

Un peu d'histoire

Préambule

Ces quelques lignes ont pour objectif principal de présenter, d'une manière aussi simple que possible, les différentes étapes dans les avancées technologiques qui ont entraîné une rupture et un nouveau concept pour les applications et appareils utilisant la technologie micro-ondes (pour plus de d'explications, se reporter à la partie Technologie micro-onde : théorie). Cette présentation ne couvrira que les domaines qui nous intéressent, à savoir, le contrôle rapide des taux d'humidité et matières grasses en cours de processus de fabrication, la calcination pour détermination des taux de cendres, charges ou cendres sulfuriques, la préparation d'échantillons avant analyses spectroscopiques ou chromatographiques et la synthèse organique.

Comme pour la plupart des grandes avancées technologiques, il existe bien entendu des polémiques, opinions différentes, pour conférer la paternité de l'innovation à une personne ou une équipe plutôt qu'à une autre. Dans ce bref exposé il ne nous appartient pas de prendre position. La seule chose dont nous pouvons être certains est que les développements aboutissent à la suite de la concordance de nombreux facteurs comme des développements de nouveaux matériaux, changement de besoins des marchés, contraintes législatives etc... C'est d'ailleurs pourquoi, bien souvent, il apparaît que les résultats obtenus par les différentes équipes de recherches et développements sont disponibles en quasi même temps, au risque de faire penser que des plagiat sont à la source de ces coïncidences.

Quoiqu'il en soit, il est communément admis que des ingénieurs travaillant sur la mise au point d'un nouveau magnétron (tube générant les ondes électromagnétiques) pour radar ont constaté que cette énergie avait comme propriété de chauffer rapidement des produits ayant un taux d'eau important. Ce principe de transfert d'énergie a été à la base de la création de la première enceinte micro-onde pour applications scientifiques et grand public. Ces premiers appareils (développés avant les années cinquante) pour chauffage et donc séchage, avaient un prix de revient s'exprimant en plusieurs milliers d'euros, depuis les besoins des marchés grand public ont permis des gains de production considérables et aujourd'hui il est possible de trouver dans le commerce des fours grand public pour quelques dizaines d'euros.

En parallèle à cette démarche, de grands précurseurs ont cru à cette technologie et se sont investi dans ses applications. Après maintenant plus de trente ans, il est raisonnable de considérer que cette technologie est mature et qu'elle a permis d'imposer de nouveaux standards en termes de coût, gain de temps et simplicité d'utilisation. Aujourd'hui, on peut segmenter ces développements dans trois grands domaines d'activité :

- Le contrôle de qualité en fabrication
- La préparation d'échantillons
- La synthèse

Les différentes étapes citées ci-dessous ne reprennent que les produits qui ont apporté réellement une ou plusieurs innovations technologiques. Nous avons

volontairement laissé de côté tous les développements parallèles tels que nouveaux réacteurs, automatisme, nouveaux logiciels. Non pas que ces développements ne soient pas importants, mais ils relèvent plus d'améliorations que d'apport fondamental dans les techniques instrumentales.

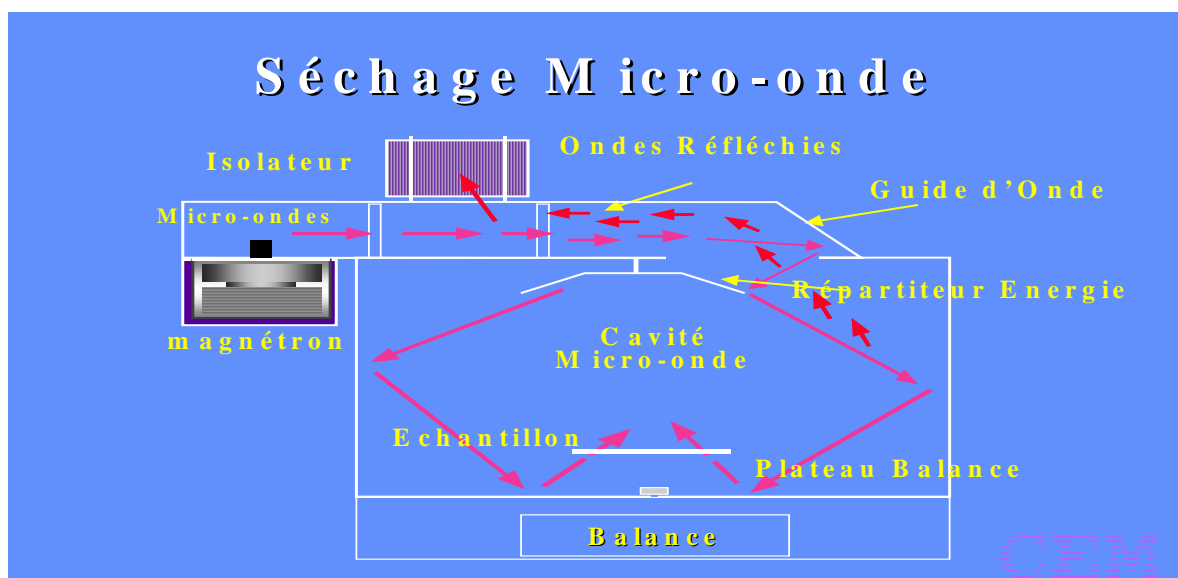
Contrôle de Qualité en fabrication

Nos sociétés fabriquent de plus en plus de produits agroalimentaires ou chimiques, à base d'eau ou de solvant. Les gains de productivité nécessaires pour améliorer les profits demandent des mesures rapides, précises afin de pouvoir immédiatement jouer sur les paramètres de fabrication avant que les produits ne soient finis. L'énergie micro-onde par la rapidité de l'analyse qu'elle génère, permet de répondre à ce besoin.

1978 : Premier analyseur de taux d'humidité ou extraits secs par micro-ondes

La société CEM Corp. USA, sous l'impulsion de son fondateur Mike Collins a été la première à mettre sur le marché un analyseur des taux d'humidité et extraits secs constitué d'une balance analytique, une enceinte micro-onde et un ordinateur. Le brevet couvrant cette avancée couvre de nombreux points, dont deux points particulièrement très importants dans la mesure des taux d'humidité :

1. Mesure de la perte de poids tout au long de la période de séchage (évaporation des composés polaires)
2. Protection contre les ondes réfléchies par un « isolateur » qui, tout en protégeant le magnétron, garantit la reproductibilité de la puissance générée analyse après analyse. En effet le magnétron n'est pas abîmé par ces ondes réfléchies et fournit toujours la même puissance, même après l'absence de charge dans la cavité (un échantillon sec n'absorbe plus l'énergie micro-onde, ce qui est fortement recommandé d'éviter dans les enceintes micro-ondes n'ayant pas cette protection).

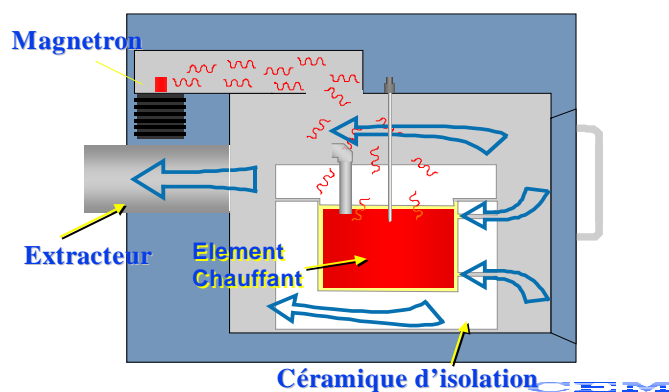


1988 : Premier système de calcination par micro-ondes

Grâce au développement des nouveaux matériaux et en particulier certaines céramiques et leur comportement sous un champ micro-ondes, CEM Corp a mis sur le marché le premier système de calcination par micro-ondes permettant d'obtenir à l'intérieur du four des températures parfaitement contrôlées jusqu'à 1200°C. La céramique constitue à la fois l'enceinte du four et son élément chauffant. Elle a pour propriété principale d'absorber la totalité de l'énergie micro-onde injectée dans la cavité et de chauffer rapidement. Un thermocouple métallique permet la régulation de la température sur toute la gamme. La combinaison du transfert rapide de cette énergie, du puissant système d'extraction des vapeurs produites lors de la combustion et des creusets exclusifs CEM, font que les calcinations ne durent plus que quelques minutes.

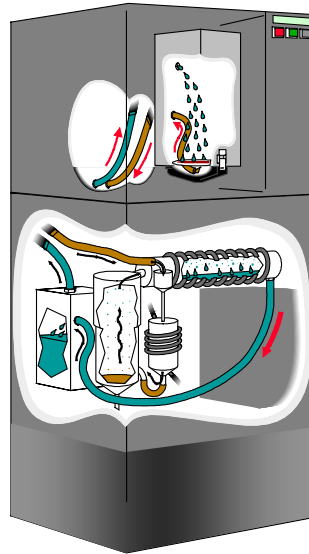
L'ajout d'un dispositif de neutralisation des vapeurs acides et autres accessoires permet l'utilisation de ce système pour la détermination des cendres sulfuriques.

Système de calcination par micro-ondes



1995 : Premier système de détermination des taux d'humidité et matières grasses

En agroalimentaire le contrôle rapide des taux d'humidité ou extraits secs doit être bien souvent complété par d'autres paramètres. Connaître aussi le taux de matières grasses rapidement est un autre paramètre important pour le contrôle du processus de fabrication. Les méthodes traditionnelles (Soxhlet, Mojonnier, Babcock, etc..) sont longues, ou pour celles basées sur une mesure relative par Infra-Rouge fastidieuses, par la grande quantité de courbes d'étalonnage requise. L'avantage de la technique micro-onde est d'obtenir très rapidement un échantillon sec, c'est à dire avec une évaporation réelle de toute l'eau. Associer un dispositif d'extraction des matières grasses par solvant permettait d'obtenir ces deux paramètres en quelques minutes. Une fois l'échantillon traité avec l'analyseur d'humidité par micro-ondes, c'est à dire que son poids est connu et qu'il est parfaitement sec, on le plaçait dans un broyeur tout en exécutant un lavage par solvant qui extrait la totalité des matières grasses. Placé à nouveau dans l'analyseur d'humidité, par simple calcul ce taux de matières grasses était calculé. En complément, ce système comportait un dispositif de récupération et recyclage du solvant.

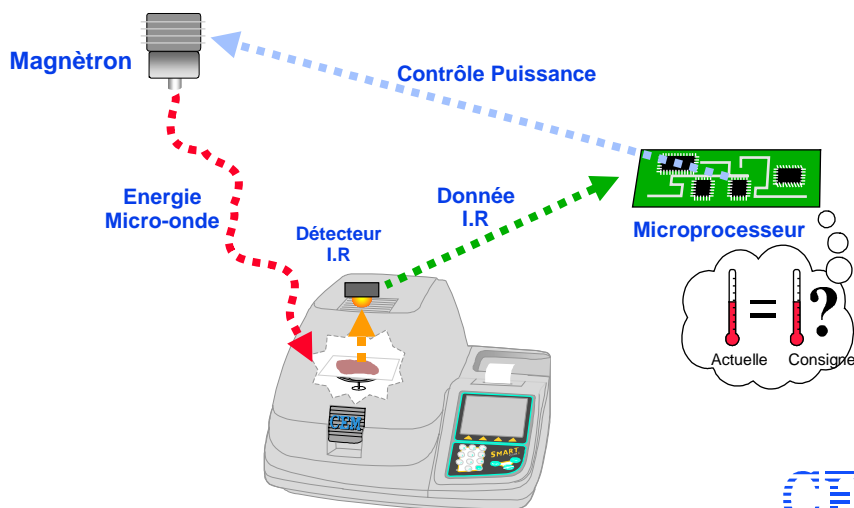


CEM

1997 : Premier système de détermination des taux d'humidité ou extraits secs avec mesure de la température de l'échantillon par Infra-Rouge : Smart5™

La détermination des taux d'humidité par micro-ondes est d'autant meilleure que son taux est élevé. Dans le cas de certains échantillons (taux de sucre), de leur consistance (difficulté de bien les préparer), il n'était pas rare d'avoir une carbonisation partielle ou totale et une analyse erronée. L'ajout de la mesure de température de l'échantillon par Infra-Rouge a permis de surpasser cet inconvénient. Il suffit alors de régler la température à laquelle les dégradations du produit peuvent apparaître et le calculateur intégré contrôlera la puissance injectée pour ne pas arriver à ces conditions limites de traitement.

Mesure taux humidité & Extraits secs avec contrôle de la température de l'échantillon



CEM

2001 : Premier analyseur des taux d'humidité et matières grasses combinant les technologies micro-onde et Résonance Magnétique Nucléaire : *Smart Trac™*

L'utilisation des solvants étant devenue plus en plus contraignante, il a donc fallu trouver une technique alternative à l'extraction des matières grasses, tout en conservant les avantages de rapidité, simplicité et mesure directe pour se libérer des fastidieux travaux de calibrage nécessaires dans les mesures relatives. La Résonance Magnétique Nucléaire offre cette possibilité par sa mesure quasi instantanée de la matière grasse à condition d'évacuer rapidement la totalité de l'eau qui masque les protons de matière grasse. Cet analyseur permet d'obtenir en trois mouvements aussi simples que 1,2 et 3, les deux paramètres désirés.



1



2



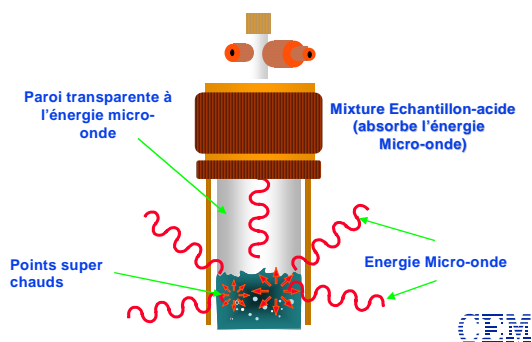
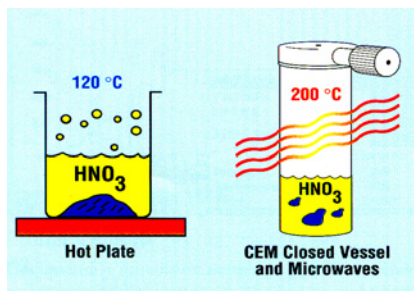
3

Préparation d'échantillons assistée par micro-ondes

1985 : Premier système de préparation d'échantillons assistée par micro-ondes en réacteur fermé

Porter un acide à une température beaucoup plus élevée que celle obtenue à pression ambiante est un phénomène bien connu et utilisé depuis longtemps (voir schéma ci-dessous). Malheureusement, cette technique par son obligation de chauffer tout d'abord l'enveloppe avant de transmettre l'énergie à la mixture acide/échantillon et, par sa durée, n'a pas trouvé une utilisation universelle. La propriété de certains matériaux comme le téflon par exemple, d'être transparent aux micro-ondes et d'avoir une bonne résistance chimique a permis de développer de nouveaux réacteurs qui, placés dans un carrousel à plusieurs positions permettent de traiter nombreux échantillons simultanément.

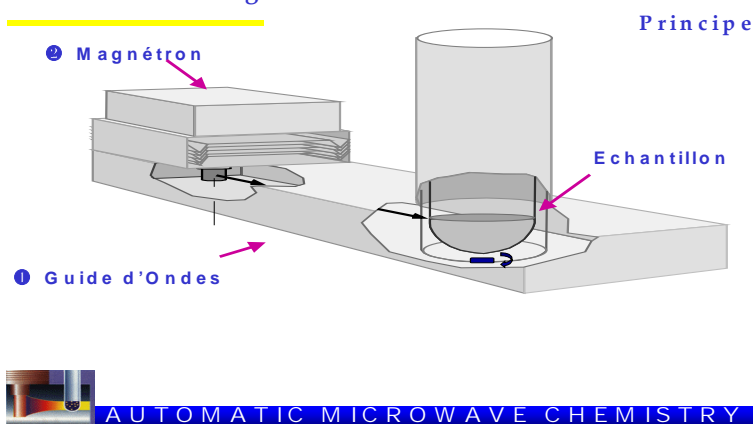
Réacteur fermé sous champs micro-onde



1986 : Premier système de préparation d'échantillons assistée par micro-ondes en réacteurs ouverts

Développé dans les laboratoires de Rhône Poulenc, ce principe consiste à transférer à travers le guide d'ondes, l'énergie micro-onde produite par le magnétron afin de « focaliser » toute l'énergie sur le réacteur de chimie ouvert. Les différents appareils reprenant ce brevet ont été commercialisés par la société Prolabo.

Technologie micro-ondes focalisées



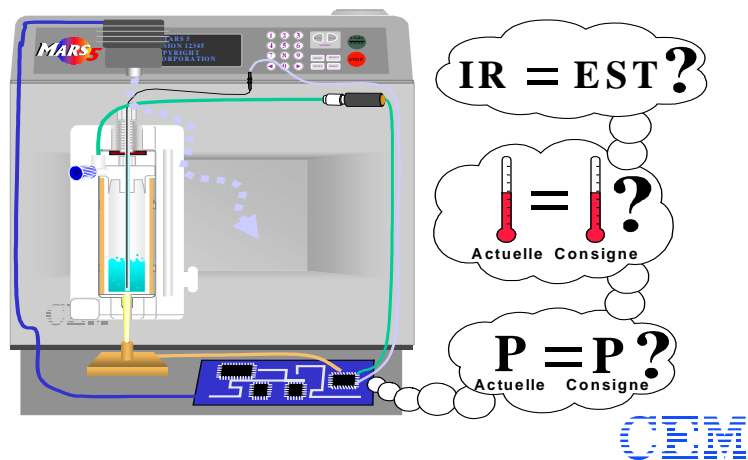
1988 : Premier système de préparation d'échantillons assistée par micro-ondes en réacteurs fermés avec contrôles et régulations de la pression et la température : Mars™

Les progrès constants des matériaux composites ont permis d'atteindre des pressions internes de plus en plus élevées (~100 bars) et donc des températures d'ébullition des réactifs de plus en plus hautes (~300°C), pour permettre ainsi de mettre en solution la plus grande majorité des échantillons. Les contrôles de pression interne et température dans le réacteur de contrôle ainsi que la lecture de température de tous

les réacteurs ont permis de répondre aux besoins des utilisateurs pour le respect des normes et BPL.

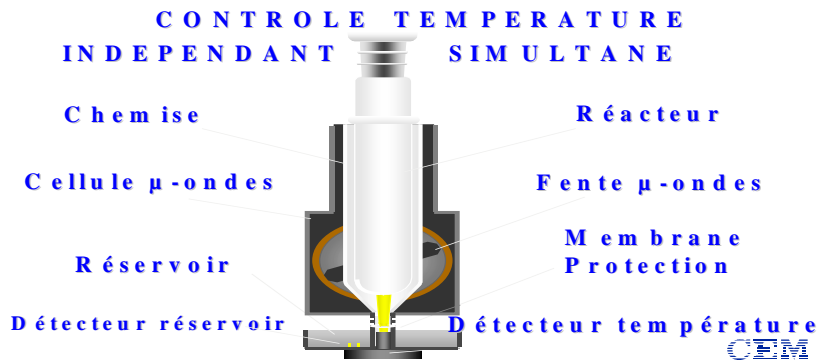
La pression réelle dans le réacteur est mesurée par un dispositif de balance analytique alors que la température l'est directement in situ par une sonde à fibre optique. Les mesures de température de tous les autres réacteurs asservis aux paramètres de consignes du réacteur de contrôle se font par un détecteur Infra-Rouge qui est calibré en permanence par rapport à la sonde à fibre optique de contrôle et cela à chaque rotation alternée du carrousel. Ces informations enregistrées et examinées par le microprocesseur lui permettent d'injecter la puissance micro-onde appropriée pour mener à bien la mise en solution.

Systèmes de contrôles Température/Pression

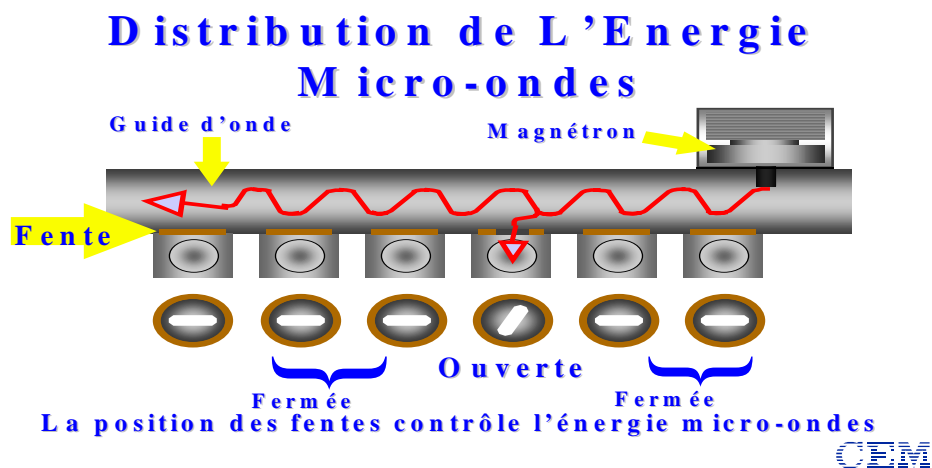


1996 : Premier système de préparation d'échantillons assistée par micro-ondes en réacteurs ouverts avec contrôle et régulation de la température pour chaque échantillon : *Star 2 & 6TM*

Le contrôle de la réaction dans les systèmes existants ne se faisait que par le choix d'un pourcentage de la puissance micro-onde pendant un temps. Le chimiste préfère avoir recours à un paramètre physique parfaitement quantifiable et pouvant être calibré, comme la température. C'est pourquoi chaque réacteur comporte son propre détecteur de température par Infra-Rouge placé en fond de réacteur, qui agit par retour sur la puissance injectée.



En parallèle à la prise de température spécifique de chaque réacteur, le concept exclusif de fentes est introduit. C'est à dire que selon la température mesurée, l'information obtenue contrôle l'ouverture et fermeture de chacune des fentes propres aux différentes cavités pour expédier l'énergie micro-onde nécessaire pour maintenir la température de consigne.



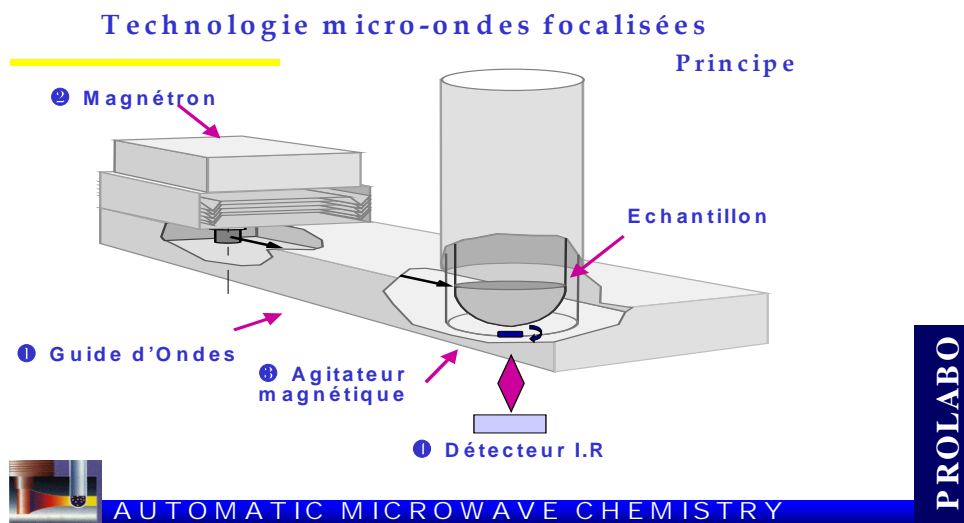
Synthèse

1995 : Premier système de synthèse en réacteur ouvert sous champ micro-onde focalisé avec contrôle de la température par détecteur Infra-Rouge

Directement inspiré du concept des micro-ondes focalisées développé dans les appareils Prolabo, l'apport technique d'équipes universitaires a permis de contrôler la réaction en fonction de la température. L'énergie micro-onde produite par le magnétron ② est focalisée sur l'échantillon par le guide d'onde ①. Le détecteur Infra-Rouge ④ mesure la température de la réaction et envoie l'information pour contrôler la puissance générée. Un dispositif d'agitation original permet l'homogénéisation de l'échantillon.

Sur ce principe, deux appareils ont été mis sur le marché, le premier le SyntheWave 402 en 1996 et le second le SyntheWave 1000 en 1997. Ils ont permis de développer et montrer tout l'intérêt de cette technologie dans le cadre des synthèses organiques en

phase liquide ou solide. Le second a été le premier appareil travaillant en continu en semi-industriel avec un réacteur de 1 litre.

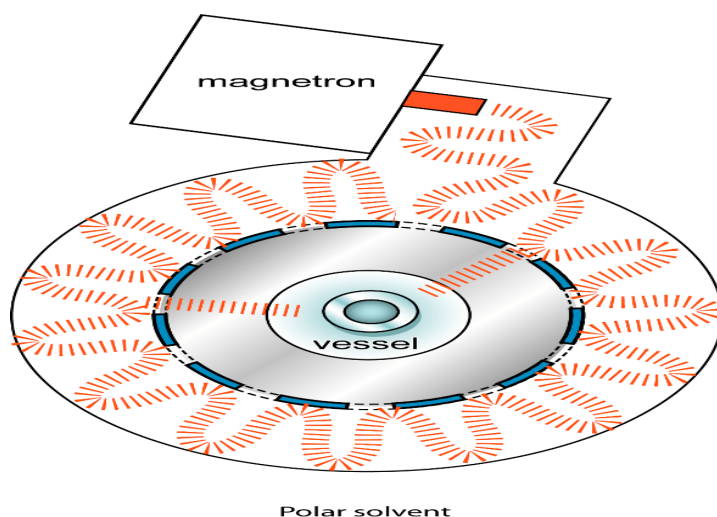


2000 : Premier système de synthèse sous champ micro-onde focalisé avec contrôle de la température par Infra-Rouge et contrôle de la pression en réacteur fermé

L'apport de la pression a permis d'obtenir des températures supérieures et a ouvert un champ d'applications nouveau.

2001 : Premier système de synthèse sous champ micro-onde focalisé avec contrôle de la température par Infra-Rouge, contrôle de la pression en réacteur fermé et travaillant aussi en réacteur ouvert : *Discover™*

Le nouveau concept exclusif de la cavité micro-onde développé par CEM offre maintenant la possibilité par son auto-adaptation de travailler aussi bien sous pression qu'à pression atmosphérique. Cela permet d'utiliser des réacteurs dont les volumes sont compris entre 0,5 ml et 125 ml.



2003 : Premier appareil pour synthèse sous champ micro-onde avec mesure in situ par effet Raman : *Investigator™*

L'outil d'aide à l'optimisation réactionnelle Investigator™, offre la possibilité de suivre par spectroscopie Raman, le degré d'avancement d'une réaction sous champ micro-ondes. Ce suivi est effectué en temps réel et in-situ, par pénétration du faisceau à travers le réacteur.

Il a récemment gagné le « 2005 R&D 100 Award », prix décerné par le R&D Magazine chaque année aux cent produits les plus innovants technologiquement et scientifiquement.

2004 : Premier synthétiseur de peptides par micro-ondes : *Liberty™*

Le Liberty™ effectue jusqu'à 12 peptides automatiquement et en séquentiel. Il est dédié à une chimie sur support solide Fmoc. L'apport de l'énergie micro-ondes se situe lors des cycles de déprotection, couplage et clivage. Ce nouvel équipement totalement révolutionnaire, a reçu en 2004 le « 2004 R&D 100 Award », prix récompensant l'innovation technologique et scientifique du Liberty™.