire. Elle repose également sur les compétences du laboratoire IUSTI sur la diffusion de la lumière par les systèmes particuliers et sur les travaux conduits par le LGCI sur la compréhension des phénomènes de nucléation.

L'objectif principal de ce travail de thèse est la conception et le développement d'un ensemble d'outils microfluidiques permettant la détection/caractérisation de particules en suspension. En effet, pour des raisons aussi bien scientifiques (étude à petite échelle, maîtrise des phénomènes, etc.) que de minimisation des coûts, des risques et des déchets, les études de dissolution et de précipitation sont de plus en plus fréquemment réalisées par les équipes du CEA sur des dispositifs milli/microfluidiques. Il en est logiquement de même pour l'analyse

associée à leur suivi et à leur compréhension. De fait, le CEA Marcoule travaille depuis quelques années sur des dispositifs d'analyse sur des systèmes opto/microfluidiques adaptés aux différents procédés (dissolution, extraction liquide/liquide, précipitation, etc.) en cours d'étude [1-4]. Les travaux antérieurs se sont attachés à mesurer des propriétés liées au mélange (concentration, acidité libre, etc.) en phase liquide. Cette nouvelle étude propose de se focaliser sur la détection de solides en suspension, sous forme de particule isolée ou sous forme de population granulométrique. Dans cet objectif, elle ambitionne notamment d'investiguer l'apport et l'intérêt des différentes techniques étudiées par les trois équipes – à savoir l'holographie numérique (HN), la spectroscopie d'extinction UV-visible en ligne (LES), la diffusion dynamique de la lumière (DLS) et l'analyse de la diffusion multi-angulaire (MASLS) – ainsi que leur complémentarité à l'échelle d'un dispositif microfluidique.

ETAT DE L'ART

A l'heure actuelle les études de dissolution font l'objet d'un suivi essentiellement en phase liquide [5] et, de façon plus récente, sur des particules isolées par imagerie microscopique associée à un traitement d'image dédié [6]. Concernant les phénomènes de nucléation-croissance associés à la précipitation de minéraux, l'évolution temporelle de la distribution de taille est classiquement obtenue à partir de mesures de distribution de longueurs des cordes par FBRM (Focused Beam Reflectance Measurement) [7] ou par traitement d'images [8] à l'aide de sondes et/ou caméra immergées dans un réacteur. Le traitement des signaux obtenus peut se révéler dans certains cas (cristaux maclés, agrégations, anisotropie importantes) très délicat et questionner la pertinence des données. C'est pourquoi afin de coupler analyse d'image et données granulométriques sur les populations complexes, ce type d'approche tend à être naturellement transposé à des systèmes microfluidiques, outils qui permettent une bonne maîtrise des conditions opératoires (température, pression), physicochimique (pH, salinité...) et hydrodynamique. On peut noter qu'ils permettent aussi de découpler certains phénomènes comme ceux de nucléation et croissance ce qui peut être avantageux. A l'échelle microfluidique, l'état de l'art sur l'utilisation de techniques optiques pour la détermination de solides en suspension est relativement pauvre. La majorité des études présentées dans la littérature se sont portées sur le couplage entre microfluidique et mesure de diffusion dynamique de la lumière (DLS) [9, 10, 11]. Il est à noter que ces articles font souvent référence à des systèmes de mesures déportés (utilisation de support de puces externes), peu versatiles. Il est également important de noter que la DLS n'est pas (ou peu) compatible avec des systèmes en écoulement. En parallèle on trouve aussi quelques exemples d'implémentation de systèmes d'imagerie sans lentille (dit holographiques) permettant le suivi et la mesure d'objets micrométriques [12] ou encore de couplage entre imagerie microscopique et dispositifs microfluidiques pour étudier les taux de nucléation [13]. Dans tous ces exemples, l'association entre techniques optiques et systèmes microfluidiques reste délicate.

Pour combler ce fossé technologique qui permettrait de tirer pleinement profit des avantages offerts par les systèmes microfluidiques, nous nous proposons dans cette thèse de développer des systèmes optofluidiques à même de caractériser des solides en suspension au sein d'écoulement segmenté ou non en exploitant les propriétés de diffusion de la lumière. En tirant profit des développements récents conduits au CEA Marcoule dans le cadre du post

doctorat Eurotalents d'Isaac Rodriguez-Ruiz, les systèmes microfluidiques seront conçus en insérant les dispositifs optiques (lentilles, miroirs, fibres optiques...) directement sur la puce [14] afin de limiter les coûts de fabrication tout en rendant les systèmes plus versatiles et plus précis. Les méthodes optiques seront quant à elles basées sur des mesures de diffusion de la lumière couplées des modélisations électromagnétiques exactes [15, 16]. Les premiers essais récents sur des dispositifs couplant ces méthodes, développées en collaboration avec F. Onofri de l'IUSTI, montrent la faisabilité du projet pour la détermination de tailles de particules sphériques de latex sous écoulement segmenté dans une gamme 20nm – 200nm. Les travaux réalisés au cours de ces trois années s'appuieront sur les développements les plus récents des trois équipes et permettront au doctorant d'acquérir un large spectre de compétences à la jonction de plusieurs disciplines (électromagnétisme, microfluidique, physique du solide, etc.).

DEROULEMENT ET POINTS PRINCIPAUX DU TRAVAIL DE THESE

Dirigée par Sébastien Teychené (Maitre de conférences HDR à l'ENSIACET, Toulouse), les travaux expérimentaux de cette thèse seront essentiellement menés au sein du LGCI, avec comme encadrant Fabrice Lamadie (Ingénieur-chercheur au CEA, Marcoule) et Isaac Rodriguez-Ruiz (Chargé de recherche au CNRS, Toulouse). Les travaux théoriques sur la diffusion de la lumière ainsi que les développements des codes électromagnétiques nécessaires à l'inversion des signaux feront l'objet d'une collaboration avec les équipes de l'IUSTI (Fabrice Onofri, Directeur de recherche CNRS)

Au terme de cette thèse, les outils mis en place devront permettre d'accéder aux paramètres fondamentaux de la dissolution et de la précipitation : évolution de la distribution granulométrique, cinétique de nucléation ou de dissolution, transition morphologique, etc. Les premières études seront menées à l'aide de simulants inactifs tout en ne perdant pas de vue l'objectif d'une implémentation de ce type d'outils de mesure en milieu hostile (radioactif et chimique). Les performances attendues dépendront nécessairement des propriétés physiques et optiques des matériaux utilisées pour les tests, ainsi que des caractéristiques des dispositifs expérimentaux développés.

En collaboration avec les équipes des deux laboratoires, le doctorant devra ainsi réaliser différents travaux (voir l'échéancier) :

(1) Conduire une étude bibliographique approfondie sur les systèmes microfluidiques et les systèmes optofluidiques adaptés à la caractérisation des solides.

(2) Concevoir et fabriquer des systèmes microfluidiques permettant le mélange rapide et homogène, la dissolution et/ou la précipitation des produits d'intérêt, intégrant des éléments optiques adéquats au voisinage des canaux fluidiques.

(3) D'acquérir des données sur des systèmes modèles calibrés sans évolution (benchmark des systèmes microfluidiques, retour sur les géométries conçues)

(4) D'évaluer l'apport du couplage des méthodes (LES, DLS, MASLS) pour une mesure sur même dispositif des propriétés optiques (indice de réfraction) et granulométriques (morphologie, taille, tec.)

(5) D'acquérir des données sur des systèmes modèles d'évolution connue au préalable (dissolution d'un sel ou agrégation de silice par exemple)

(6) D'acquérir des données de dissolution et /ou précipitation sur de systèmes réels non actif en vue de la transposition en système actif.

(7) Synthétiser les résultats obtenus : techniques et modèles optiques, apports pour les procédés, valorisation des résultats obtenus par des publications dans des journaux scientifiques, des conférences internationales et nationales.

ECHEANCIER

(T0 : date de démarrage de la thèse)	T0+6	T0+12	T0+18	T0+24	T0+30	T0+36
(1) Etude bibliographique						
(2) Conception et fabrication des systèmes microfluidiques						
(3) Evaluation sur des systèmes modèles sans évolution						
(4) Evaluation de l'apport du couplage des méthodes optiques pour une mesure conjointe des propriétés optiques et morphologiques						
(5) Evaluation sur des systèmes modèles d'évolution maîtrisés						
(6) Acquisition des données de dissolution et /ou précipitation sur de systèmes réels						
(7) Synthèse globale et rédaction manuscrit de thèse						

CONTACTS

†Fabrice Lamadie (CEA/DEN/DMRC/SA2I/LGCI)	**Sebastien Teychené (ENSIACET)	+++Isaac Rodriguez-Ruiz (CNRS)
CEA / Marcoule Bât 57 – L 109 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex Tel : +(33) 466-796-597 Mèl : fabrice.lamadie@cea.fr	Laboratoire de Génie Chimique 4 allée Emile Monso 31432 TOULOUSE Tel : +(33) 534-323-637 Mèl : sebastien.teychene@ensiacet.fr	Laboratoire de Génie Chimique 4 allée Emile Monso 31432 TOULOUSE Tel : +(33) 534-323-679 Mèl : isaac.rodriguezruiz@ensiacet.fr

Eléments bibliographiques

- [1.] Rodriguez-Ruiz I. et al., Uranium (VI) on-chip microliter concentration measurements in a highly extended UV-Vis absorbance linearity range, *Analytical Chemistry*, vol.90, 2018.
- [2.] Jardinier E. et al., Glass integrated nanochannel waveguide for concentration measurements, *SPIE proceedings*, vol.8627, 2013.
- [3.] Geoffroy F. et al., Development of an opto-fluidic microsystem dedicated to chemical analysis in a nuclear environment, *Procedia Chemistry*, vol.21, 2016.

- [4.] Canto F. et al., Microfluidics and integrated optics glass sensor for in-line microprobing of nuclear samples, IEEE Transaction on Nuclear Science proceedings, 2011.
- [5.] Cho JH. Et al., UV/visible spectral dissolution monitoring by in-situ fiber optic probes.
- [6.] Svanbäck S. et al., Optical microscopy as a comparative analytical technique for single-particle dissolution studies, International Journal of Pharmaceutics, vol.408, 2014.
- [7.] Borsos Á et al., Real-time image processing based online feedback control system for cooling batch crystallization, Organic Process Research and Development, vol. 21, 2017.
- [8.] Kacker R. et al., Application of inline imaging for monitoring crystallization process in a continuous oscillatory baffles crystallizer, AIChE Journal, vol.64, 2018.
- [9.] Chastek et al., A microfluidic platform for integrated synthesis and dynamic light scattering measurement of block copolymer micelles, Lab on a Chip, vol. 8, 2008.
- [10.] Chastek et al., Miniaturized dynamic light scattering instrumentation for use in microfluidics applications, Review of Scientific Instruments, vol. 78, 2007.
- [11.] Destremaut et al., Microfluidics with on-line dynamic light scattering for size measurements, Lab Chip, Vol.9, 2009.
- [12.] Merola et al., Simultaneous Optical Manipulation, 3-D Tracking, and Imaging of Micro-Objects by Digital Holography in Microfluidics, IEEE Photonics Journal, Vol.4, 2012.
- [13.] Vitry, Y et al., Investigation of a microfluidic approach to study very high nucleation rates involved in precipitation processes. Chem. Eng. Sci., vol. 133, 2015.
- [14.] Rodriguez-Ruiz I. et al., Broadcasting photonic lab on a chip concept through a low cost manufacturing approach", Talanta, vol.170, 2017.
- [15.] Onofri et al., Sizing highly-ordered buckyball-shaped aggregates of colloidal nanoparticles by light extinction spectroscopy. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., vol.126, 2013.
- [16.] Barbosa et al., Investigation with light extinction spectroscopy of the dynamic of a growing dust particle cloud in plasma discharge. In 11th international conference series on Laser-light and Interactions with Particles (LIP2016), Xidian University: X'ian, China, 2016.