

Évaporation et microsystèmes

Jacques Leng – 11 mars 2005

Les techniques d'extraction par membrane interposée, largement utilisées dans l'industrie, se miniaturisent. La réduction de taille apporte un très net gain de surface de contact pour les échanges, passifs ou entretenus, et la microfabrication permet désormais d'intégrer ou de réaliser *in situ* la vaste panoplie des matériaux perméables. Cette note décrit brièvement les phénomènes d'échange de matière au travers d'un milieu perméable et sélectif, tel qu'une membrane, et les propriétés des matériaux les constituant. Leur intégration permet de concentrer ou de purifier un échantillon liquide, mais aussi de pouvoir le diriger au sein d'un microsystème.

Échanges membranaires

Les techniques d'extraction par l'intermédiaire d'une membrane perméable [1–4] sont largement utilisées en laboratoire ou en industrie pour séparer des composés d'une phase, le plus souvent liquide. Leur essor remonte aux années 50 quand des procédés de fabrication de membranes fines et sélectives ont été mis au point. Dans les années 80, l'utilisation industrielle de la pervaporation¹ est avérée (car peu coûteuse).

Ces techniques ont de très nombreuses applications : de l'extraction à proprement parler—déshydratation des mélanges eau/alcool [5, 6], extraction de molécules organiques volatiles de solutions aqueuses ou organiques [7, 8], concentration de liquides alimentaires (jus de fruit, lait, etc.) [3, 9]—à l'optimisation des procédés chimiques (augmentation du taux d'estérification par retrait de l'eau [10], préconcentration).

Les facteurs principaux [1, 3, 4] contrôlant les échanges sont : i) la force motrice du transfert, *i.e.* la différence de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane ; ii) la sorption (quantité de matière solubilisée dans la membrane) ainsi que la cinétique d'adsorption et de désorption sur la membrane dont on admet en général que ce ne sont pas des étapes limitantes ; iii) les propriétés de transport dans la membrane (diffusion). Ces propriétés sont correctement décrites par des modèles de sorption-diffusion [2, 11] qui ne sont cependant pas prédictifs (impossibilité d'établir la sélectivité d'une membrane *a priori*). On préfère une calibration complète des performances de la membrane [4].

À ces étapes de transport s'ajoutent d'autres facteurs limitants : il faut en particulier gérer le gonflement (asymétrique) de la membrane et les modifications mécaniques qui en résultent, ainsi que les échanges de chaleur (par exemple quand un pervorat se vaporise ou se condense). Il est aussi crucial de pouvoir entretenir les gradients de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Dans le cadre de la pervaporation par exemple, on utilise la *pervaporation sous vide* (avec le compartiment liquide en constante agitation et une dépression dans le compartiment de la vapeur) ou la *pervaporation sous balayage* avec des écoulements pour alimenter la phase liquide et décharger le compartiment du pervorat.

Matériaux et propriétés membranaires

Les propriétés de la membrane d'échange sont déterminantes [12]. On requiert une forte sélectivité, un domaine de fonctionnement important en température et pression, une bonne

¹Pour une revue sur la pervaporation, en français avec bibliographie exhaustive et liste de brevets, voir réf. [4]

tenue mécanique, etc. On distingue plusieurs classes de membranes selon leur sélectivité (membranes hydrophiles, organophiles) et leur composition (polymériques ou inorganiques [13]). Les membranes les plus étudiées sont hydrophiles [4], à base soit de polysaccharides (cellulose, chitosane, etc.), soit d’alcool polyvinylique et dérivés. Elles sont perméables à l’eau, mais peuvent aussi être sélectives pour d’autres molécules. Les membranes à base d’élastomères de silicone (et dérivés et hybrides [14–16]) sont les plus utilisées pour l’extraction de composés organiques de l’eau ou pour celle d’alcools légers dans des mélanges purement organiques [17]. On note aussi l’émergence des membranes multicouches, hybrides (avec parfois l’utilisation de matériaux polaires comme les polyélectrolytes) pour des applications spécifiques ou pour l’optimisation de la sélectivité.

Intégration dans les microsystèmes

La microfluidique utilise les processus d’échanges² membranaires sous deux aspects principaux : traitement et écoulements induits ou entretenus par évaporation. Les membranes sont naturellement intégrées dans des structures feuilletées où plusieurs niveaux d’échanges, jusqu’à une dizaine avec des spécificités différentes, sont intégrées et liés par traitement thermique [21–24]. Cette approche est particulièrement utile pour les systèmes biologiques ou chimiques qui peuvent ainsi être prétraités (concentrés, purifiés [20, 25–27]) avant séparation ou analyse. De manière alternative, des poreux peuvent être déposés sur des substrats comme le silicium [25] pour constituer des “plafonds” d’échange entre microcanaux proches. La photopolymérisation UV *in situ* [28] d’un *plug* est utilisée pour réaliser localement un bouchon microporeux. La fabrication de systèmes en PDMS à plusieurs niveaux [29] intègre naturellement l’élastomère de silicone pour la membrane (actuateurs passifs).

En plus du traitement d’échantillons, l’évaporation est utilisée pour déplacer des échantillons liquides dans un microsystème. On distingue deux approches complémentaires : évaporation depuis un ménisque accroché [30–32] et qui draine le liquide, ou écoulement induit par pervaporation [33] avec un transfert du solvant assuré par la membrane. Le couple membrane + agent absorbant permet de concevoir des dispositifs de pompe par pervaporation [34] pour des applications biomédicales mais dont la durée de vie est limitée à celle de l’agent absorbant (dispositif à usage unique). Le principe de transport passif est souvent couplé au déplacement induit par forces capillaires [35, 36], dans une approche inspirée de l’alimentation de sève dans les feuilles des plantes, et conduit à la réalisation de systèmes microfluidiques autonomes (une goutte de liquide est déposée dans un port d’entrée et se déplace par elle-même).

Références

- [1] R. Y. M. Huang, editor. *Pervaporation membrane separation process*. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [2] W. Kunz, A. Benhabiles, and R. Ben-Aïm. Osmotic evaporation through macroporous hydrophobic membranes : a survey of current research and applications. *J. Memb. Sci.*, 121 :25–36, 1996.
- [3] D. E. Raynie. Modern extraction techniques. *Anal. Chem.*, 76 :4659–4664, 2004.

²Il est important de noter que les techniques d’extraction microfluidique ne nécessitent pas nécessairement de membrane : l’extraction peut se faire par simple contact entre deux liquides [18] ou un liquide et une vapeur [19, 20] ; l’augmentation de concentration *sous flux* d’un soluté peut alors être beaucoup plus rapide et efficace (retrait typique de 50% du solvant en 1 minute) que par l’intermédiaire d’une membrane.

- [4] R. Clément, A. Jonquières, and P. Lochon. État de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur, rapport de l'ADEME accessible sur <http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/pervaporation.htm>, 2000.
- [5] R. Atra, G. Vatai, and E. Bekassymolnar. Ethanol dehydration by pervaporation. *Hungarian journal of industrial chemistry*, 27 :143–147, 1999.
- [6] R. Atra, G. Vatai, and E. Bekassymolnar. Isopropanol dehydration by pervaporation. *Chemical engineering and processing*, 38 :149–155, 1999.
- [7] R. W. Baker. Separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Mrs Bulletin*, 29 :50–53, 1999.
- [8] Z. Chen and J. Q. Liu. Study of pervaporation mass transfer model of volatile organic components removal from water. *Abs. papers am. chem. soc.*, 227 :1255, 2004.
- [9] S. Nii, R. Selwyn Jebson, and E. L. Cussler. Membrane evaporators. *J. memb. sci.*, 201 :149–159, 2002.
- [10] P. Izak, N. M. M. Mateus, C. A. M. Afonso, and J. G. Crespo. Enhanced esterification conversion in a room temperature ionic liquid by integrated water removal with pervaporation. *Separation and purification technology*, 41 :141–145, 2005.
- [11] M. Courel, M. Dornier, G. Marcel Rios, and M. Reynes. Modelling of water transport in osmotic distillation using asymmetric membranes. *J. Memb. Sci.*, 173 :107–122, 2000.
- [12] S. M. Zhang and E. Drioli. Pervaporation membranes. *Separation science and technology*, 1995.
- [13] V. V. Guliants, M. A. Carreon, and Y. S. Lin. Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes. *J. of Memb. Sci.*, 235 :53–72, 2004.
- [14] J. D. Leroux and D. R. Paul. Preparation of composite membranes by a spin coating process. *J. of Memb. Sci.*, 74(3) :233–252, 1992.
- [15] Y. Wu, W. X. Huang, Z. Y. Xiao, and Y. H. Zhong. Ethanol recovery from fermentation broth by pervaporation using a composite pdms membrane. *Chin. J. Chem. Eng.*, 12 :586–589, 2004.
- [16] E. Favre, P. Schaetzel, Q. T. Nguyen, R. Clément, and J. Néel. Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes : a transport analysis. *Journal of membranes science*, 92 :169–184, 1994.
- [17] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review. *J. of Memb. Sci.*, 241 :1–21, 2004.
- [18] R. C. R. Wootton and A. J. deMello. Continuous laminar evaporation : micro-scale distillation. *Chem. Comm.*, 3 :266–267, 2004.
- [19] A. Magnaldo, N. Sarrut, and H. Jeanson. Liquid-liquid extraction at the sub-microliter scale. *Atalante*, P2-34 :1–4, 2004.
- [20] D. G. Pijanowska. Micro-evaporator for pretreatment of environmental monitoring samples. In *Micro Total Analysis 2002*, page 623.
- [21] A. Koide, T. Sano, T. Harada, and R. Miyake. Micro-evaporator for pretreatment of environmental monitoring samples. In *Micro Total Analysis 2002*, page 623.
- [22] W. E. TeGrotenhuis, R. J. Cameron, M. G. Butcher, P. M. Martin, and R. S. Wegeng. Micro-channel devices for efficient contacting of liquids in solvent extraction. *Separation science and technology*, 34 :951–974, 1999.
- [23] P. M. Martin, D. W. Matson, W. D. Bennett, Y. Lin, and D. J. Hammerstrom. Laminated plastic microfluidic components for biological and chemical systems. *Journal of vacuum science and technology*, 17 :2264–2269, 1999.
- [24] Y. Jiang, P. C. Wang, L. E. Locascio, and C. S. Lee. Integrated plastic microfluidic devices with ESI-MS for drug screening and residue analysis. *Anal. Chem.*, 73 :2048–2053, 2001.
- [25] R. S. Foote, J. Khandurina, S. C. Jacobson, and J. M. Ramsey. Preconcentration of proteins on microfluidics devices using porous silica membranes. *Anal. Chem.*, 77 :57–63, 2005.

- [26] B. H. Timmer, K. M. van Delft, W. Olthuis, P. Bergveld, and A. van der Berg. Micro-evaporation electrolyte concentrator. *Sensors and actuators B*, 91 :342–346, 2003.
- [27] A. P. Russo, S. T. Retterer, A. J. Spence, M. S. Isaacson, L. A. Lepak, M. G. Spencer, D. L. Martin, R. MacColl, and J. N. Turner. Direct casting of polymer membranes into microfluidic devices. *Separation science and technology*, 39 :2515–2530, 2004.
- [28] S. Song, A. K. Singh, T. J. Shepodd, and B. J. Kirby. Microchip dialysis of proteins in situ photopatterned nanoporous polymer membranes. *Anal. Chem.*, 74 :2367–2373, 2004.
- [29] S. R. Quake and A. Scherer. From micro- to nanofabrication with soft material. *Science*, 290 :1536–1540, 2000.
- [30] G. M. Walker and D. J. Beebe. An evaporation-based microfluidic concentration method. *Lab on a chip*, 2 :57–61, 2002.
- [31] N. Goedecke, J. Eijkel, and A. Manz. Evaporation driven pumping for chromatography application. *Lab on a chip*, 2 :219–223, 2002.
- [32] N. Goedecke and A. Manz. Injection modes for evaporation driven continuous liquid flow. In *Micro Total Analysis 2002*, page 166.
- [33] E. Verneuil, A. Buguin, and P. Silberzan. Permeation-induced flows : Consequences for silicone-based microfluidics. *Europhys. Lett.*, 68(3), 2004.
- [34] C. S. Effenhauser, H. Harttig, and P. Krämer. An evaporation-based disposable micropump concept for continuous monitoring applications. *Biomedical microdevices*, 4 :27–32, 2002.
- [35] Vijay Namasivayam, R. G. Larson, D. T. Burke, and M. A. Burns. Transpiration-based micropump for delivering continuous ultra-low flow rates. *J. Micromech. Microeng.*, 13 :261–271, 2003.
- [36] D. Juncker, H. Schmid, U. Dreschler, H. Wolf, M. Wolf, B. Michel, N. de Rooij, and E. Delamarche. Autonomous microfluidic capillary system. *Anal. Chem.*, 74 :6139–6144, 2002.