



HAL
open science

Spéciation moléculaire et supramoléculaire dans les phases organiques : couplage entre DXPA et simulations de dynamique moléculaire

Philippe Guilbaud, L. Berthon-Nigond, D. Gomes-Rodrigues, Olivier Diat,
R.-J. Ellis

► To cite this version:

Philippe Guilbaud, L. Berthon-Nigond, D. Gomes-Rodrigues, Olivier Diat, R.-J. Ellis. Spéciation moléculaire et supramoléculaire dans les phases organiques : couplage entre DXPA et simulations de dynamique moléculaire. SCF15 - Congrès 2015 de la Société Chimique de France: Chimie et transition énergétique, Jul 2015, Lille, France. cea-02506789

HAL Id: cea-02506789

<https://cea.hal.science/cea-02506789>

Submitted on 12 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Molecular and supramolecular speciation in organic extractant solutions combining MD simulations and SWAXS experiments

Spéciation moléculaire et supramoléculaire dans les phases organiques : couplage entre DXPA et simulations de dynamique moléculaire

Ph. Guilbaud^{*1}, L. Berthon¹, D. Gomes-Rodrigues¹, O. Diat², R. J. Ellis³

¹ CEA MARCOULE Direction de l'énergie nucléaire, Département de radiochimie et procédé, Service de Modélisation et de Chimie des procédés de Séparation, Laboratoire interaction Ligands Actinides. BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze

² ICSM, UMR 5257 (CEA/CNRS/UM2/ENSCM) 30206 Bagnols sur Cèze (France)

³ Chemical Sciences & Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 60439 (USA)

* Corresponding author: philippe.guilbaud@cea.fr

Résumé : Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les procédés de séparation, des études de spéciation moléculaire et supramoléculaire ont été effectuées en combinant simulations de dynamique moléculaire et expériences (EXAFS, VPO et DXPA) dans des phases organiques contenant des malonamides. Cette étude apporte une nouvelle méthode pour comprendre l'évolution des structures en fonction de la concentration en cations Ln(III) dans les domaines où les phases organiques ont un comportement non idéal. L'extraction commence par la complexation des cations par les ligands présents dans la phase organique (nitrate, eau et DMDOHEMA), pour aboutir à la formation d'agrégats. A de fortes concentrations en Ln(III), l'attraction entre les agrégats conduit à la formation de micelles inverses polynucléaires.

Summary: In order to better understand the mechanisms involved in the extraction processes, molecular and supramolecular speciation studies have been performed combining molecular dynamic simulations with experimental investigations (EXAFS, VPO and SWAXS) in organic phases containing a malonamide. This study provides a new understanding of the structural evolution of the organic solution driven by Ln(III) cations extraction, that could account for the non-classical behaviours of the organic phases. Extraction occurs initially by complexation of a cation with the ligands available in the organic phase (nitrate, water and DMDOHEMA), leading to the formation of malonamides aggregates. With increasing Ln(III) concentrations, reverse micelle clusters are formed and may attract each other to form larger polynuclear aggregates.

Keywords: solvent extraction; malonamide; aggregation; molecular dynamics, X-ray scattering

Solvent extraction separation involves the transfer of an element from a solution to a second one via a simple contact, using two non-miscible solutions (like water and oil, for example). Molecules, which are selective for this element, are solubilized in the oil (organic phase). These molecules may induce an organisation of the solution at the nanoscopic scale. The aim of our studies is to describe this organisation the more precisely possible coupling experimental and theoretical chemistry.

La séparation par extraction liquide-liquide consiste à faire passer un élément d'une solution à une autre par simple contact, avec la condition préalable que ces deux solutions ne soient pas miscibles (comme l'eau et l'huile). On place alors dans l'huile (la phase organique) des molécules affines pour l'élément à séparer. Ces molécules peuvent entraîner une organisation de la solution à l'échelle nanoscopique. L'objectif de nos études est d'obtenir la description la plus précise possible de cette organisation en couplant chimie expérimentale et chimie théorique.

Introduction

Dans le cadre du recyclage du combustible irradié, le CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) développe des procédés de séparation par extraction liquide-liquide. Un certain nombre d'entre eux sont basés sur l'utilisation du ligand DMDOHEMA (N,N'-diméthyl-N,N'-dioctyl-hexylethoxymalonamide) afin d'extraire sélectivement les actinides et les lanthanides au degré d'oxydation (III), à partir de

solutions aqueuses [1, 2]. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'extraction, il est nécessaire de bien connaître la spéciation dans les phases organiques résultant de ces procédés. Les propriétés de ces phases organiques ont souvent été décrites en utilisant la chimie de coordination classique. Depuis les travaux d'Osseo-Asare [3], il est toutefois connu, que ces phases organiques peuvent s'organiser avec la formation d'agrégats

(dans certains cas sous forme de micelles inverse) [4,5].

Le principal objectif de l'étude présentée ici est de montrer que la combinaison d'expériences et de simulations moléculaires appropriées peut permettre d'accéder à une description fine de la structure des phases organiques (aux niveaux moléculaire et supramoléculaire) issues de séparations par extraction liquide-liquide, sans poser préalablement d'hypothèses sur la forme des agrégats susceptibles de se former [6, 7, 8]. Les solutions sont décrites expérimentalement en utilisant principalement l'absorption des rayons X (EXAFS), l'osmométrie à pression de vapeur (VPO), et la diffusion des rayons X aux petits et moyens angles (SWAXS).

Résultats et discussion

Des expériences d'extractions liquide-liquide ont été effectuées pour des phases organiques constituées de DMDOHEMA dans l'heptane contactées à une phase aqueuse pure, et à des phases aqueuses contenant des cations lanthanide(III) à différentes concentrations. Les phases organiques issues de ces expériences ont ensuite été caractérisées du point de vue de leur constitution : dosage des concentrations en eau et en cations afin d'accéder aux fractions molaires de chacun des constituants de ces solutions.

Chacune de ces phases organiques a ensuite été caractérisée par des méthodes spectroscopiques classiques, et par diffusion des rayons X aux petits et moyens angles. Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées conjointement pour des solutions identiques à celles caractérisées expérimentalement, en utilisant les fractions molaires déterminées pour construire les solutions à simuler.

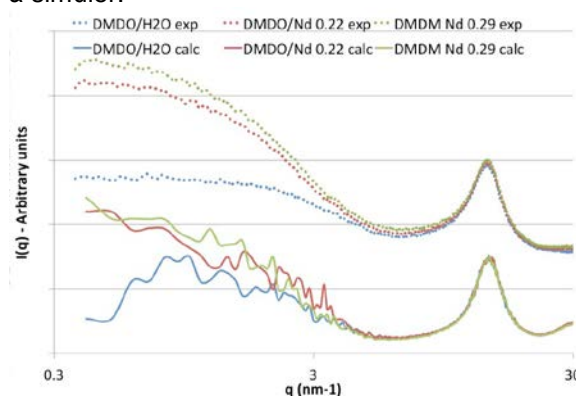


Fig. 1. Intensités diffusées aux petits et moyens angles expérimentales (pointillés) et calculées (traits pleins) pour des solutions de DMDOHEMA après extraction d'eau (bleu), ou de Néodyme(III) à deux concentrations (rouge et vert)

A partir de ces simulations, il est possible de calculer directement, et sans aucun ajustement, certaines données expérimentales : spectres d'absorption X (EXAFS) et intensités diffusées aux petits et moyens angles (SWAXS), notamment. La

comparaison, et un bon accord entre les données expérimentales et simulées permettent de valider les simulations quant à leur capacité à décrire les systèmes aux niveaux moléculaire (EXAFS) et supramoléculaire (SWAXS).

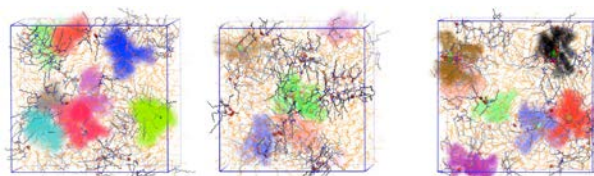


Fig. 2. Simulations de dynamique moléculaire : boîtes des simulations et identification des agrégats formés pour des solutions de DMDOHEMA après extraction d'eau (gauche), ou de Néodyme(III) à deux concentrations ($[Nd^{3+}] = 0,22$ mol/L au centre et $0,29$ mol/L à droite).

Les analyses des trajectoires de dynamique moléculaire permettent ensuite d'avoir accès à la description de la spéciation dans ces phases organiques, aussi bien pour la complexation des cations lanthanide que pour la formation d'agrégats et l'organisation de la solution. Dans le cas du ligand DMDOHEMA, il a été montré que l'extraction de cations Ln(III) conduit à la constitution d'agrégats ayant la structure de petites micelles inverses avec la possibilité, quand la concentration en cation augmente, de former des agrégats polymétalliques.

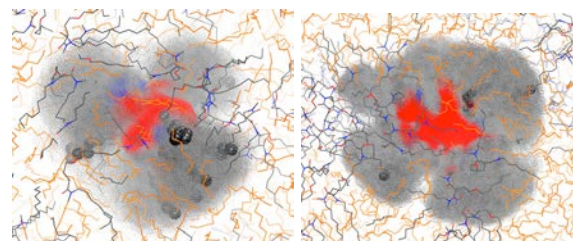


Fig. 2. Simulations de dynamique moléculaire : agrégats formés pour des solutions de DMDOHEMA après extraction d'Europium(III) à faible concentration (à gauche) et à concentration élevée (à droite).

References (font style: Arial bold 10pt)

- [1] C. Madic, M. Lecomte, P. Baron and B. Boullis, *Comptes Rendus Physique*, 2002, 3, 797-811.
- [2] C. Poinssot, C. Rostaing, P. Baron, D. Warin and B. Boullis, *Procedia Chemistry*, 2012, 7, 358-366.
- [3] K. Osseo-Asare, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991, 37, 123 – 173.
- [4] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. R. Antonio, R. Chiarizia and T. Zemb, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2009, 27, 607-637.
- [5] R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston and M. R. Antonio, *Chemistry-a European Journal*, 2013, 19, 2663-2675.
- [6] Ellis, R. J.; Meridiano, Y.; Muller, J.; Berthon, L.; Guilbaud, P.; Zorz, N.; Antonio, M. R.; Demars, T.; Zemb, T., *Chem-Eur J* 2014, 20 (40), 12796-12807.
- [7] Ferru, G.; Rodrigues, D. G.; Berthon, L.; Diat, O.; Bauduin, P.; Guilbaud, P., *Angewandte Chemie-International Edition* 2014, 53 (21), 5346-5350.
- [8] Guilbaud, P.; Zemb, T., *Chemphyschem* 2012, 13 (3), 687-691.