

Uranalyze[®], une innovation pour la détection de l'uranium

Nicolas Drogat, Jean-Philippe Morlet, Cyril Ringot et Julien Vergnaud

Résumé

La jeune start-up Novassay développe et commercialise un nouvel outil d'analyse, de type bandelette test colorimétrique, pour la détection de l'uranium. Capable de doser en 60 secondes et directement sur le terrain des concentrations allant de 0 à 100 mg/L, le kit Uranalyze[®] a été validé par les géants du secteur minier et répond de manière innovante aux besoins des différents acteurs du marché de l'uranium. Cette innovation mondiale est déjà présente en Australie, Kazakhstan, Namibie, Ouzbékistan, Russie et en France. L'ADN de l'entreprise repose sur sa capacité à innover sur des problématiques industrielles et environnementales, particulièrement celles des métaux lourds.

Mots-clés

Uranium, bandelettes test colorimétriques, kit de terrain, innovation.

Abstract

Uranalyze[®], an innovative device

The young start-up Novassay develops and markets a new analysis tool, colorimetric test strips, for the uranium detection. Capable of metering in 60 seconds, directly on the field, concentrations ranging from 0 to 100 mg/L, Uranalyze[®] kit have been validated by mining sector and responds to the needs of the uranium market players. This innovation is already present in Australia, Kazakhstan, Namibia, Russia, Uzbekistan and France. The DNA of the company is its ability to innovate on major issues, especially those concerning heavy metals.

Keywords

Uranium, colorimetric test strip, field kit, innovation.

Récemment implantée au sein de la pépinière bio-industrielle Novapôle de Saint-Viance (19), et fière d'avoir déjà embauché trois salariés notamment pour développer la R & D, la jeune entreprise innovante Novassay SAS a mis au point Uranalyze[®], premières bandelettes test colorimétriques de détection de l'uranium. Cette offre innovante a été complétée ces derniers mois par Uranalyze[®] Reader, un lecteur portable de bandelettes capable de fournir à ses clients un résultat chiffré de l'analyse de l'uranium, avec une précision de +/- 15 % (figure 1). L'entreprise place la création de valeur au cœur de son ADN et ambitionne de devenir la référence française en matière de kit d'analyse rapide de terrain. En valorisant des travaux de recherche du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de l'Université de Limoges, elle a procédé avec succès au transfert d'échelle industrielle.

(« Détection Innovation Laboratoire ») conduisant à la mise en place de collaborations scientifiques et industrielles puissantes et permettant de mettre en évidence la preuve de concept technologique pour un kit de dosage de l'uranium. Le projet a ensuite intégré l'incubateur technologique du Limousin (classé parmi les dix meilleurs incubateurs d'Europe) le 6 mars 2013, par le biais de l'Agence de valorisation de la recherche universitaire en Limousin (AVRUL). Avec l'intégration du projet au sein de cet incubateur, la Région Limousin a accompagné financièrement Novassay en allouant une subvention obtenue lors du concours national d'aide à la création d'entreprise de technologies innovantes, catégorie « Émergence » (lauréat 2013).

L'histoire de Novassay est tout d'abord celle d'une rencontre avec les grands acteurs du nucléaire français. Courant

Novassay : du laboratoire à l'industrie

Novassay est à l'origine un projet innovant basé sur une technologie brevetée. Développé en collaboration avec le LCSN, laboratoire de l'Université de Limoges dirigé par le professeur Vincent Sol, ce projet a pour objectif la conception et la réalisation d'outils analytiques de terrain, simples, rapides d'utilisation et très compétitifs économiquement. Ces nouveaux dispositifs sont destinés prioritairement à la détection spécifique d'éléments chimiques tels que les métaux lourds présents dans les effluents liquides industriels ou environnementaux.

Le projet Novassay a été soutenu financièrement et matériellement par un contrat DIL



Figure 1 - L'offre Uranalyze[®], une innovation mondiale pour la détection de l'uranium.

L'équipe de Novassay

Nicolas Drogat, président fondateur

François Allombert, responsable commercial, **Tom Boucherle**, salarié doctorant, **Jean-Pierre Drogat**, préparateur commandes, **Jean-Philippe Morlet**, co-fondateur, **Cyril Ringot**, chef de projet R & D, **Julien Vergnaud**, co-fondateur

Un board d'actionnaires expérimentés

Vincent Sol*, professeur des universités, directeur du LCSN, **Vincent Chaleix***, professeur des universités, enseignant-chercheur HDR, LCSN, **Gisèle Hintzy**, chef comptable Sanofi (retraîtée)

* Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN), EA 1069, Université de Limoges.

2013, alors que la start-up n'est encore qu'un projet, Nicolas Drogat échange avec les professionnels de l'uranium sur leurs besoins en métrologie. C'est à partir de ces rencontres qu'il développe pendant des mois ce qu'est aujourd'hui Uranalyze®.

Cette période de développement a été essentielle pour aboutir à un premier prototype de laboratoire, présenté, testé et validé par les clients du secteur. Cette phase de R & D en laboratoire a conduit au dépôt d'un brevet international (dépôt PCT) sur l'analyse semi-quantitative de l'uranium par système de bandelettes test [1].

Après avoir présenté les origines du projet Novassay, voyons la technologie mise en œuvre pour la détection colorimétrique de l'uranium.

Un peu de technique et de chimie sur Uranalyze®

Il n'existe pas à l'heure actuelle de système de bandelettes test colorimétriques dédié à la quantification spécifique de l'uranium. Néanmoins, d'autres dispositifs sont en place dans les différents laboratoires d'analyses du monde entier et constituent les principaux concurrents des bandelettes test Uranalyze® (figure 2). Parmi eux se distingue l'ICP-MS, qui est un système de spectrométrie de masse ultrasensible permettant de quantifier spécifiquement la quasi-totalité des éléments chimiques du tableau périodique, en tenant compte des ratios isotopiques. Cependant, le dispositif ICP-MS requiert une préparation d'échantillon relativement lourde et chronophage ainsi que l'utilisation d'une technicité élevée, et donc du personnel qualifié. De plus, son fonctionnement nécessite une consommation constante de fluides rares et très coûteux (16 L/min pour l'argon) et de consommables divers ; le coût d'achat important (environ 100 k€) peut être rédhibitoire. Enfin, il s'agit d'un appareil exclusivement de laboratoire et très difficile à miniaturiser pour le moment.

Également concurrent de notre produit, le scintillomètre permet une quantification précise et rapide de la radioactivité. Bien que transportable sur le terrain pour faciliter l'analyse, cet appareil reste néanmoins relativement lourd (environ 12 kg pour l'ensemble du dispositif). Il réalise une mesure indirecte puisqu'il est nécessaire de traiter mathématiquement les données obtenues pour avoir la teneur en élément recherché. Son prix encore élevé (environ 10 k€) peut constituer un frein à son utilisation.

Il en est de même pour le système ANDalyze basé sur la fluorescence spécifique de sondes ADN en présence d'un élément chimique déterminé. Ce système nécessite quant à lui des réactifs spécifiques pour fonctionner et l'emploi d'un fluorimètre portable supplémentaire. Le

coût analytique d'environ 3 000 € pour cent analyses et l'achat du fluorimètre portable sont des inconvénients majeurs pour cet appareillage. Par ailleurs, le matériel biologique demeure fragile pour tous types d'applications, ce qui peut considérablement compliquer l'utilisation récurrente d'un tel système, particulièrement dans les conditions chimiques de la production d'uranium.

Contrairement à ces méthodes, le kit Uranalyze® présente un coût analytique bien moindre, d'environ 5 € par analyse. De plus, la simplicité, la rapidité, la fiabilité et la possibilité d'avoir une mesure précise avec le lecteur Uranalyze® Reader sont des atouts majeurs et indéniables pour cette technologie.

Ce kit d'analyse totalement portable s'adresse principalement aux sociétés minières productrices d'uranium utilisant notamment le procédé ISL (« *in situ leaching* », ou lixiviation *in situ*) pour extraire l'uranium. Ce procédé est l'un des plus répandus puisqu'il représente environ 50 % de la production mondiale d'uranium (Source : World Nuclear Association).

À partir de la demande des industriels miniers, Novassay a eu l'idée de mettre au point une méthode colorimétrique spécifique de l'uranium(VI). Ce développement technologique a été effectué en collaboration avec le LCSN, qui possède une solide expertise dans la complexation/désorption de métaux lourds et de radionucléides. En effet, depuis une quinzaine d'années, le LCSN est l'auteur de nombreux articles scientifiques [2-9] et à l'origine du dépôt de brevets internationaux [10-12] sur la problématique métaux lourds et radionucléides.

Le principe du test de détection de l'uranium repose sur la complexation sélective des ions uranyle UO_2^{2+} en milieu acide ($pH < 1,5$) par un chromophore spécifique (figure 3).

Ce principe de complexation a été adapté sur un support solide de type cellulosique. En effet, un papier spécial imprégné d'une solution de formulation et collé sur un support plastique a permis de mettre au point Uranalyze®. Les bandelettes test changent de couleur en fonction de la concentration en uranium dans l'échantillon ($pH < 1,5$), allant de la couleur rose pour 0 ppm au vert pour 100 ppm, en passant par des nuances de violet et de bleu pour les concentrations intermédiaires.

L'efficacité de ce système a été éprouvée par l'étude de plusieurs interférents cationiques aux degrés divers d'oxydation (+I, +II ou +III) comme l'aluminium, l'argent, le cuivre, le mercure ou le plomb, mais aussi anioniques (acétate, arsénate, chromate, cyanure ou phosphate...). Certains interférents perturbent le test à des concentrations inférieures à 100 ppm mais l'ajout du réactif U-react dans l'échantillon inhibe leurs effets. La figure 4 montre le résultat des bandelettes prototypes obtenu après immersion de 60 secondes dans une solution d'acide nitrique 1 % ($pH < 1,5$) contenant 100 ppm de métal lourd. Le test M est obtenu sur un mélange de tous les métaux (y compris l'uranium) à une concentration de 50 ppm chacun. En présence d'interférents et en milieu acide, la bandelette test apparaît rose (équivalent à 0 ppm d'uranium) alors que pour le mélange M, elle est d'une couleur grisée (équivalent



Figure 2 - Dispositifs concurrents : ICP-MS, scintillomètre et ANDalyze.

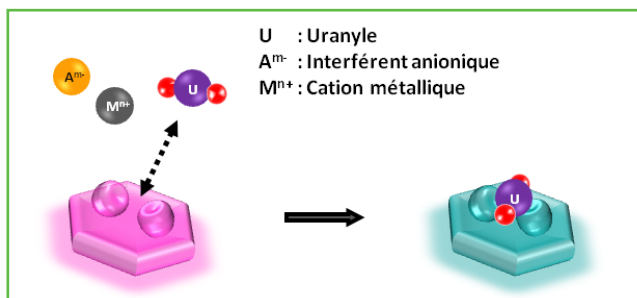


Figure 3 - Complexation de l'uranium(VI) par un chromophore spécifique.

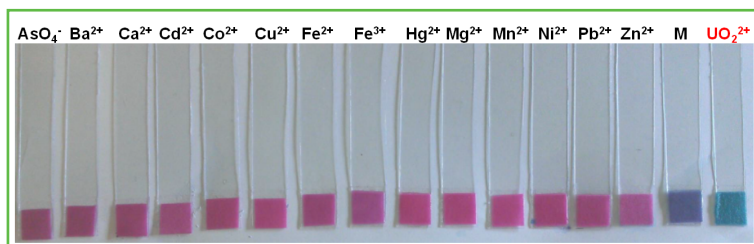


Figure 4 - Test de spécificité du prototype avec quelques métaux lourds.

Tableau I - Concentrations maximales de substances étrangères (mg/L).

*Les ions chromate CrO_4^{2-} , fer(II) et fer(III) n'interfèrent plus dans les résultats après ajout du réactif U-react.

Acétate	1 000	CN ⁻	500	Na ⁺	1 000
As	1 000	Co ²⁺	1 000	NH ₄ ⁺	1 000
Ag ⁺	1 000	Cr ³⁺	1 000	Ni ²⁺	1 000
Al ³⁺	1 000	CrO ₄ ²⁻	200*	NO ₂ ⁻	1 000
Au ³⁺	1 000	Cu ²⁺	1 000	NO ₃ ⁻	1 000
Ba ²⁺	1 000	Fe ²⁺	5*	Pb ²⁺	50
Ca ²⁺	1 000	Fe ³⁺	2,5*	PO ₄ ³⁻	1 000
Cd ²⁺	1 000	Hg ⁺	1 000	SO ₃ ²⁻	1 000
Ce ³⁺	5	K ⁺	1 000	SO ₄ ²⁻	1 000
Citrate	1 000	Mn ²⁺	1 000	Zn ²⁺	1 000
Cl ⁻	1 000	Mg ²⁺	1 000		

à 50 ppm d'uranium). Le test en présence de 100 ppm d'uranium est quant à lui de couleur verte. Ces résultats obtenus sur les bandelettes prototypes mettent en évidence la spécificité du test pour l'uranium.

La validation et l'étude de la spécificité ont été effectuées sur des solutions contenant 0 et 40 mg/L d'ions uranyle UO_2^{2+} . Une série de mesures a été réalisée afin de savoir à partir de quelle concentration les interférents pouvaient perturber le résultat du test. La mesure n'est pas perturbée jusqu'aux concentrations de substances étrangères indiquées dans le *tableau I*.

Le mode d'utilisation du test Uranalyze® est le suivant :

- ajouter la poudre U-react (0,1 g) dans 5 mL d'échantillon acide à analyser (pH < 1,5) (généralement nitrique ou sulfurique 1 %) ;
- immerger la bandelette test dans l'échantillon pendant 60 secondes ;
- identifier la zone de l'abaque colorimétrique se rapprochant au mieux de la couleur de la bandelette testée pour un résultat semi-quantitatif ou insérer la bandelette test dans le lecteur Uranalyze® Reader pour une mesure précise (intervalle de confiance +/- 15 %) ;
- lire le résultat correspondant en mg/L d'ion uranyle UO_2^{2+} .

Le transfert industriel a consisté essentiellement à ajuster la formulation initiale pour la conception de volumes importants (augmentation d'un facteur 1 000 par rapport au prototype), ainsi que le choix du papier d'imprégnation (les propriétés physico-chimiques du papier ayant une influence importante sur l'homogénéité du nuancier). Ce transfert a nécessité des mois de développement avec le sous-traitant fabricant afin d'avoir un produit fini industrialisé conforme aux résultats attendus, n'affectant ni la spécificité ni la sensibilité du test.

Le format bandelette test et le temps de mesure record (60 secondes) de la méthode colorimétrique Uranalyze® font de ce procédé une solution innovante pour les principaux acteurs du nucléaire, du secteur minier et/ou des laboratoires d'analyse.

Après avoir mis au point un système de détection de l'uranium entre 0 et 100 ppm, l'entreprise poursuit ses efforts de R & D sur cette méthodologie pour, d'une part, étendre la gamme de mesure, et d'autre part, l'affiner avec une limite de sensibilité plus faible. Novassay ambitionne de devenir un leader dans la détection de métaux lourds ; c'est pourquoi de nombreuses problématiques industrielles et environnementales liées à ces éléments sont devenues des axes R & D majeurs de l'entreprise.

Références

- [1] Drogat N., Vergnaud J., Chaleix V., Granet R., Sol V., Gloaguen V., Analyse semi-quantitative de l'uranium, Université de Limoges, Brevet FR 1359552, Demande PCT/EP2014/071178 en cours, **2014**.
- [2] Gloaguen V., Morvan H., Removal of heavy metal by modified barks, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, **1997**, 4, p. 901.
- [3] Martin-Dupont F., Gloaguen V., Granet R., Guilloton M., Morvan H., Krausz P., Heavy metal adsorption by crude coniferous barks: a modelling study, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, **2002**, 37, p. 1063.
- [4] Martin-Dupont F., Gloaguen V., Granet R., Guilloton M., Krausz P., Chemical modifications of Douglas fir barks, a lignocellulosic by-product: enhancement of their lead(II) binding capacities, *Sep. Sci. Technol.*, **2004**, 39, p. 1595.
- [5] Martin-Dupont F., Gloaguen V., Guilloton M., Granet R., Krausz P., Study of the chemical interaction between barks and heavy metal cations in the sorption process, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, **2006**, 41, p. 149.
- [6] Chaleix V., Lecouvey M., Synthesis of novel phosphonated tripodal ligands for actinides chelation therapy, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, p. 703.
- [7] Astier C., Chaleix V., Faugeron C., Ropartz D., Gloaguen V., Krausz P., Grafting of aminated oligogalacturonans onto Douglas fir barks: a new route for the enhancement of their lead(II) binding capacities, *J. Hazard. Mat.*, **2010**, 182, p. 279.
- [8] Jauberty L., Gloaguen V., Astier C., Krausz P., Delpech V., Berland A., Granger V., Niort I., Royer A., Decossas J.-L., Bark, a suitable biosorbent for the removal of uranium from wastewater: from laboratory to industry, *Radioprotection*, **2011**, 46, p. 443.
- [9] Drogat N., Jauberty L., Chaleix V., Granet R., Guénin E., Sol V., Gloaguen V., Sensing of the uranyl ion based on its complexation with bisphosphonate-capped gold nanoparticles, *Mater. Lett.*, **2014**, 122, p. 208.
- [10] Gloaguen V., Astier C., Krausz P., Jauberty L., Decossas J.-L., Niort I., Berland A., Granger V., Royer A., Procédé de traitement par oxydation d'un substrat pour l'adsorption de radionucléides, Université de Limoges, Brevet FR 2954185, WO 2011/042671, **2011**.
- [11] Drogat N., Jauberty L., Granet R., Chaleix V., Sol V., Krausz P., Gloaguen V., Use of functionalized gold nanoparticles to assay uranium, Université de Limoges, Brevet FR 2978552, WO 2013/017784, **2013**.
- [12] Drogat N., Vergnaud J., Jauberty L., Ouk T.-S., Villeger R., Granet R., Chaleix V., Sol V., Gloaguen V., Use of grafted biotin for metering metals in a solution and metering kit, Université de Limoges, Brevet FR 2998969, WO 2014/087100, **2014**.



Nicolas Drogat est le président fondateur de Novassay, Jean-Philippe Morlet et Julien Vergnaud en sont les co-fondateurs. Cyril Ringot (auteur correspondant) est chef de projet R & D*.

* Novassay SAS, Novapôle, ZAC de la Nau, 2 rue des Frênes, F-19240 Saint-Viance. Courriel : cyril.ringot@novassay.fr www.novassay.fr