Caractérisation multi-échelle de phases organiques concentrées

Amaury Paquet

▶ **To cite this version:**

Amaury Paquet. Caractérisation multi-échelle de phases organiques concentrées. Chimie. Université de montpellier, 2019. Français. NNT : . tel-02021568v2

HAL Id: tel-02021568

https://cea.hal.science/tel-02021568v2

Submitted on 18 Feb 2019 (v2), last revised 26 Sep 2019 (v3)

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Caractérisation multi-échelle de phases organiques concentrées

Présentée par Amaury PAQUET

Le 06 février 2019

Sous la direction de Laurence BERTHON

Devant le jury composé de

Jean-François DUFRÊCHE, Pr, Université de Montpellier	Président du jury
Fabienne TESTARD, Dr, CEA Saclay	Rapporteur
Virginie MARRY, Pr, Sorbonne Université	Rapporteur
Gérard COTE, Pr, ENSCP	Examinateur
Laurence BERTHON, Dr, CEA Marcoule	Directeur de thèse
Philippe GUILBAUD, Dr, CEA Marcoule	Co-encadrant de thèse
Olivier Diat, Dr, ICSM	Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Résumé

Dans le cadre du développement de nouveaux procédés par extraction liquide-liquide pour le recyclage du combustible nucléaire usé, de nouvelles molécules extractantes sont à l'étude. Les molécules à fonction amide (monoamide, malonamide ou diglycolamide) sont particulièrement étudiées. Les objectifs de cette thèse sont d'étudier la spéciation moléculaire et supramoléculaire de solutions organiques représentatives des différents procédés en cours de développement. Cette spéciation a été réalisée en couplant des études expérimentales et théoriques. Après extraction de solutés, la composition des solutions organiques est déterminée expérimentalement. Des boites de simulation par dynamique moléculaire ayant la même composition que les solutions expérimentales sont ensuite construites. Après simulation, les trajectoires de dynamique moléculaire permettent de calculer les masses volumiques et les intensités diffusées aux petits angles théoriques des solutions simulées. Dès lors que les données calculées et les données expérimentales sont en accord, on estime que les simulations sont représentatives des solutions réelles. Ces simulations couplées à des caractérisations expérimentales supplémentaires (spectroscopie infra-rouge – IR – et spectrométrie de masse à ionisation par électrospray – ESI-MS –) permettent de décrire les structures en solution à la fois à l'échelle moléculaire et supramoléculaire. Cette méthodologie a été appliquée à l'extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par les monoamides (DEHBA et MOEHA), le malonamide DMDOHEMA ainsi qu'à l'extraction d'eau et de nitrate de néodyme par des solutions à base de TODGA.

L'extraction d'eau en phase organique est dépendante de l'organisation de la solution : les solutions de monoamides essentiellement constituées de monomères et dimères solubilisent peu d'eau contrairement aux solutions de DMDOHEMA ou de TODGA majoritairement constituées d'agrégats. L'extraction de nitrate d'uranyle a mis en évidence différents comportements dépendant de la structure et de la concentration de la molécule extractante ou de la concentration d'uranyle. Des complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ sont observés à faible concentration d'uranium après extraction par les monoamides. Lorsque la concentration d'uranium augmente, des espèces polymétalliques sont observées et deviennent majoritaire en solution. Dans le cas du DMDOHEMA, des complexes monométalliques sont majoritaires mais n'ont pas une stœchiométrie unique. L'uranyle peut être coordiné à 1 ou 2 malonamides (monodenté ou bidenté), 2 nitrates et parfois une molécule d'eau. Le néodyme est extrait par le TODGA dans l'heptane sous forme de petits agrégats contenant 2 ou 3 cations liés par des nitrates pontants. Une augmentation de la concentration de néodyme entraine une augmentation de l'agrégation jusqu'à l'apparition d'une démixtion de phase. La présence d'octanol (0,3 mol/L) permet d'extraire une plus forte concentration de Nd sans séparation de phase. Les simulations ont montré que l'octanol se place dans la 1ère sphère de coordination du néodyme à la place des molécules d'eau ou de TODGA améliorant ainsi la solubilité des complexes et agrégats dans la phase organique. L'ajout de 0,5 mol/L de DMDOHEMA à une solution de TODGA permet également d'éviter la démixtion en structurant la solution. En présence de malonamide des agrégats plus petits sont observés. Pour les deux systèmes étudiés (mono et diamides), les phases obtenues après démixtion de la phase organique (phénomène de formation de 3ème phase) ont également été caractérisées. Ces travaux ont permis de déterminer l'organisation moléculaire et supramoléculaire dans des solutions d'extraction par l'utilisation d'une méthode couplant études expérimentales et simulations par dynamique moléculaire.

Abstract

In the framework of development of new processes for spent nuclear fuel reprocessing, new extractant molecules are studied. The goals of this thesis are to study the molecular and supramolecular speciation of representative organic solutions. The speciation was determined by coupling experiments and theoretical tools. After solute extraction, the composition of the organic solutions is experimentally determined. Simulations boxes with the same composition than experimental solutions are build. After simulation, trajectories are used to calculate small angle scattered intensities. The representativeness of the simulations is checked by comparison of experimental and calculated scattered intensities. The use of the simulation, ESI-MS spectrometry and IR spectroscopy provides the description of the structures in organic solution at the molecular and supramolecular scale. This methodology was applied to water and uranyl nitrate extraction by the monoamide DEHBA and MOEHA and by the malonamide DMDOHEMA as well as the extraction of water and neodymium nitrate by TODGA solutions.

The extraction of water depends on of the organization of the solutions: monoamide solutions composed of monomer and dimer solubilize few amounts of water in comparison with DMDOHEMA or TODGA solutions. The extraction of uranyl nitrate showed several behaviors. $UO_2(NO_3)_2L_2$ complexes are observed at low uranium concentration whereas polymetallic species are observed when the uranium concentration increases. In the case of DMDOHEMA, monometallic complexes are major species. The uranyl can be linked to 1 o 2 malonamides, 2 nitrates and sometimes to a water molecule. Neodymium is extracted by TODGA within small aggregates composed of 2 or 3 cations linked by bridging nitrates. The increase of the concentration of neodymium leads to a phase separation. The presence of octanol allows the extraction of higher concentration of neodymium nitrate without splitting of the organic phase. Simulations showed the replacement of water and TODGA molecules in the first coordination sphere of the cation with octanol molecules. This increases the solubility of the aggregates. The presence of DMDOHEMA prevents also the phase separation by structuring the solution. With malonamide, smaller aggregates are observed. For both systems, phases after splitting (third phase formation) were characterized. This work provides the study of the molecular and supramolecular organization of organic solutions by combining experiments and molecular dynamic simulations.

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie ensuite ma directrice de thèse, Laurence Berthon, pour avoir toujours été disponible pour répondre à mes questions, pour l'aide apportée dans l'interprétation des spectres ESI-MS et pour son soutien tout au long de la réalisation de cette thèse.

Ensuite j'adresse mes remerciements à mon co-encadrant Philippe Guilbaud qui malgré son poste de chef du laboratoire LILA a trouvé le temps de me former à l'utilisation des outils de dynamique moléculaire, de répondre à mes questions et d'être présent tout au long de ma thèse.

Un grand merci à Olivier Diat de l'ICSM qui a également pris sur son temps pour réaliser les expériences de diffusions des rayons X aux petits angles. Il m'a également été d'une grande aide pour l'interprétation des données et de par ses remarques avisées de son point de vue de spécialiste de cette technique.

Je remercie ensuite les autres membres du laboratoire LILA sans qui le laboratoire ne pourrait fonctionner et aussi pour leur aide lors de la réalisation des expériences, Nathalie Boubals, Georges Saint-Louis, et Laetitia Guerrin. De même je remercie les membres des laboratoires L16 et L28 d'Atalante qui m'ont toujours accueilli quand j'avais besoin de mener des expériences dans leurs laboratoires. En particulier je remercie Anne Lélias qui a été d'une grande aide pour la caractérisation de mes solutions de 3ème phase.

Evidemment, mes remerciements vont aussi à tous les autres membres du laboratoire LILA avec qui j'ai travaillé pendant plus de trois années et qui ont participé à la bonne ambiance générale.

D'un point de vue plus personnel, je remercie mes parents et mes deux grandes sœurs qui malgré la distance nous séparant m'ont toujours soutenu et cru en mes capacité à réaliser cette thèse.

Enfin, un immense merci à Manon qui me soutient depuis presque deux ans et qui a toujours été là pour m'empêcher de baisser les bras surtout dans les moments difficiles de fin de thèse.

Glossaire

Acronyme	Nom complet
DEHBA	N,N-di-2-ethylhexyl-butyramide
DEHDMBA	N,N-di-2-ethylhexyldimethylbutyramide
DEHiBA	N,N-di-2-ethylhexylisobutyramide
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité
DMDBTDMA	N,N'-dimethyl-N,N'-dibutyl-2-tetradecylmalonamide
DMDOHEMA	N,N'-dimethyl-N,N'-dioctylhexylethoxy-malonamide
DNPA	Diffusion des neutrons aux petits angles
DXPA	Diffusion des rayons X aux petits angles
ESI-MS	Spectrométrie de masse à ionisation electrospray
EXAFS	Extented X-ray absorption fine structure
MOEHA	N,N-methyl,octyl-2-ethylhexanamide
SLRT	Spectroscopie laser à résolution temporelle
TBP	Tri-n-Butyl-Phosphate
TEDGA	N,N,N,N-tetraethyldiglycolamide
TODGA	N,N,N,N-tetraoctyldiglycolamide
TPH	Tétrapropylène Hydrogéné
VPO	Osmométrie à pression de vapeur saturante

SOMMAIRE

INTRODUCTION ..... *- 13 -*

Chapitre 1 : BIBLIOGRAPHIE ..... *- 17 -*

I) L'extraction liquide-liquide ..... *- 17 -*

I.1) Principe ..... **- 17 -**

I.2) Grandeurs caractéristiques ..... **- 17 -**

I.3) Mécanismes d'extraction ..... **- 17 -**

I.3.1) Extraction non compensée ..... - 18 -

I.3.2) Extraction par échange d'ions ..... - 18 -

I.4) Troisième phase ..... **- 18 -**

II) Procédés en développement ..... *- 19 -*

II.1) Procédé GANEX (Grouped ActiNide EXtraction) ..... **- 21 -**

II.2) Procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) ..... **- 21 -**

II.3) Procédé SANEX (Selective ActiNide EXtraction) ..... **- 22 -**

II.4) Procédé I-SANEX (Innovative-Selective ActiNide Extraction) ..... **- 22 -**

III) Systèmes étudiés ..... *- 23 -*

III.1) Les monoamides ..... **- 23 -**

III.1.1) Extraction de solutés ..... - 25 -

III.1.2) Propriétés physico-chimiques ..... - 33 -

III.1.3) Monoamides étudiées ..... - 35 -

III.2) Les malonamides ..... **- 36 -**

III.2.1) Extraction de solutés ..... - 37 -

III.2.2) Propriétés physico-chimiques ..... - 42 -

III.3) Diglycolamide TODGA ..... **- 44 -**

III.3.1) Extraction de solutés ..... - 44 -

III.3.2) Propriétés physico-chimiques ..... - 48 -

Chapitre 2 : CONDITIONS EXPERIMENTALES ET OUTILS ..... *- 51 -*

I) Conditions expérimentales ..... *- 51 -*

I.1) Réactifs ..... **- 51 -**

I.2) Protocole expérimental ..... **- 51 -**

II) Outils expérimentaux ..... *- 52 -*

II.1) Dosage des solutés ..... **- 52 -**

II.1.1) Dosage de l'eau ..... - 52 -

II.1.2) Dosage des cations métalliques ..... - 53 -

II.2) Mesure de la masse volumique ..... **- 54 -**

II.3) Spectroscopie infrarouge ..... - 54 -

II.4) Spectrophotométrie UV-visible ..... - 54 -

II.5) Spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) ..... - 55 -

II.5.1) Principe ..... - 55 -

II.5.2) Identification des espèces ..... - 56 -

II.5.3) Etude MS^2 ..... - 56 -

II.5.4) préparation des échantillons ..... - 56 -

II.6) Diffusion des rayons X aux petits angles ..... - 57 -

III) Simulation par dynamique moléculaire ..... - 58 -

III.1) Principe ..... - 59 -

III.2) Paramètres utilisés ..... - 60 -

III.3) Construction des boites de simulation ..... - 62 -

III.4) Etude des trajectoires simulées ..... - 62 -

Chapitre 3 : EXTRACTION D'EAU ET DE NITRATE D'URANYLE PAR DES EXTRACTANTS A FONCTION AMIDE ..... - 65 -

I) Cas des monoamides : DEHBA et MOEHA ..... - 66 -

I.1) Extraction d'eau ..... - 66 -

I.1.1) composition des solutions expérimentales ..... - 66 -

I.1.2) Caractérisation DXPA ..... - 67 -

I.1.3) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 68 -

I.1.4) Conclusion ..... - 75 -

I.2) Extraction de nitrate d'uranyle ..... - 76 -

I.2.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 76 -

I.2.2) Caractérisation IR ..... - 77 -

I.2.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 79 -

I.2.4) Caractérisation DXPA ..... - 83 -

I.2.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 84 -

I.2.6) Conclusion ..... - 94 -

I.3) Démixtion d'une phase organique de MOEHA après extraction de nitrate d'uranyle .- 95 -

I.3.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 95 -

I.3.2) Caractérisation IR ..... - 96 -

I.3.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 97 -

I.3.4) Caractérisation DXPA ..... - 99 -

I.3.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 100 -

I.3.6) Conclusion ..... - 105 -

II) Extraction par le DMDOHEMA ..... - 105 -

II.1) Extraction d'eau ..... - 106 -

II.1.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 106 -

II.1.2) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 106 -

II.1.3) Caractérisation DXPA ..... - 107 -

II.1.4) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 108 -

II.1.5) Conclusion ..... - 113 -

II.2) Extraction de nitrate d'uranyle ..... - 113 -
II.2.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 113 -
II.2.2) Caractérisation IR ..... - 114 -
II.2.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 116 -
II.2.4) Caractérisation DXPA ..... - 118 -
II.2.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 119 -
II.2.6 Conclusion ..... - 125 -

III) Conclusion du chapitre ..... - 126 -

Chapitre 4 : EXTRACTION D'EAU ET DE NITRATE DE NEODYME PAR DES PHASES ORGANIQUES A BASE DE TODGA ..... - 129 -

I) Caractérisation des phases organiques issues d'un système biphasique ..... - 130 -

I.1) Extraction d'eau ..... - 130 -
I.1.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 130 -
I.1.2) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 131 -
I.1.3) Caractérisation par DXPA ..... - 133 -
I.1.4) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 134 -
I.1.5) Conclusion ..... - 145 -

I.2) Extraction de nitrate de néodyme ..... - 146 -
I.2.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 147 -
I.2.2) Caractérisation IR ..... - 148 -
I.2.3) Caractérisation UV-visible ..... - 150 -
I.2.4) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 151 -
I.2.5) Caractérisation DXPA ..... - 156 -
I.2.6) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 157 -
I.2.7) Conclusion ..... - 170 -

II) Caractérisation des phases organiques issues d'un système triphasique ..... - 171 -

II.1) Composition des solutions expérimentales ..... - 172 -

II.2) Caractérisation IR ..... - 172 -

II.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray ..... - 174 -

II.4) Caractérisation DXPA ..... - 175 -

II.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire ..... - 175 -

II.6) Conclusion ..... - 181 -

III) Conclusion du chapitre ..... - 181 -

CONCLUSION GENERALE ..... - 183 -

REFERENCES ..... - 187 -

ANNEXE 1 : Données bibliographiques sur l'extraction de nitrate d'uranyle par les monoamides.....- 200 -

ANNEXE 2 : Paramètres des simulations de dynamique moléculaire .....- 202 -

ANNEXE 3 : Phases organiques de monoamide après extraction d'eau.....- 205 -

ANNEXE 4 : Phases organiques de monoamide après extraction de nitrate d'uranyle..- 213 -

ANNEXE 5 : Phases organiques de MOEHA après démixtion.....- 220 -

ANNEXE 6 : Phases organiques de DMDOHEMA après extraction d'eau .....- 222 -

ANNEXE 7 : Phases organiques de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle - 224 -

ANNEXE 8 : Phases organiques de TODGA après extraction d'eau.....- 228 -

ANNEXE 9 : Phases organiques de TODGA après extraction de nitrate de néodyme.....- 231 -

ANNEXE 10 : Phases organiques de TODGA après démixtion.....- 237 -

ANNEXE 11 : Coefficients de diffusion.....- 239 -

INTRODUCTION

Actuellement, la production d'électricité française est d'origine nucléaire à environ 75% grâce à l'exploitation de 58 réacteurs sur l'ensemble du territoire. La France et d'autres pays utilisant cette source de production d'énergie ont choisi de retraiter le combustible usé en sortie de centrale nucléaire. En effet, ce combustible est encore composé de 96% de matière valorisable (95% d'uranium et 1% de plutonium). Le reste du combustible, composé d'actinides mineurs (américium et curium) et de produits de fission, est actuellement entreposé sous forme de colis de déchets vitrifiés en attente d'une solution de stockage à long terme. A l'heure actuelle, il n'existe qu'un seul procédé de retraitement du combustible nucléaire à l'échelle industrielle. Il s'agit du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction). Ce procédé mis en place à l'usine de la Hague est basé sur le principe de l'extraction liquide-liquide et utilise comme extractant la molécule de Tri-n-Butyl-Phosphate (TBP) diluée dans un alcane.

Dans le cadre du développement de nouveaux procédés de recyclage du combustible nucléaire usé pour les réacteurs de prochaines générations, de nouvelles contraintes sont prises en compte afin de répondre aux besoins économiques, écologiques et de sureté nécessaire. Pour pouvoir être mis en œuvre dans un procédé, en particulier pour le traitement des combustibles usés, les systèmes extractants sélectionnés doivent répondre à un certain nombre de critères, tels qu'un pouvoir extractant suffisant de l'espèce d'intérêt, une bonne sélectivité par rapport aux autres composés présents dans le milieu, une faible solubilité en phase aqueuse et une forte solubilité dans les diluants organiques. Ils doivent également posséder une bonne stabilité hydrolytique et radiolytique et des propriétés physico-chimiques favorables à la mise en œuvre (viscosité, tension interfaciale, masse volumique …). Les diluants privilégiés pour les applications nucléaires sont les hydrocarbures aliphatiques à cause de leurs propriétés : faible solubilité en phase aqueuse et bonne résistance à la dégradation radiolytique. Les combustibles étant dissous dans des solutions acides concentrées, après contact avec la phase aqueuse, des macroconcentrations de solutés sont extraites en phase organique. Ceci peut induire des changements importants de propriétés physico-chimiques (augmentation de la viscosité, instabilité de phase : démixtion de la phase organique en deux phases distinctes) rédhibitoires pour le bon fonctionnement d'un procédé. Il est important de contrôler ces instabilités et de comprendre leurs origines. Pour pallier ce phénomène, des modificateurs de phase ou des co-extractants peuvent être ajoutés à la phase organique. Les solutions organiques des procédés d'extraction sont des solutions complexes loin de posséder un comportement idéal.

Par conséquent, il est nécessaire de bien comprendre le comportement des phases organiques après extraction de solutés métalliques pour déterminer l'impact d'une modification de la composition de la phase organique sur les propriétés physico-chimiques de ces phases (organisation, viscosité, formation de troisième phase). Depuis les recherches menées au début des années 90 par Osseo-Assare[1], il est admis que les phases organiques d'extraction ne sont pas de simples solutions moléculaires mais des solutions organisées à l'échelle supramoléculaire à cause des propriétés amphiphiles des extractants utilisés. Déterminer la spéciation, c'est-à-dire une description précise de la phase organique (complexes et agrégats), est difficile parce qu'il faut déterminer l'organisation de la solution à la fois à l'échelle moléculaire et à l'échelle supramoléculaire. Des études décrivent la spéciation des phases organiques à l'échelle moléculaire, d'autres s'intéressent à la caractérisation supramoléculaire

de ces solutions mais peu d'études reportent une description simultanée des solutions aux deux échelles. Pour outrepasser cette difficulté, une nouvelle approche combinant études expérimentales et simulations par dynamique moléculaire (DM) est développée au laboratoire[2-4].

L'objectif de cette thèse est d'étudier la spéciation moléculaire et supramoléculaire de solutions d'extraction représentatives de différents procédés en cours de développement. L'intérêt est de comprendre le comportement des phases organiques lorsqu'elles contiennent des concentrations importantes de cations métalliques afin de répondre aux besoins de compréhension nécessaires au développement d'un procédé. L'influence de plusieurs paramètres sur l'organisation de la solution et ses propriétés physico-chimiques (stabilité de la phase, viscosité) sera étudiée en faisant varier la concentration et la structure de la molécule extractante (longueur de chaine, présence de ramification, ajout d'une deuxième fonction chimique…), la concentration et la nature du soluté extrait (nitrate d'uranyle, nitrate de néodyme), ainsi que la présence d'un co-extractant ou d'un modificateur de phase. La structure de phases organiques obtenues après démixtion sera comparée à celle de phases organiques stables.

L'approche mise en œuvre consiste à préparer expérimentalement par extraction liquide-liquide des solutions organiques et à les analyser pour déterminer leur composition précise et caractériser leur propriétés physicochimiques (masse volumique) et structurales (diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA)). Des boites de simulation ayant exactement la même composition que les solutions expérimentales sont ensuite construites, après simulation, les trajectoires de dynamique moléculaire permettent de calculer les masses volumiques et les intensités diffusées aux petits angles théoriques des solutions simulées. Dès lors que les données calculées et les données expérimentales sont en accord, on estime que les simulations sont représentatives des solutions réelles. Ces simulations couplées à des caractérisations expérimentales supplémentaires (spectroscopie infra-rouge – IR – et spectrométrie de masse à ionisation par électrospray – ESI-MS –) permettent de décrire les structures en solution à la fois à l'échelle moléculaire et supramoléculaire. Les différentes étapes de cette méthodologie sont décrites sur la figure 1. Cette approche permet d'obtenir des informations sur l'organisation des solutions d'extraction en s'affranchissant d'hypothèses préalables sur la nature des complexes ou agrégats formés dans la phase organique.

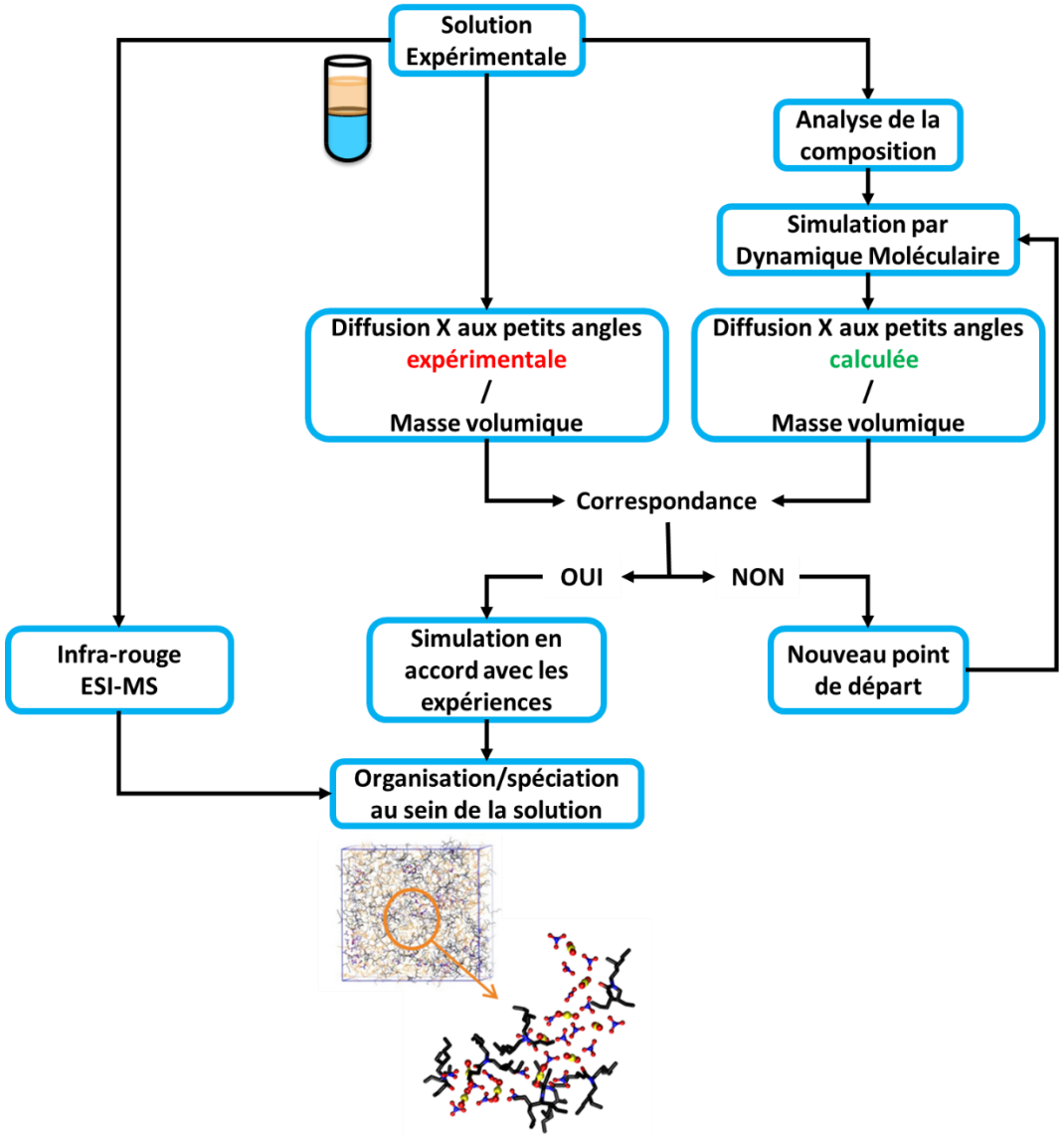


Figure 1 : Schéma de la méthodologie employée au cours de la thèse

Le premier chapitre présente quelques rappels en extraction liquide, le principe de différents procédés en cours de développement et fait un état des connaissances des systèmes extractants étudiés au cours de cette thèse.

Le deuxième chapitre décrit les conditions expérimentales, les outils expérimentaux et théoriques utilisés pour cette étude.

Les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres 3 et 4.

Le chapitre 3 concerne l'étude de l'extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par des extractants à fonction amide. Nous avons sélectionné deux monoamides, le DEHBA (N,N di-2-ethylhexyl-butyramide) et le MOEHA (N,N methyl,octyl-2-ethylhexanamide) qui possèdent des propriétés intéressantes pour l'extraction de l'uranium et du plutonium dans de nouveaux procédés de séparation. Ces molécules présentent des structures, des propriétés extractantes et des propriétés physico-chimiques différentes. Il est donc intéressant d'essayer de faire le lien entre la structure

moléculaire, l'organisation des phases organiques et les propriétés physico-chimiques. Par ailleurs, après extraction de forte concentration de nitrate d'uranyle, une troisième phase peut apparaitre. Nous avons formé volontairement une troisième phase pour essayer de caractériser les deux phases organiques en équilibre avec la phase aqueuse (avec l'extractant MOEHA) et mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la démixtion. Dans ce chapitre nous avons également étudié l'extraction du nitrate d'uranyle par le malonamide DMDOHEMA (N,N'-dimethyl-N,N'-dioctylhexylethoxy-malonamide) afin d'identifier les différences engendrées sur l'organisation de la solution lorsque la molécule extractante possède deux fonctions amides.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'extraction d'eau et de nitrate de néodyme par une molécule extractante de la famille des diglycolamides, le TODGA (N,N,N′,N′-tetraoctyldiglycolamide), seul dans un diluant aliphatique ou en présence d'octanol, utilisé classiquement comme modificateur de phase ou d'un co-extractant malonamide (DMDOHEMA). La comparaison de ces différents systèmes permet de mieux comprendre l'impact de la présence d'un modificateur de phase ou d'un co-extractant sur la structure des solutions organiques et sur l'inhibition de la formation de la troisième phase. Dans la deuxième partie de chapitre, nous avons étudié des phases organiques obtenues après démixtion lors de l'extraction de forte concentration de nitrate de néodyme pour mieux comprendre l'origine de leur formation.

Chapitre 1 : BIBLIOGRAPHIE

Ce premier chapitre est constitué d'un rappel des principes de base de l'extraction liquide-liquide. Après une présentation des procédés en cours de développement pour le traitement et le recyclage des combustibles nucléaires, une étude bibliographique sur les propriétés des différentes molécules extractantes étudiées sera présentée.

I) L'extraction liquide-liquide

I.1) Principe

L'extraction liquide-liquide, aussi nommée extraction par solvant, consiste à transférer un ou plusieurs éléments spécifiques d'une phase liquide vers une autre phase liquide, toutes deux étant non miscibles. Généralement dans le cas de l'extraction de cations métalliques, le transfert se fait de la phase aqueuse vers la phase organique par l'utilisation d'une ou plusieurs molécules extractantes liposolubles[5, 6].

I.2) Grandeurs caractéristiques

La capacité d'un extractant à extraire un cation métallique M est quantifiée par le coefficient de distribution D_M :

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}}$$

$[M]_{org}$ correspond à la concentration de l'élément M sous toutes ses formes en phase organique à l'équilibre.
$[M]_{aq}$ correspond à la concentration de l'élément M sous toutes ses formes en phase aqueuse à l'équilibre.

Lorsque plusieurs éléments sont présents, on peut déterminer la capacité de l'extractant à extraire sélectivement l'élément d'intérêt M par rapport à un élément M' par le calcul du facteur de séparation $FS_{M/M'}$ qui est égal au rapport des coefficients de distribution :

$$FS_{M/M'} = \frac{D_M}{D_{M'}}$$

I.3) Mécanismes d'extraction

Les mécanismes d'extraction peuvent être classés en deux catégories : l'extraction non compensée et l'extraction par échange d'ions[6].

I.3.1) Extraction non compensée

En hydrométallurgie, l'extraction non compensée qui est le plus souvent rencontrée est l'extraction par solvatation dont l'équilibre général est :

$$[M^{x+}]_{aq} + x[A^-]_{aq} + y[L]_{org} \leftrightarrow [MA_xL_y]_{org}$$

M^{x+} est le cation métallique à extraire
A^- est le contre-ion
L est la molécule extractante

I.3.2) Extraction par échange d'ions

L'extraction par échange d'ions est divisée en deux catégories : l'extraction par échange de cations et l'extraction par échange d'anions. L'équilibre d'extraction par échange de cations le plus simple est le suivant :

$$[M^{x+}]_{aq} + x[HL]_{org} \leftrightarrow [ML_x]_{org} + x[H^+]_{aq}$$

M^{x+} est le cation à extraire
HL est un extractant acide

L'extraction par échange d'anions peut être décrite par l'équilibre suivant :

$$[MX_b^{p-}]_{aq} + p[A^+X^-]_{org} \leftrightarrow [(MX_b^{p-})(A^+)_p]_{org} + p[X^-]_{aq}$$

$(MX_b)^{p-}$ est un complexe métallique anionique

A^+X^- est l'extractant, en général un sel de base organique ou un sel d'ammonium quaternaire

I.4) Troisième phase

Pour extraire des solutés (acides inorganiques ou sels métalliques) en macroconcentration, le solvant doit posséder une bonne aptitude à la solvatation des composés formés. Si la solvatation de ces composés est insuffisante, la phase organique en équilibre avec la phase aqueuse se sépare en deux phases distinctes, une phase « lourde » et une phase « légère » : c'est le phénomène de troisième phase (figure 2).

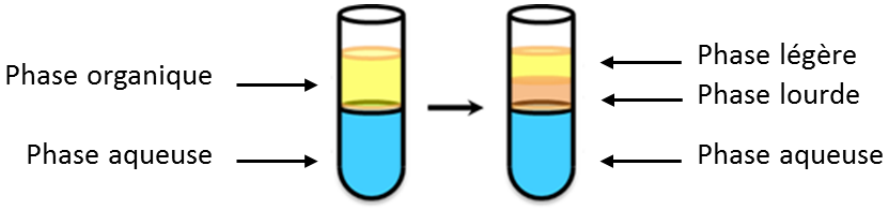


Figure 2 : Schéma de la formation d'une troisième phase

La phase lourde est généralement riche en extractant et soluté tandis que la phase légère est riche en diluant, l'extractant et le soluté étant présent en plus faible concentration. Lors de la mise en œuvre d'un procédé industriel, l'occurrence d'un tel phénomène correspond à un dysfonctionnement majeur car les appareils sont conçus pour des systèmes biphasiques. De plus, les phases lourdes sont généralement très visqueuses, des gels ou des solides peuvent apparaitre et provoquer des problèmes d'écoulements ou d'encrassement. De plus, dans un procédé hydrométallurgique industriel appliqué au traitement du combustible usé, une concentration élevée de plutonium dans une phase présente un risque de criticité.

Pour définir l'apparition de troisième phase, on détermine une grandeur, appelée « Limit Organic Concentration » (LOC), correspondant à la concentration maximale de soluté qui peut être extraite avant l'apparition d'une troisième phase. Cette concentration dépend du soluté, de l'extractant (nature et concentration) et des conditions du milieu (acidité, diluant) et peut être représentée sous différentes formes. La figure 3 représente les domaines de stabilité des phases organiques en fonction des concentrations de soluté en phase aqueuse ou organique à l'équilibre.

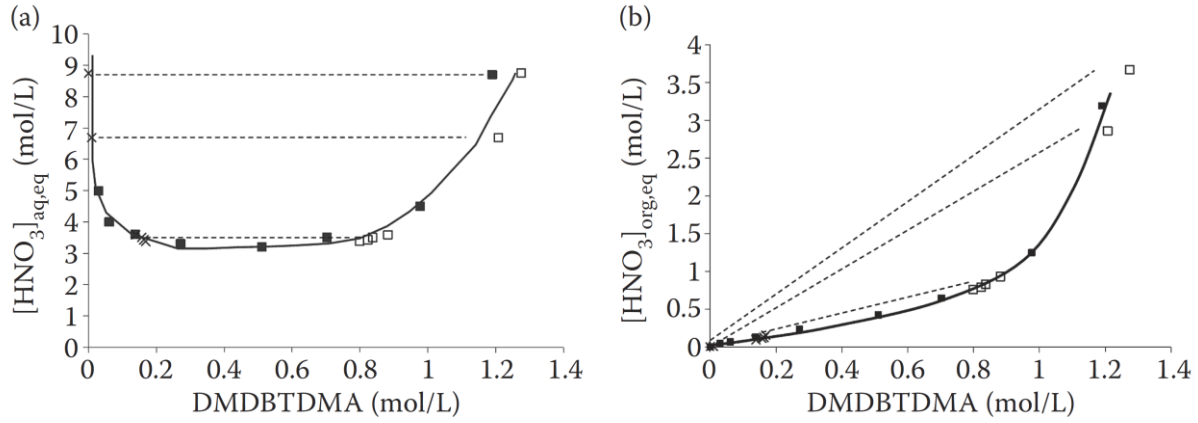


Figure 3 : Deux types de représentation d'un diagramme de phase binaire du système DMDBTDMA dans le dodécane et contacté avec une phase aqueuse d'acide nitrique à 25°C. (a) Concentration d'acide dans la phase aqueuse à l'équilibre en fonction de la concentration d'extractant en phase organique. (b) Concentration d'acide dans la phase organique à l'équilibre en fonction de la concentration d'extraction en phase organique (représentation de la LOC). Le domaine situé au-dessus de la ligne en trait plein correspond au domaine d'instabilité de la phase organique (système triphasique)[7, 8]

II) <u>Procédés en développement</u>

Dans le cadre du développement de nouveaux procédés de recyclage du combustible nucléaire usé pour les réacteurs de prochaines générations, plusieurs objectifs sont visés tels que la séparation U/Pu sans étape d'oxydo-réduction, la séparation des actinides mineurs ou bien le multi-recyclage du MOX. Les procédés en cours d'étude peuvent se classer en deux catégories. Les procédés de recyclage hétérogène dans lesquelles les différents éléments (U(VI), Pu(IV), An(III) et Ln(III) sont séparés aux cours de différentes étapes[9] et les procédés de recyclage homogène où les éléments d'intérêts (Np, Pu, Am, Cm) sont extraits de manière groupée. De nombreux procédés sont en cours de développement à travers le monde (figure 4), chacun possédant ses propres spécificités (extractant(s) employé(s), solvant, acidité, etc …).

Au cours de cette thèse, nous nous intéressons à l'étude de molécules extractantes envisagées dans des procédés hydrométallurgiques européens et plus spécialement aux molécules possédant une ou des fonctions amides (monoamide, malonamide et diglycolamide). Les procédés concernés sont les procédés GANEX, DIAMEX, SANEX et I-SANEX. Les principes de ces procédés et les molécules utilisées sont détaillés dans les paragraphes suivants.

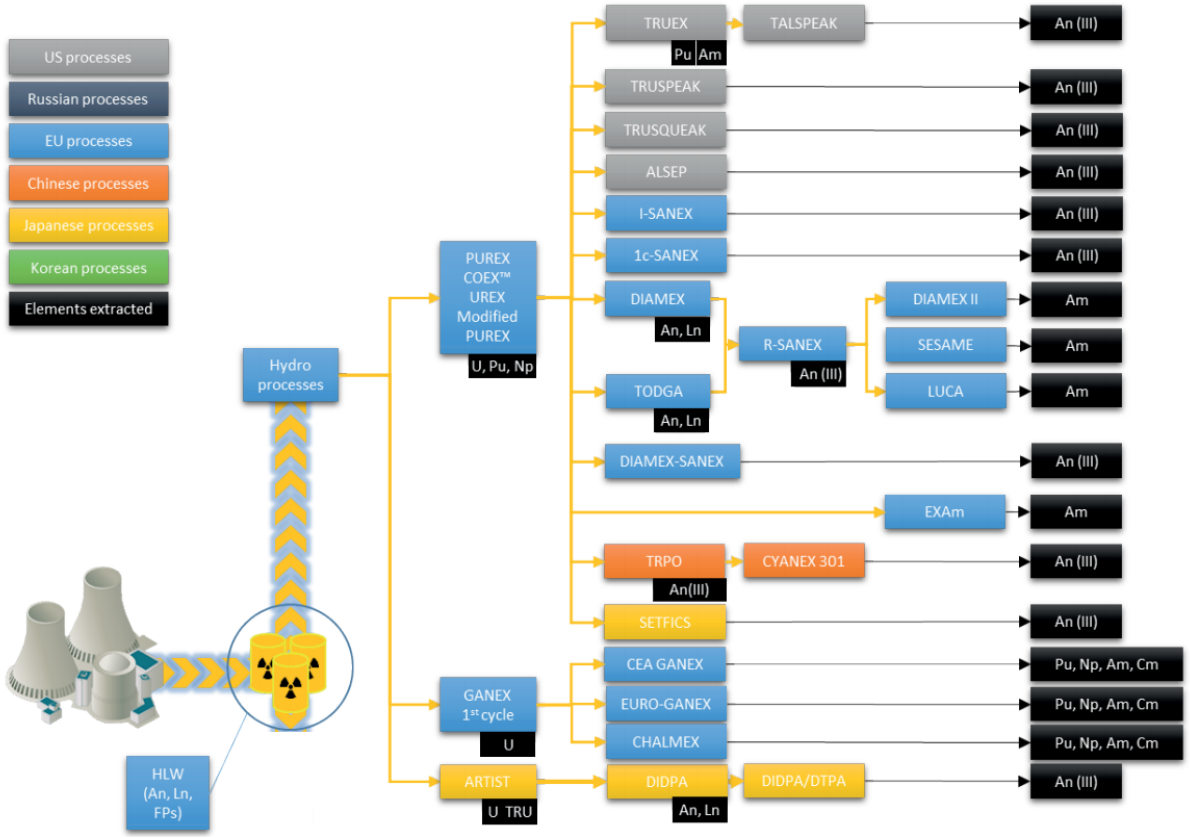


Figure 4 : Vue d'ensemble des différents procédés en développement au niveau mondial[9]. Les procédés européens sont en bleu clair. Pour chaque étape, les éléments extraits sont indiqués en noir.

II.1) Procédé GANEX (Grouped ActiNide EXtraction)

Le procédé GANEX[10, 11] (figure 5) est un procédé de recyclage homogène du combustible nucléaire usé. Il est constitué de deux étapes principales : tout d'abord une étape d'extraction sélective de l'uranium afin de diminuer la charge du solvant et ensuite une extraction groupée des éléments transuraniens (Np, Pu, Am, Cm).

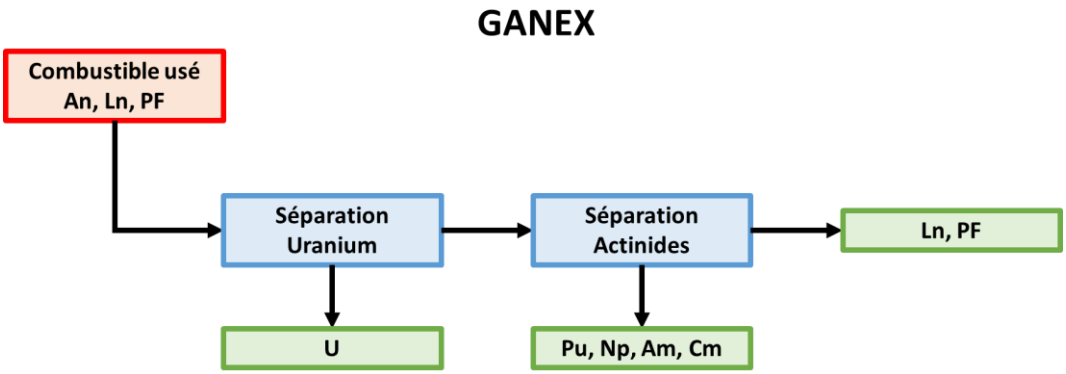


Figure 5 : Schéma de principe du procédé GANEX

La première étape du procédé consiste à extraire sélectivement l'uranium par rapport aux autres éléments. Les monoamides, famille de molécules dont l'intérêt comme extractant avait déjà été montré dans les années 60[12], sont particulièrement étudiés pour cette étape. La faisabilité de la première étape a été montrée en utilisant le monoamide DEHiBA (N,N-di-2-ethylhexylisobutyramide) dilué à 1 mol/L dans le TPH[11].

Pour la deuxième étape dont l'objectif est d'extraire les éléments transuraniens, deux options sont considérées[9] :

- le procédé « CEA-GANEX » (développé par le CEA), qui utilise un mélange de DMDOHEMA (N,N'-dimethyl-N,N'-dioctylhexylethoxy-malonamide) 0,6 mol/L et de HDEHP (acide di(2-ethylhexyl)phosphorique) 0,3 mol/L dilués dans le TPH pour co-extraire les actinides et les lanthanides. Des agents réducteurs et complexants sont utilisés pour désextraire sélectivement les actinides des lanthanides[10, 13].
- le procédé « EURO-GANEX »[14-16], développé dans le cadre d'un projet européen, est basé sur l'utilisation du ligand diglycolamide TODGA[17] (N,N,N′,N′-tetraoctyldiglycolamide) et du ligand malonamide DMDOHEMA[16]. La phase organique d'extraction est composée de TODGA 0,2 mol/L et de DMDOHEMA 0,5 mol/L dilués dans un kérosène (Exxsol D80). La séparation actinide/lanthanide a lieu par désextraction sélective.

II.2) Procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction)

Le procédé DIAMEX[9, 18, 19] permet la co-extraction des actinides et lanthanides au degré d'oxydation III à partir d'un raffinat issu d'un procédé PUREX (forte acidité, environ 4 mol/L de HNO_3). Le solvant de référence pour ce procédé est composé de DMDOHEMA dilué à 0,65 mol/L dans le TPH. Après extraction et lavage de la phase organique par contact avec des phases aqueuses contenant des agents complexants afin d'enlever les produits de

fission, les actinides et les lanthanides sont désextraits par contact avec une phase aqueuse de faible acidité (figure 6).

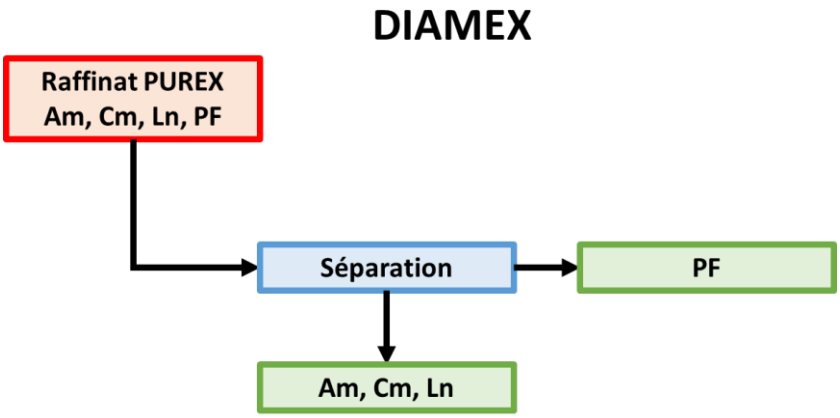


Figure 6 : Schéma de principe du procédé DIAMEX

II.3) Procédé SANEX (Selective ActiNide EXtraction)

Le procédé SANEX[9, 20] (figure 7) se situe dans la continuité du procédé DIAMEX, son objectif est de séparer les actinides mineurs des lanthanides à partir d'un raffinat de procédé DIAMEX. Dans une des options, la phase organique d'extraction est composée de TODGA 0,005 mol/L et de $CyMe_4$-BTBP (6,6′-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzol[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2] bipyridine 0,015 mol/L dans l'octanol. Les Ln(III) sont séparés des An(III) par un lavage avec une solution de HNO_3 0,7 mol/L puis les An(III) sont désextraits par une solution d'acide glycolique 0,5 mol/L à pH = 4.

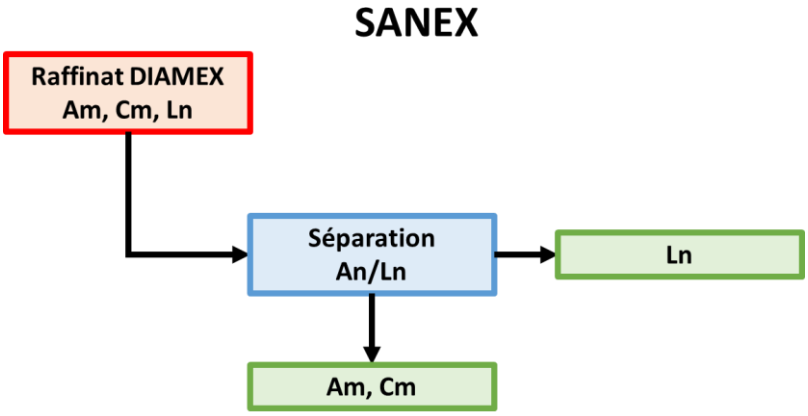


Figure 7 : Schéma de principe du procédé SANEX

II.4) Procédé I-SANEX (Innovative-Selective ActiNide Extraction)

Ce procédé[9, 21-23] a pour objectif l'extraction sélective de l'américium et du curium directement à partir d'un raffinat PUREX sans passer par l'étape DIAMEX (figure 8). La phase organique est composée de TODGA 0,2 mol/L dilué dans le TPH contenant 5%$_{vol}$ de 1-octanol. Les actinides mineurs sont récupérés par contact avec une solution aqueuse contenant du SO_3-

Ph-BTP 0,018 mol/L dans HNO_3 0,3 mol/L. Enfin les lanthanides restants en phase organique sont extraits par une solution aqueuse d'acide citrique 0,5 mol/L à pH = 3.

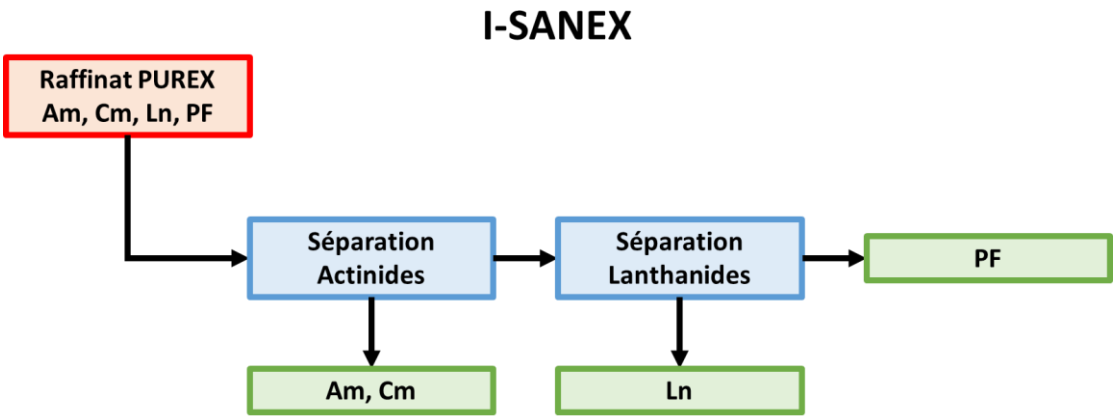


Figure 8 : Schéma de principe du procédé I-SANEX

III) Systèmes étudiés

Dans ce chapitre, les propriétés des systèmes extractants étudiés sont rassemblées et notamment les caractérisations des complexes à l'échelle moléculaire et supramoléculaire. On s'intéressera à l'influence de la concentration d'extractant et de soluté. L'influence de l'acidité n'est pas recensée car ce paramètre n'a pas été étudié au cours de cette thèse.

III.1) Les monoamides

La famille des monoamides (figure 9) est envisagée pour l'extraction sélective de l'uranium dans la première étape d'un procédé de type GANEX mais également pour l'extraction et la séparation de l'uranium et du plutonium en vue du développement de nouveaux procédés sans avoir recours à des réactions d'oxydo-réduction pour la désextraction du plutonium comme c'est le cas dans le procédé PUREX.

Ces molécules sont des bases de Lewis grâce à l'oxygène du carbonyle enrichi en électrons par effet mésomère (délocalisation du doublet libre de l'azote). Elles ont donc une affinité pour les acides de Lewis tels que les cations actinides. De plus, les groupements alkyles portés par ces molécules ont généralement un effet inductif donneur participant à la délocalisation des électrons sur l'oxygène.

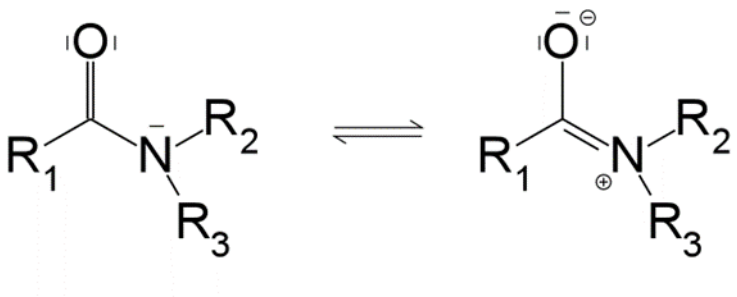


Figure 9 : Formule générale d'un monoamide (R_1, R_2, et R_3 sont des groupements alkyles) et formes mésomères

Ces molécules, composées uniquement de C, H, O et N, sont également facilement synthétisables et complétement incinérables au contraire du TBP où des résidus solides sont observés. Il a également été montré que les produits de dégradation de ces molécules sous radiolyse n'interfèrent pas avec l'extraction des cations métalliques[24-30]. L'intérêt présenté par de nombreux chercheurs pour ces molécules durant les 30 dernières années provient également de la possibilité de modifier de façon conséquente leurs propriétés (coefficients de distribution, sélectivité, formation de troisième phase, viscosité etc…) en modifiant les groupements liés au carbonyle ou à l'azote[27, 31-39].

les monoamides tertiaires étudiés dans les procédés d'extraction liquide-liquide ne peuvent former de liaison hydrogène entre eux contrairement aux amides secondaires[40]. Cependant il a été montré qu'une association des amides tertiaires sous forme de dimère est possible par interaction dipôle-dipôle[41] (figure 10). Cette structure est stabilisée par une délocalisation des électrons le long d'un « cycle » à six atomes. Cette étude rejoint le résultat de Berthon[42] qui a déterminé le nombre d'agrégation moyen par RMN du DEHBA (N,N-diéthyl-2hexylbutyramide) dans le benzène égal à 2,18.

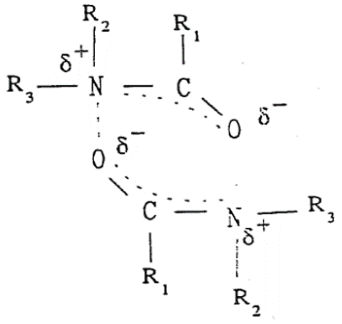


Figure 10 : Représentation de l'interaction dipôle-dipôle entre deux monoamides[41]

Dans le cadre du développement du procédé GANEX, la faisabilité de la première étape a été démontrée en utilisant le DEHiBA[11] qui possède des propriétés extractantes sélectives de l'uranium.

III.1.1) Extraction de solutés

III.1.1.a) Extraction d'eau

Les études menées par Siddal[12] sur 21 monoamides dans le toluène ont montré que la quantité d'eau extraite en phase organique diminue lorsque la longueur des chaines R_2 et R_3 sur l'azote augmente. Il explique que l'allongement des chaines entraine un encombrement stérique qui défavorise les interactions entre la fonction C=O et les molécules d'eau.

Les monoamides en solution dans les alcanes ne solubilisent que peu d'eau en phase organique car ils possèdent en général d'assez longues chaines carbonées, l'extraction diminue d'autant plus que la lipophilie du monoamide augmente. La quantité d'eau extraite dépend également de la concentration de monoamide. Dans le cas du DEHiBA[43] et du DEHDMBA[43] (N,N-di-2-ethylhexyldimethylbutyramide), pour des concentrations de 2 mol/L dans l'heptane, les quantités d'eau extraites sont respectivement d'environ 0,18 et 0,13 mol/L, soit un rapport $[eau]_{org}/[monoamide]_{org}$ inférieur à 0,1 (figure 11). En comparaison, une solution de TBP 2 mol/L dans l'heptane extrait une concentration d'eau supérieure à 1 mol/L[4, 44].

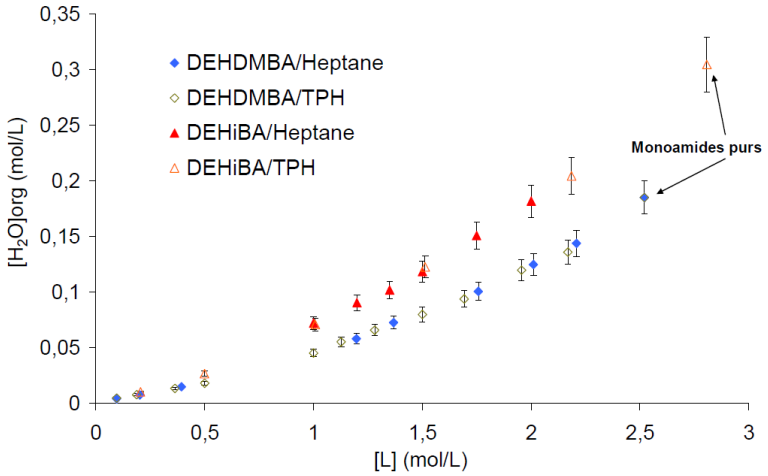


Figure 11 : Isothermes d'extraction d'eau par le DEHiBA et le DEHDMBA à différentes concentrations dans le n-heptane et le TPH à 25°C après contact avec de l'eau[43].

Dans sa thèse, G. Ferru[43] montre après étude par osmométrie à pression de vapeur saturante (VPO) que les meilleurs ajustements de données sont obtenus en considérant la formation de dimères et trimères pour le DEHBA et de dimères et tétramères pour le DEHDMBA (figure *12*). Pour des concentrations de monoamide inférieures à 0,5 mol/L, les monomères sont majoritaires en solutions. Au-delà de cette concentration, il y a formation d'espèces agrégées en solution. L'eau extraite en phase organique n'est pas sous forme de complexe de stœchiométrie définie mais solubilisée par les monoamides en solution. L'extraction d'eau est liée à l'organisation du système. En effet, les espèces agrégées (dimères à tétramères) solubilisent 6 à 8 fois plus d'eau que les monomères. Ce phénomène a été quantifié par le calcul des paramètres de solubilisation pour chaque espèce à partir du modèle de « Sergievskii-Dannus »[45] (tableau 1). On remarque que les paramètres de solubilisation du DEHiBA sont légèrement plus élevés que ceux du DEHDMBA.

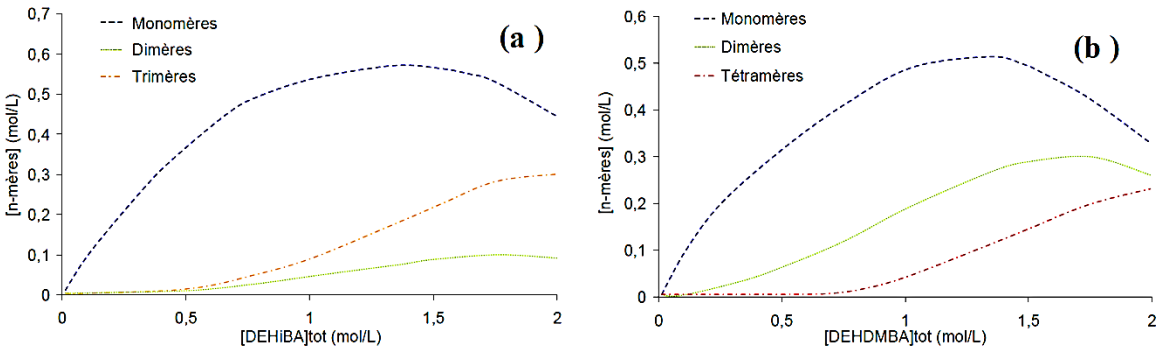


Figure 12 : Diagramme de spéciation des espèces monomères (bleu), dimères (vert) et trimères (orange) ou tétramères (rouge) dans les phase organiques de DEHiBA (a) et DEHDMBA (b) dans le n-heptane après contact avec une phase aqueuse pure à 25°C[43].

	$s^{\oplus}_{monomère}$	$s^{\oplus}_{dimère}$	$s^{\oplus}_{trimère}$	$s^{\oplus}_{tétramère}$
DEHiBA	0,060	0,051	0,383	-
DEHDMBA	0,044	0,057	-	0,354

Tableau 1 : Paramètres de solubilisation optimisés pour chaque espèce formée par les monoamides dans l'heptane après extraction d'eau[43].

Des simulations par dynamique moléculaire de solutions de DEHiBA 1 et 2 mol/L dans l'heptane ont été menées pour tenter de mieux comprendre les espèces formées. Les résultats montrent que les monomères sont majoritaires (environ 90%) même pour une concentration de 2 mol/L. Les résultats obtenus par dynamique moléculaire sont différents de ceux provenant des données VPO (où seulement 25% de monomère était observé pour la même concentration mais les simulations ont été validées par la similitude entre les intensités diffusées aux petits angles expérimentales et théoriques (calculées à partir des simulations). On observe 3 types d'espèces en solution (figure 13) : des dimères en interaction dipôle-dipôle, des dimères hydratés et plus rarement des amas de monoamides entourant plusieurs molécules d'eau[43].

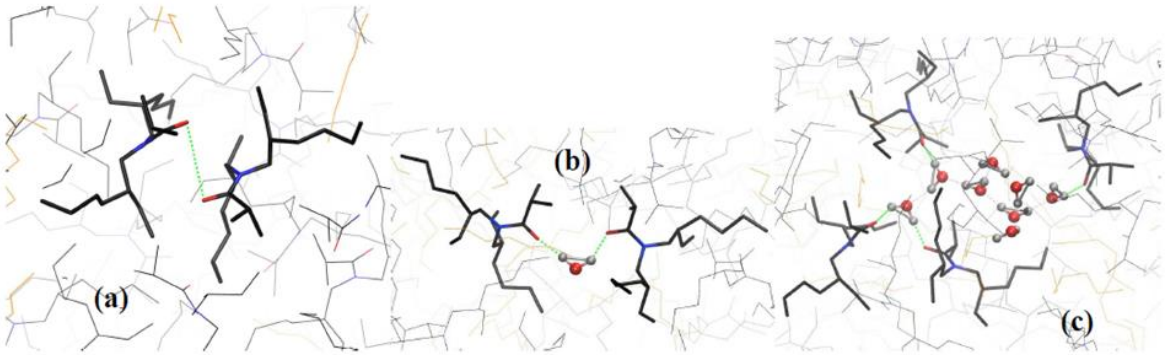


Figure 13 : Images des espèces observées par simulation de dynamique moléculaire dans le cas de l'extraction d'eau par le DEHiBA dans l'heptane. (a) : dimère, (b) : dimère hydraté et (c) : amas de monoamides[43]

Ce sont ces amas plus grands qui pourraient correspondre aux trimères et tétramères mis en évidence par les études expérimentales. Les observations faites à partir des solutions simulées sont cohérentes avec le modèle d'eau de « solubilisation » de Sergievskii-Dannus[45] où les molécules d'eau sont en interaction faible avec le milieu (solubilisées par liaison hydrogène au sein des amas).

En conclusion, les monoamides en solution dans un alcane contacté à l'eau extraient peu d'eau en phase organique. Il est probable que ce soit la conséquence de la faible propension des monoamides à former des espèces agrégées. En effet les diamides[7, 46-48] qui forment en solution des espèces beaucoup plus agrégées, extraient 5 à 10 fois plus d'eau que les monoamides. Ces agrégats plus volumineux (de type micelle inverse) sont plus favorables au transfert d'eau en phase organique. C'est également le cas dans des solutions de TBP dilué dans un alcane où la formation d'agrégats contenant 4 à 5 molécules de TBP (pouvant être assimilés à des micelles inverses) extraient des quantités d'eau importantes[4, 44].

III.1.1.b) Extraction de nitrate d'uranyle

Les monoamides sont des extractants solvatants, l'équilibre d'extraction du nitrate d'uranyle par un monoamide est décrit par l'équation 1 où L est le monoamide[31-36, 38, 39] :

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + 2[NO_3^-]_{aq} + x[L]_{org} \leftrightarrow [UO_2(NO_3)_2L_x]_{org} \quad (1)$$

La plupart des études mises en œuvre pour caractériser les complexes sont basées sur la méthode des pentes qui consiste à étudier la variation du coefficient de distribution en fonction de la concentration de ligand libre en échelle logarithmique. La pente x de la droite $\log(D_U)$ vs. $\log([L]_{org})$ permet de déterminer le nombre de molécule de ligand par uranyle. La valeur de x est égale ou légèrement supérieure à 2 lorsque la concentration d'uranium est faible[31, 33-35, 49, 50]. La méthode de la saturation est également employée pour déterminer la stœchiométrie des complexes. Elle consiste à saturer la phase organique avec le soluté jusqu'à que la totalité du ligand soit complexé. A la saturation, le rapport des concentrations du métal extrait sur la concentration de ligand en phase organique donne une indication de la stœchiométrie du complexe. Toutefois ces deux méthodes ne permettent que de mettre en évidence une stœchiométrie moyenne dans des cas extrêmes (solutions très diluées ou très concentrées).

Pour modéliser les isothermes d'extraction, certains auteurs ont considéré d'autres complexes tel que $[UO_2(NO_3)_2L_3]$ ou $[(UO_2(NO_3)_2)_2L_3]$[45, 51]. Néanmoins la plupart des auteurs ne considère que le complexe 1:2 $[UO_2(NO_3)_2L_2]$. A partir de l'équation 1, ils ont déterminé une constante d'extraction apparente K'_U dont l'équation (2) est :

$$K'_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2L_x]_{org}}{[UO_2^{2+}]_{aq}\,[NO_3^-]_{aq}^2\,[L]_{org}} \qquad (2)$$

La constante d'extraction K'_U est fortement dépendante de la structure (différents groupements R_1, R_2 et R_3) du monoamide. Les constantes déterminées par différents auteurs par la méthode des pentes sont rassemblées dans les tableaux de l'annexe 1[43].

On observe que l'allongement des groupements liés à l'atome d'azote entraine une augmentation des constantes d'extraction de l'uranium tandis que des groupements ramifiés engendrent une diminution des constantes, certainement à cause d'effets stériques.

L'allongement du groupement R_1 lorsque les groupements portés par l'azote (R_2 et R_3) sont linéaires, entraine une augmentation de la constante d'extraction. Dans le cas où R_2 et R_3 sont ramifiés, l'allongement du groupement sur le carbonyle induit la diminution de la constante d'extraction apparente.

L'effet d'une ramification des groupements alkyles portés par le groupement carbonyle est nettement plus important que celui de la ramification des groupements portés par l'atome d'azote. En effet un groupement ramifié sur le carbonyle (site de complexation) va entrainer une gêne stérique plus importante d'où la diminution de la constante apparente d'extraction.

Ces études sont souvent réalisées à très faible concentration de cation et ne prennent en considération qu'une seule espèce formée. Dans l'objectif de développer un procédé de séparation basé sur les monoamides, il est nécessaire de connaitre les espèces présentes en phase organique concentrée. Or à concentration plus élevée de cation, les espèces formées sont plus complexes et ne peuvent pas être décrites par une seule expérience d'extraction.

La caractérisation des solutions organiques en faisant varier la concentration d'uranium a été réalisée par différentes techniques spectroscopiques. Les caractérisations par spectroscopie IR indiquent que les monoamides sont liés à l'uranyle par les carbonyles et que plusieurs modes de coordination pour les nitrates pourraient être envisagés (monodentés, bidentés et pontants). L'augmentation de la concentration de nitrate d'uranyle en phase organique entraine la diminution de la bande correspondant au C=O libre au profit de l'augmentation de la bande correspondant au C=O lié (figure 14). L'attribution des différentes bandes de vibration est détaillée dans le tableau 2.

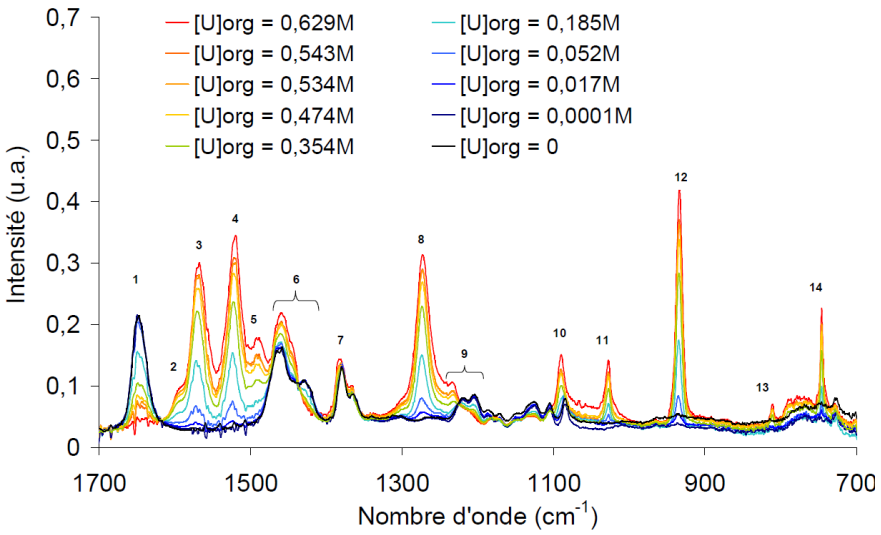


Figure 14 : Spectres IR de phases organiques de DEHiBA 1,5 mol/L dans le TPH après extraction de nitrate d'uranyle[43]

n° bande	Fréquence (cm-1)	Attribution
1	1645	Vibration de valence du carbonyle (C=O) libre
2	1588	non attribuée
3	1565	Vibration de valence du carbonyle (C=O) lié
4	1518	ν_1 - Vibration de valence symétrique des nitrates (N=O)
5	1487	Vibrations des CH_2, CH_3 et CN
6	1453-1423	Vibrations des CH_2, CH_3 et CN
7	1379	δ_s - Vibration de déformation angulaire symétrique de CH3 isopropyle
8	1271	ν_4 - Vibration de valence antisymétrique des nitrates (N-O)
9	1230-1200	Vibrations des CH_2, CH_3 et CN
10	1088	non attribuée
11	1027	ν_2 - Vibration de valence symétrique des nitrates (N-O)
12	933	Vibration de valence antisymétrique de l'uranyle UO_2
13	810	ν_6 - Vibration de déformation hors plan des nitrates (N-O)
14	745	ν_3 - Vibration de déformation plane des nitrates

Tableau 2 : Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres IR des phases organiques de DEHiBA après extraction de nitrate d'uranyle[43]

Des calculs de chimie quantique simulant plusieurs structures avec les différents modes de coordination des nitrates ont été réalisés pour obtenir des informations sur le mode de coordination des nitrates. Ces calculs étayent l'hypothèse que des nitrates bidentés et pontants existent en solution (figure 15 et tableau 3)[43]. Si l'on regarde les écarts entre la bande de vibration du C=O et les différentes bandes des nitrates, on remarque que la structure « c » de la figure 15 est la plus représentative des données expérimentales. Cependant, les nitrates sont vraisemblablement présents sous plusieurs modes de coordination, monodentés, bidentés et pontants. La présence de nitrates pontants suggère l'existence de complexes polymétalliques

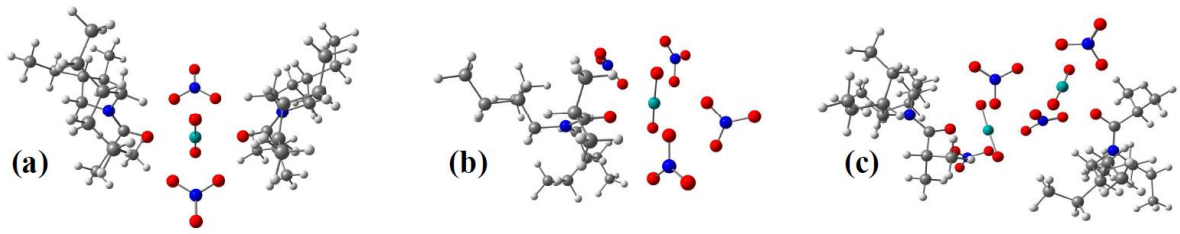


Figure 15 : Structures optimisées des différentes espèces envisagées pour le calcul des spectres IR. (a) $L_2UO_2(NO_3)_2$ avec deux nitrates bidentés ; (b) $LUO_2(NO_3)_4^{2-}$ avec quatre nitrates monodentés ; (c) $L_2(UO_2)_2(NO_3)_4$ avec deux nitrates bidentés et deux nitrates pontants, L = DEHiBA[43].

		Ecart par rapport à la fréquence de vibration du C=O				
Structure	NO_3	$\Delta\nu_1$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_4$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_2$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_6$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_3$ (cm^{-1})
Solution réelle	-	**49**	**296**	**540**	**757**	**822**
a	bidentés	**51**	260	503	**754**	**810**
b	monodentés	104	274	**534**	**767**	844
c	bidentés	21	**291**	521	**767**	**824**
	pontants	**47**	**292**	**525**	**766**	843

Tableau 3 : Ecarts entre la fréquence de vibration de la fonction carbonyle et de chaque fréquence de vibration des nitrates pour un spectre IR expérimental et pour les structures simulées a, b et c[43].

L'étude par spectroscopie UV-visible de solutions organiques de monoamide après extraction de nitrate d'uranyle montre qu'il y a peu d'influence du rapport $[UO_2]_{org}/[L]_{org}$ sur l'allure des spectres. Il y a peu de modification de la position des bandes d'absorption lorsque la concentration de nitrate d'uranyle augmente en solution (figure 16), indiquant qu'il n'y a pas de modification de la sphère de coordination de l'uranyle.

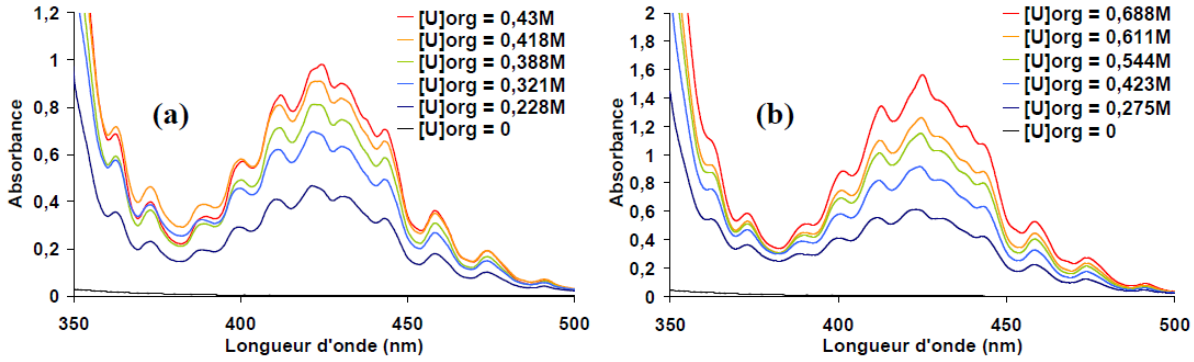


Figure 16 : Spectres UV-visible de phases organiques de DEHiBA 1 mol/L (a) et 1,5 mol/L (b) dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle. Phase aqueuse initiale : $UO_2(NO_3)$ 0,3 mol/L + $LiNO_3$ 3 mol/L + HNO_3 10^{-2} mol/L (pH = 2)[43]

La caractérisation des phases organiques par ESI-MS montre l'existence probable de plusieurs complexes en solution[43] (figure 17). Les mêmes espèces sont observées pour DEHiBA et DEHDMBA.

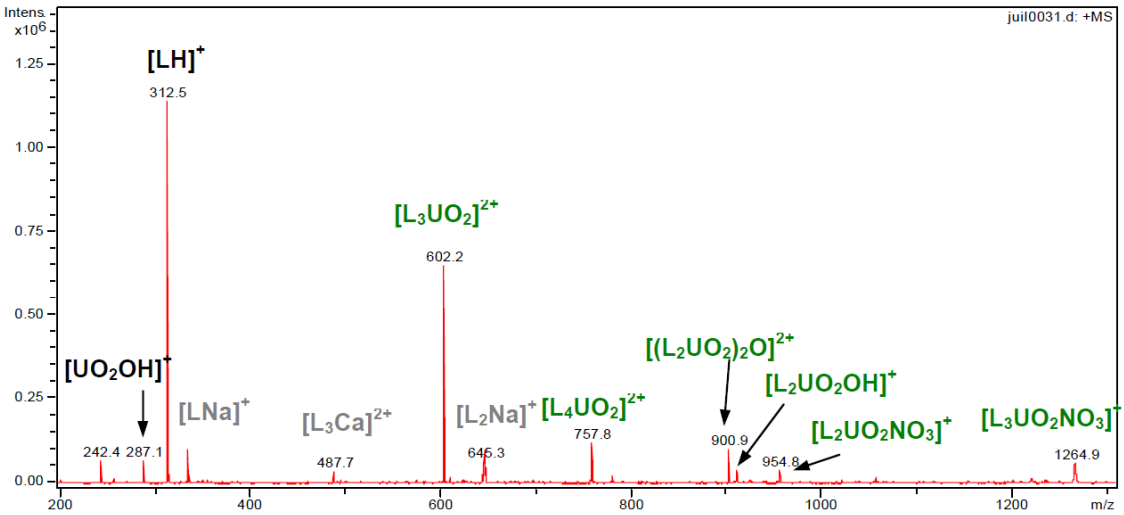
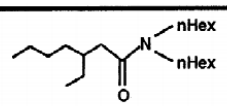


Figure 17 : Spectre ESI-MS d'une phase organique de DEHiBA 1,5 mol/L dans le TPH après extraction de 0,6 mol/L de nitrate d'uranyle. Paramètres ESI-MS : Ionisation positive, Tension capillaire 4000V, Tension skim1 30V, TD 90, Dilution 10^4 dans CH_3CN/H_2O (50:50 % vol)[43].

Les ions observés par ESI-MS sont des ions du type $[L_xUO_2]^{2+}$ (x = 3 ou 4), $[L_xUO_2NO_3]^+$ (x = 2 ou 3), $[(L_2UO_2)_2O]^{2+}$ et $[L_2(UO_2)_2(NO_3)_3]^+$. Les ions $[L_xUO_2]^{2+}$ et $[L_xUO_2NO_3]^+$ observés sont cohérents avec la présence de complexes $L_xUO_2(NO_3)_2$ en solution. Par contre, les ions de type $[(L_2UO_2)_2O]^{2+}$ et $[L_2(UO_2)_2(NO_3)_3]^+$ sont compatibles avec la présence d'espèces polymétalliques en solution.

Des complexes nitrate d'uranyle-monoamide ont également été étudiés par EXAFS avec le monoamide DH3EHA (N,N-dihexyl-3-ethylhexanamide)[52] et ont permis de déterminer les distances entre l'uranium et les atomes situés dans sa première sphère (tableau 4). L'ajustement des données EXAFS est cohérent avec l'existence d'un complexe $[UO_2(NO_3)_2(DH3EHA)_2]$ dans lequel l'uranyle possède un nombre de coordination de 6 dans son plan équatorial : 2 oxygènes de carbonyle des fonctions amides se situent à une distance de 2,39 Å et 4 oxygènes de nitrates bidentés se situent à une distance de 2,50 Å.

Distance \ Complex	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$			 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\underline{DH3EHA}$		
	r / Å	N	σ^2	r / Å	N	σ^2
U-Oax ($U\underline{O}_2$)	1.75	2	0.004	1.75	2	0.003
U-Oeq$_1$ ($\underline{O}H_2$[1], $\underline{O}$=C[2])	2.40[1]	2[1]	0.01[1]	2.39[2]	2[2]	0.01[2]
U-Oeq$_2$ ($\underline{O}_2NO$)	2.51	4	0.008	2.50	4	0.008
U--C ($\underline{C}$=O)				3.60	2	0.008
U--N($O_2\underline{N}O$)	2.95	2	0.005	2.95	2	0.005

r: Bond distance, N: Coordination number, σ: Debye-Waller Factor
1) Oxygen atoms of water
2) Oxygen atoms of carbonyl group

Tableau 4 : Paramètres structuraux EXAFS pour le complexe uranium-DH3EHA dans le dodécane[52]

Dans l'objectif d'obtenir une meilleure description des espèces, des simulations par dynamique moléculaire ont été menées pour les phases organiques de DEHiBA et DEHDMBA dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle. Les résultats obtenus pour le DEHiBA sont présentés sur la figure 18 où l'on observe l'organisation des nitrates d'uranyle dans ces solutions simulées.

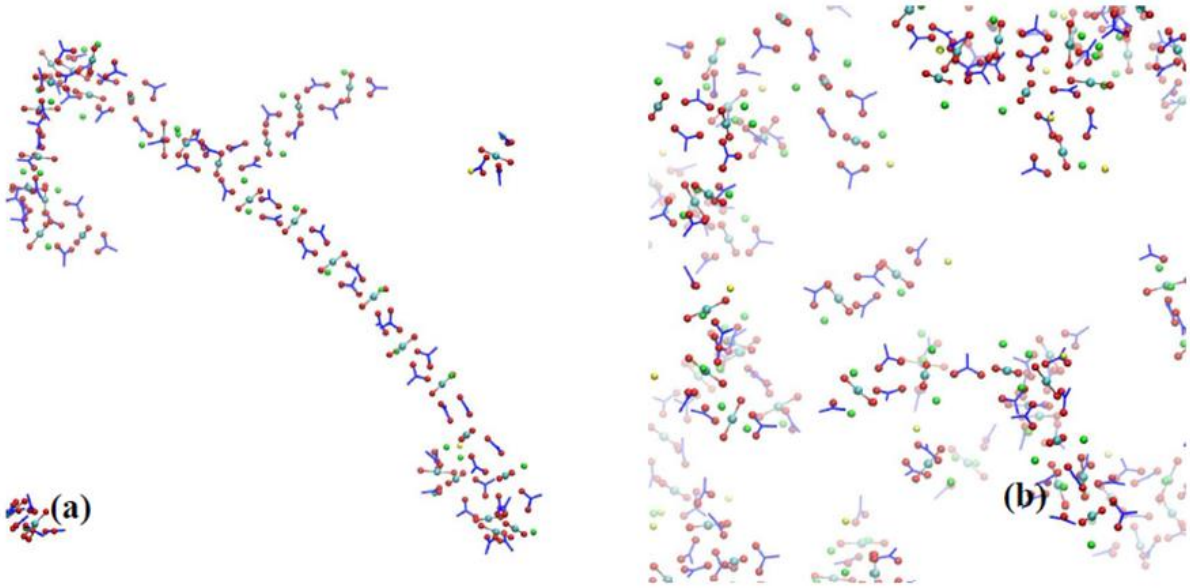


Figure 18 : Zoom sur les structures observées par dynamique moléculaire pour une solution simulée de DEHiBA 0,5 mol/L – U 0,216 mol/L (a) dans l'heptane et DEHiBA 1,5 mol/L – U 0,688 mol/L (b) dans l'heptane. Seuls les nitrates, uranyles et atomes d'oxygène des fonctions carbonyles de DEHiBA proches des uranyles sont affichés[43]

Aux faibles concentrations de monoamide (0,5 mol/L) et de nitrate d'uranyle (figure 18 – a), on observe la présence de fils moléculaires quasiment infinis (chaque U à 1,9 U autour de lui). Pour les plus fortes concentrations (figure 18 – b), l'organisation change complétement, on peut voir la formation d'amas constitués d'un cœur de nitrate d'uranyle stabilisé par les molécules de DEHiBA.

Le cas du DEHDMBA est différent. Dès les plus faibles concentrations on observe des amas et ceux-ci sont déconnectés les uns des autres. Aux plus fortes concentrations, on observe le même phénomène d'agrégation mais avec la formation d'agrégats de plus grande taille (figure 19). Cette différence se justifie par l'encombrement stérique de la tête polaire du DEHDMBA qui empêche la formation de chaines polymétalliques.

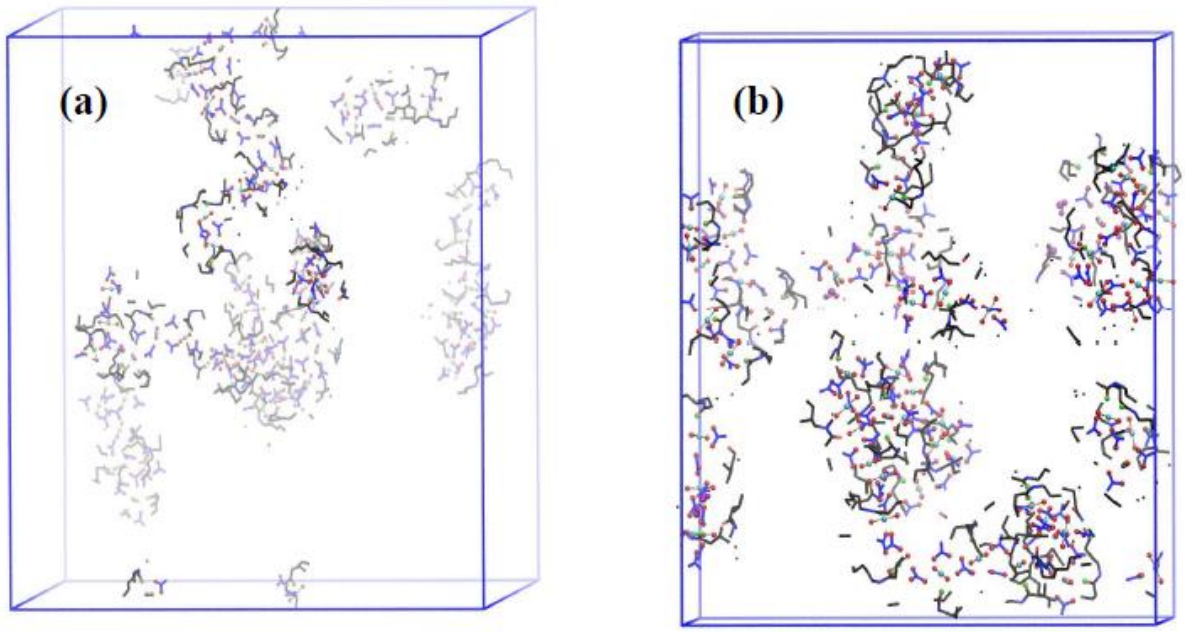


Figure 19 : Vues instantanées des boites de dynamique moléculaire des simulations de DEHDMBA dans le l'heptane en ne laissant apparaitre que les monoamides proches des uranyles. (a) DEHDMBA 0,5 mol/L – U 0,147 mol/L et (b) DEHDMBA 1,5 mol/L – U 0,458 mol/L[43]

Pour ces deux monoamides les structures simulées sont très éloignées du complexe $[L_2(UO_2)(NO_3)_2]$ généralement évoqué dans la littérature. Toutefois il faut noter que cette stœchiométrie est déterminée par la méthode des pentes qui nécessite l'utilisation de solutions très diluées en uranium ou par saturation mais qui ne donne qu'une stœchiométrie moyenne dans la solution. Ceci laisserait penser que dans des conditions intermédiaires de concentration d'uranium, une organisation de la phase organique se produit : les nitrates peuvent avoir un mode de coordination pontant et ainsi lier les uranyles entre eux et cet ensemble est solvaté par les monoamides. La structure du monoamide influence la forme des agrégats.

En conclusion, dans des solutions organiques de monoamide concentrées en uranium, on ne peut plus considérer uniquement un complexe unique $[L_2(UO_2)(NO_3)_2]$. La présence de nitrates pontants et d'un rapport L/U < 2 indique la présence très probable d'une organisation avec des espèces polymétalliques. Toutefois il est difficile de rendre compte précisément de cette organisation uniquement par les moyens expérimentaux. En effet, d'un point de vue moléculaire, il n'y a pas de différences spectrales (IR ou UV-visible) lorsque la concentration de nitrate d'uranyle augmente. C'est pourquoi les simulations par dynamique moléculaire permettent dans ce cas d'apporter une meilleure compréhension des structures en solution.

III.1.2) Propriétés physico-chimiques

III.1.2.a) Viscosité

La viscosité est un paramètre important à considérer lors du développement de nouveaux procédés. En effet, il est nécessaire que les solutions d'extraction ne soient pas trop visqueuses afin de permettre un bon écoulement des phases dans les appareils d'extraction. La viscosité des solutions de monoamide est influencée par les paramètres suivants :

- la température, dont l'augmentation induit une diminution de la viscosité.
- la concentration de l'extractant. L'augmentation de la concentration entraine une augmentation non linéaire de la viscosité[53].
- la concentration de soluté. Par exemple, pour une concentration d'extractant donnée, une augmentation de la concentration de nitrate d'uranyle en phase organique entraine une augmentation de la viscosité avec une loi exponentielle par rapport à la concentration de nitrate d'uranyle dans le cas des monoamides contrairement au TBP où l'augmentation varie quasi linéairement[54] (figure 20).

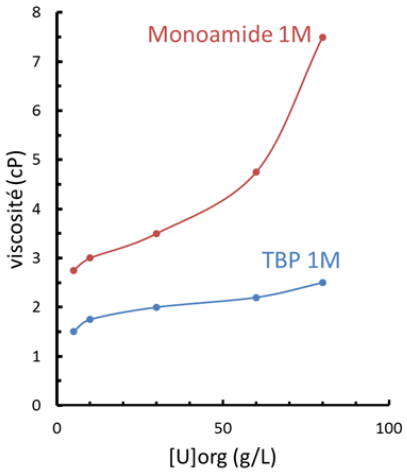


Figure 20 : Viscosité de solutions de TBP 1 mol/L et du monoamide DHOA (N,N-dihexyloctanamide) 1 mol/L en fonction de la concentration d'uranium en phase organique. Retracé à partir des données de la référence [54].

Si on fait le parallèle entre augmentation de viscosité avec la concentration d'uranium et la structure supramoléculaire des phases organiques, on constate que lorsqu'on augmente la concentration d'uranium dans les phases organiques de TBP, de petits agrégats sont formés[4]. Ils ne contiennent que 2 ou 3 uranyles alors que des structures beaucoup plus agrégées sont observées avec les monoamides[2]. Ceci pourrait expliquer la différence de viscosité entre les solutions de monoamides et de TBP.

III.1.2.b) Formation de troisième phase

L'augmentation de la concentration de solutés extraits en phase organique peut conduire à l'apparition d'une troisième phase[55, 56]. La concentration limite en uranium (LOC [U]) à partir de laquelle il y a formation d'une troisième phase est entre autres, dépendante de la structure du monoamide. Le tableau 5 illustre l'influence de la structure des monoamides sur l'apparition de troisième phase.

R_2 et R_3 (symétrique)	R_1	Conséquences
Chaines n-C_4	Augmentation nombre carbone ($C_6 \rightarrow C_8 \rightarrow C_{12}$)	Augmentation de LOC [U] avec augmentation du nombre de carbone de la chaine carbonyle
Augmentation du nombre total de carbone (14→20)		Augmentation de LOC [U] Sauf si chaine carbonyle à un petit nombre de carbone
1 : chaines n-C_4 2 : chaines n-C_8	1 : chaine n-C_{12} 2 : chaine n-C_4	Pour le même nombre de carbone augmentation de LOC [U] avec augmentation du nombre de carbone de la chaine carbonyle
1 : chaines n-C_8 2 : chaines iso-C_8 3 : chaines n-C_8	1 : chaine n-C_4 2 : chaine n-C_4 3 : chaine iso-C_4	Ramification sur chaines azote entraine augmentation de LOC [U] Ramification sur chaine carbonyle entraine diminution LOC [U]

Tableau 5 : Influence de la structure du monoamide ($R_1CONR_2R_3$) sur la formation de la troisième phase après extraction de nitrate d'uranyle (diluant : n-dodécane)[55].

Il ressort de ces résultats que pour augmenter la concentration d'uranium admissible en phase organique sans démixtion de phase (LOC [U]), il faut privilégier les monoamides avec un nombre important de carbones et avec une longue chaine sur le groupement carbonyle. Ce comportement est similaire à ce qui avait déjà été observé pour d'autres extractants tels que les trialkylphosphates, les malonamides ou les acides dialkylphosphorique[8, 57]. En effet, un des moyens de repousser l'apparition de la troisième phase avec ces molécules est d'augmenter la longueur de leurs chaines carbonées et de diminuer le nombre de carbone du solvant[46]. Dans le cas des extractants malonamides ou trialkylphosphates en solution dans un alcane, il a été montré que ces molécules s'associent entre elles pour former des agrégats de type micelle inverse (cœur polaire entouré de chaines aliphatiques) en interaction. Les cœurs polaires des agrégats s'attirent entre eux par des interactions de type Van Der Waals dont la force augmente avec la concentration et la charge des solutés extraits[8, 44, 46, 57, 58]. Ces interactions attractives entre ces agrégats sont à l'origine de la formation d'une troisième phase[8]. Les extractants à longues chaines permettent une plus grande stabilisation des cœurs polaires et un diluant à chaine courte va pénétrer dans la couronne apolaire et faire gonfler la couche apolaire formée par les chaines alkyles des extractants[46].

III.1.3) Monoamides étudiées

Au cours de cette thèse, il a été choisi d'étudier deux monoamides, le DEHBA et le MOEHA (figure 21). Ces deux molécules présentent des propriétés extractantes intéressantes vis-à-vis de l'uranium et elles possèdent des structures différentes. Le DEHBA possède deux groupement « ethyl-hexyl » sur l'azote et une chaine linéaire sur le carbonyle alors que le MOEHA possède des chaines linéaires et non symétriques sur l'azote et un groupement « ethyl-

hexyl » sur le carbonyle. Il est donc intéressant d'étudier l'impact de cette différence sur l'organisation des solutions d'extraction.

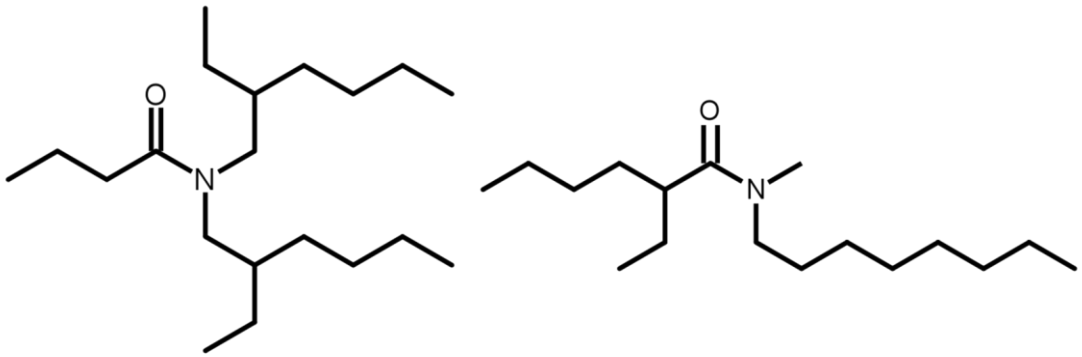


Figure 21 : Schéma du DEHBA (gauche) et du MOEHA (droite)

III.2) Les malonamides

Les malonamides possèdent des propriétés extractantes intéressantes vis-à-vis de l'extraction des actinides (IV) et (VI) ainsi que actinides et lanthanides au degré d'oxydation III[59-65]. Quelques auteurs se sont intéressés à l'extraction du nitrate d'uranyle par les malonamides[62, 66-69] mais la plus grande partie des études porte sur l'extraction des actinides et lanthanides III (procédé DIAMEX et EURO-GANEX). Au CEA, 2 malonamides ont été particulièrement étudiés, il s'agit du DMDBTDMA et du DMDOHEMA qui étaient les molécules de référence du procédé DIAMEX[18, 19, 70] (figure 22).

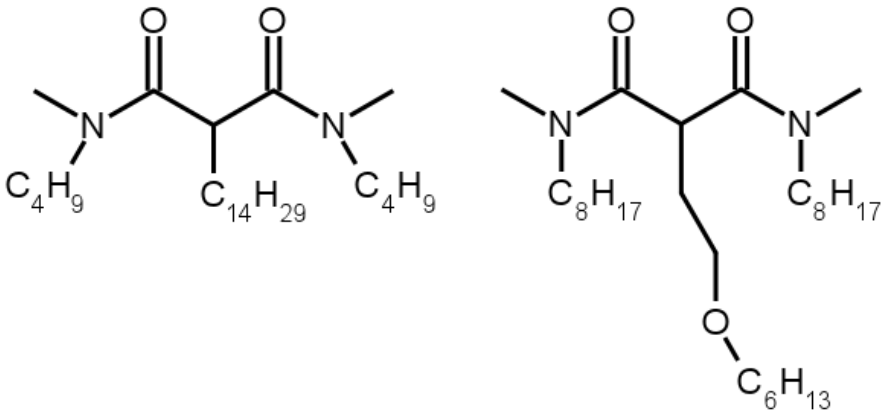


Figure 22 : Schéma du DMDBTDMA (gauche) et du DMDOHEMA (droite)

A la différence des monoamides, les malonamides possèdent deux fonctions amides séparées par un atome de carbone. Le transfert de densité électronique vers les oxygènes de ces fonctions

est important, rendant cette molécule fortement basique au sens de Lewis[71]. Cependant la basicité est diminuée par la présence de la chaine alkyle sur le carbone en alpha (carbone central) des fonctions amides, de plus la présence d'un oxygène sur cette chaine amplifie la diminution de la basicité à cause d'effets inductifs attracteurs[63, 72].

III.2.1) Extraction de solutés

III.2.1.a) Extraction d'eau

Les malonamides extraient des quantités d'eau en phase organique plus importantes que les monoamides. Bien qu'ils aient des comportements proches, le DMDOHEMA en solution dans un alcane extrait des concentrations d'eau légèrement plus importantes que le DMDBTDMA[47, 58, 73, 74]. Les concentrations d'eau extraites augmentent avec la concentration de diamide. L'organisation des solutions de DMDBTDMA et DMDOHEMA dans les alcanes a été étudiée par DXPA, DNPA et VPO. Il a été montré que l'organisation des phases organiques est dépendante de la concentration d'extractant (figure 23)[7, 47, 48, 74] :

- à très faible concentration, la solution est constituée d'une simple dispersion moléculaire.
- pour une gamme de concentration comprise entre 0,1 (concentration micellaire critique – cmc) et 1 mol/L, il y a formation de petits agrégats avec un nombre d'agrégation moyen N=4.
- à forte concentration (>1 mol/L), le nombre d'agrégation moyen augmente (N=10). Ce changement est expliqué par la modification de la structure de la solution avec une transition des micelles inverses vers une phase localement lamellaire ou composée de cylindres connectés.

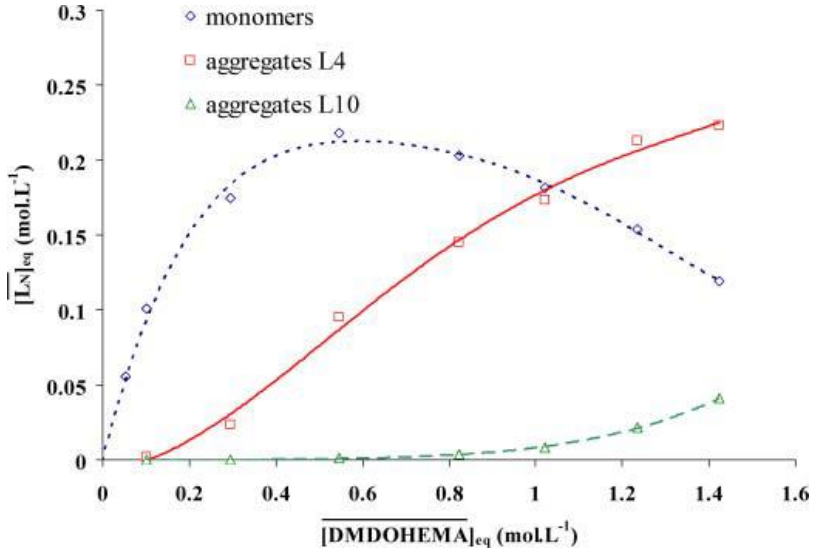


Figure 23 : Diagramme de spéciation des monomères, tétramères et décamères en fonction de la concentration de DMDOHEMA dans l'heptane après contact de la phase organique avec une phase aqueuse de $LiNO_3$ 2,93 mol/L[47]

Y. Meridiano[47, 75] a mis en évidence un lien entre l'organisation supramoléculaire des molécules de DMDOHEMA et la quantité d'eau extraite. Le nombre de molécules d'eau

solubilisées par molécule de diamide dépend de l'état d'agrégation de la solution. C'est-à-dire que plus l'organisation de la solution augmente et plus le nombre de molécules d'eau par diamide augmente. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Nombre d'agrégation	Nombre de molécules d'eau solubilisées par espèce	Rapport $N_{H2O}/N_{DMDOHEMA}$
Monomère	0,18	0,18
Tétramère	1,42	0,36
Décamère	9	0,9

Tableau 6 : Nombre de molécules d'eau solubilisées par espèce dans une phase organique de DMDOHEMA dans l'heptane à 24°C[75].

III.2.1.b) Extraction d'uranium(VI)

Il y a assez peu d'études portant sur l'extraction d'uranium(VI) par les malonamides. Toutefois il est possible d'obtenir des tendances du comportement des malonamides en présence d'uranium(VI) par ces études. Il a été reporté que les malonamides sont de très bon extractants (figure 24) de l'U(VI)[62, 66, 67], en effet, les coefficients de distribution obtenus avec le DMDOHEMA pour différents ions suivent l'ordre suivant : U(VI) > Nd(III) > La(III) > Eu(III)[72].

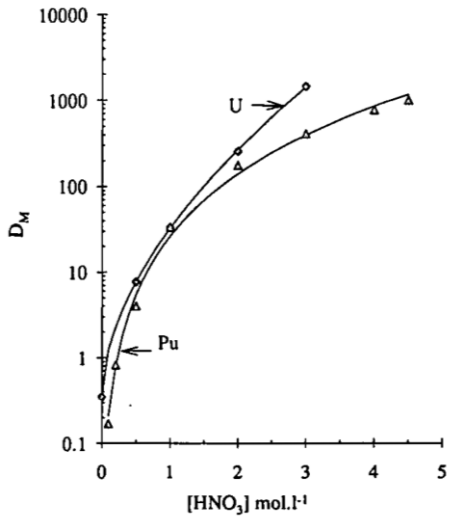


Figure 24 : Coefficients de distribution de U(VI) et Pu(IV) en fonction de la concentration d'acide nitrique pour DMDBTDMA 0,5 mol/L dans le TPH[62]

L'étude de composés solides constitués de nitrate d'uranyle et de malonamide a montré une stœchiométrie de 1:1 pour l'uranyle et le ligand avec la formation de l'espèce $UO_2(NO_3)_2D$ où D est le diamide[76, 77]. Dans cette structure, l'uranyle possède un nombre de coordination de 6, le ligand et les deux nitrates étant bidentés (figure 25).

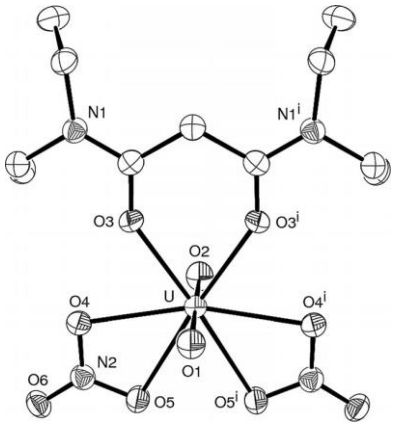


Figure 25 : Image d'un complexe d'uranyle entouré de deux nitrates bidentés et d'un malonamide bidenté[77]

L'extraction du nitrate d'uranyle par un malonamide en solution est décrite par l'équation d'extraction suivante[62, 69, 76, 78] :

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + 2[NO_3^-]_{aq} + x[D]_{org} \leftrightarrow [UO_2(NO_3)_2D_x]_{org}$$

Différents auteurs ont utilisé la méthode des pentes pour déterminer le nombre x de diamide dans les complexes. En général pour des diamides possédant une chaine alkyle sur le carbone central, la valeur x déterminée est égale à 1 indiquant la formation de complexe $UO_2(NO_3)_2D$[62, 68]. Cependant certains auteurs indiquent la présence d'une deuxième molécule d'extractant en sphère externe de coordination pour expliquer la valeur des pentes obtenues[69, 72, 78]. Pour interpréter/simuler les isothermes d'extraction, Nigond[62] propose l'extraction de l'uranyle au sein d'un agrégat contenant jusqu'à 9 molécules extractantes.

Les études par spectroscopie IR des solutions de diamide montrent des résultats similaires à ce qui a pu être observé pour les monoamides. Après extraction de nitrate d'uranyle, il y a apparition d'une bande de vibration correspondant au carbonyle lié à une plus faible longueur d'onde que le carbonyle libre. On observe également l'apparition des bandes de vibration correspondant aux nitrates. Ces résultats montrent que la complexation se fait au travers de l'oxygène de la fonction carbonyle et que des ions nitrates sont co-extraits avec l'uranyle[69, 78].

Les résultats des études de spectroscopie UV-visible indiquent que l'augmentation de la concentration d'uranium ou de ligand n'entraine pas de modification du spectre et donc de la sphère de coordination de l'uranyle[62].

Aucune étude ne reporte de simulation par dynamique moléculaire de ces solutions après extraction de nitrate d'uranyle. Il sera donc intéressant de caractériser ces solutions et de les simuler par dynamique moléculaire.

Dans sa thèse, L. Martinet[74] a étudié l'agrégation dans des phases organiques de DMDBTDMA à 0,7 mol/L dans du dodécane après extraction de différentes concentrations de nitrate d'uranyle. Les agrégats formés sont de forme sphérique et l'augmentation de la concentration d'uranyle extrait n'a pas d'influence sur leur taille car le nombre d'agrégation N reste constant à 4,4. Cependant, une 3ème phase est rapidement formée lorsque la concentration

d'uranium augmente et dans ce cas, une réorganisation de la phase organique est observée avec la formation d'une structure solide cristalline (3ème phase).

III.2.1.c) Extraction des lanthanides

Les malonamides comme le DMDOHEMA sont de bons extractants des cations métalliques au degré d'oxydation III tels que les lanthanides(III)[72, 75, 79, 80].

L'étude de composés solides constitués de nitrate de néodyme et d'ytterbium[81, 82] a montré que dans les deux cas (lanthanide de début et de fin de série), la stœchiométrie et de 1:2 entre le métal et le malonamide. La différence entre les deux composés provient du nombre de coordination du centre métallique. Le néodyme possède un nombre de coordination de 10 avec 2 ligands bidentés et 3 nitrates bidentés dans sa sphère de coordination. L'ytterbium présente un nombre de coordination de 9 avec 2 ligands bidentés, 2 nitrates bidentés et un nitrate monodenté (figure 26). Ceci est cohérent avec le phénomène de contraction lanthanidique, l'ytterbium possède un rayon ionique plus petit que le néodyme donc il y a moins de place disponible dans sa sphère de coordination.

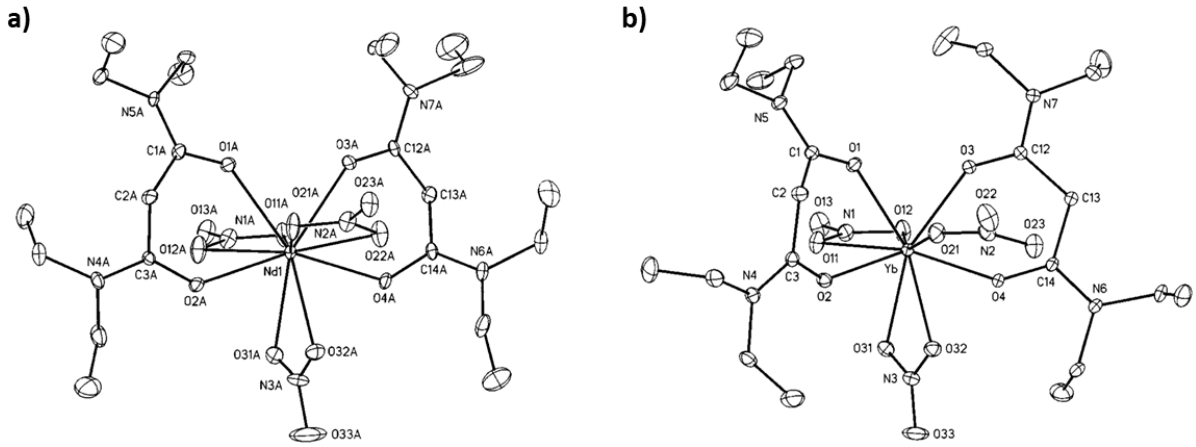


Figure 26 : Structures moléculaires des complexes solides $Nd(NO_3)_3(TEMA)_2$ (a) et $Yb(NO_3)_3(TEMA)_2$ (b). TEMA = N,N,N′,N′-Tetraethylmalonamide[81]

En ce qui concerne les complexes de lanthanide en solution organique, les études par la méthode des pentes ont permis de définir l'équilibre d'extraction suivant[75, 80], où M est le cation lanthanide et D l'extractant malonamide :

$$[M^{3+}]_{aq} + 3[NO_3^-]_{aq} + x[D]_{org} \leftrightarrow [M(NO_3)_3D_x]_{org}$$

La valeur de x est comprise entre 2 et 4. Elle est également dépendante de la température. Le nombre de molécules autour du cation augmente de 2 à 4 lorsqu'on passe de 10 à 40°C[83].

Les complexes formés après extraction de macroconcentration de nitrate de lanthanide ont été caractérisés par différentes techniques. Méridiano[75] a observé par ESI-MS que le nombre de diamides autour du cation varie avec la concentration de cation. Lorsque la concentration de métal en solution augmente, le nombre d'extractants autour du cation diminue de 4 à 2. Ceci

s'explique par l'augmentation du nombre de cations à complexer et donc par la diminution du nombre de diamides disponible par ion.

Les spectres IR (figure 27) des solutions après extraction de nitrate de lanthanide montrent que la bande de vibration de la fonction C=O libre diminue et que la bande de vibration de la fonction C=O lié apparait aux plus petits nombres d'onde (1600-1700 cm^{-1}). On observe également la présence des bandes de vibration correspondant aux ions nitrates (739, 816, 1030, 1300 et 1480 cm^{-1}). Le cation est co-extrait avec les nitrates et est complexé par la fonction carbonyle du malonamide[84].

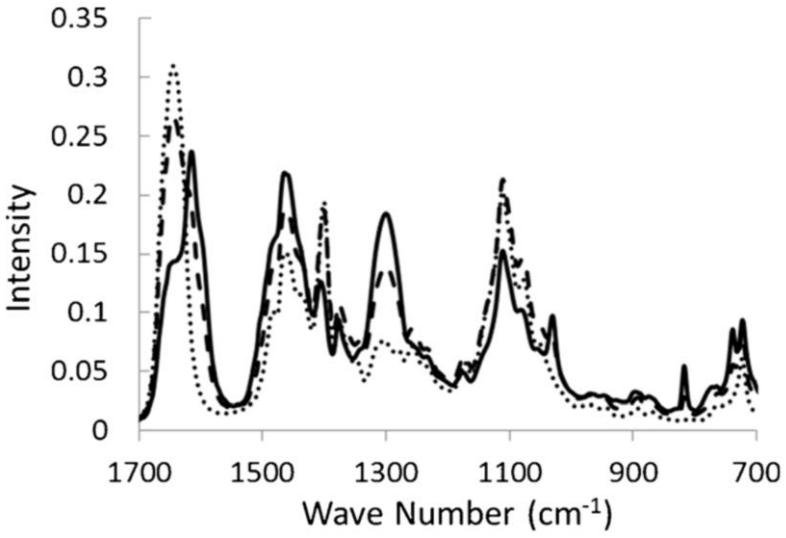


Figure 27 : Spectres IR de solutions de DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane avant et après extraction de nitrate d'europium à partir d'une solution de $LiNO_3$ 3 mol/L. Trait pointillé : $[Eu]_{org}$ = 0 mol/L, trait discontinu : $[Eu]_{org}$ = 0,06 mol/L et trait plein : $[Eu]_{org}$ = 0,23 mol/L[84].

Le nombre de molécule d'eau dans la sphère de coordination du lanthanide a été déterminé par spectroscopie laser résolue en temps (SLRT). Il a été montré qu'il y a environ 0,5 molécule d'eau par centre métallique soit un mélange de 50/50% de cation avec 0 ou 1 molécule d'eau en première sphère de coordination[84, 85]. Enfin les études EXAFS ont montré la présence des 3 azotes correspondant aux trois nitrates dans l'environnement du cation et un nombre d'oxygène dans la première sphère de coordination compris entre 9 et 10 (pour l'europium).

L'extraction de cations métalliques favorise le phénomène d'agrégation. Pour une concentration d'extractant donnée, une augmentation de l'agrégation a lieu quand la quantité de métal augmente en phase organique. Les résultats des expériences de VPO[84] montrent que le nombre d'agrégation N augmente avec la concentration d'europium. La modélisation des données de DNPA (diffusion des neutrons aux petits angles) et DXPA (diffusion des rayons X aux petits angles) pour une solution de DMDOHEMA de 0,5 mol/L en employant le modèle sphérique montre également un nombre d'agrégation croissant en fonction de la concentration de cation. La concentration de malonamide impacte également l'agrégation des phases organiques. Par exemple, L. Martinet[74] a observé qu'à faible concentration (0,5 mol/L) de malonamide, le néodyme est extrait au sein d'agrégats sphériques. Par contre, à forte concentration (>1,25 mol/L), la phase organique se structure en gel (pour une forte concentration de Nd).

Des simulations par dynamique moléculaire de solutions d'extraction de lanthanides[86] (Eu ou La) par le DMDOHEMA ont été réalisées pour avoir une meilleure description des espèces en phase organique. Les simulations sont cohérentes avec les caractérisations moléculaires et supramoléculaires. A faible concentration, le cation est au centre d'un agrégat de type micelle inverse, il est en interaction avec en moyenne 3 malonamides. A plus forte concentration, des agrégats polymétalliques où les cations sont liés entre eux par des nitrates pontants[84] sont observés.

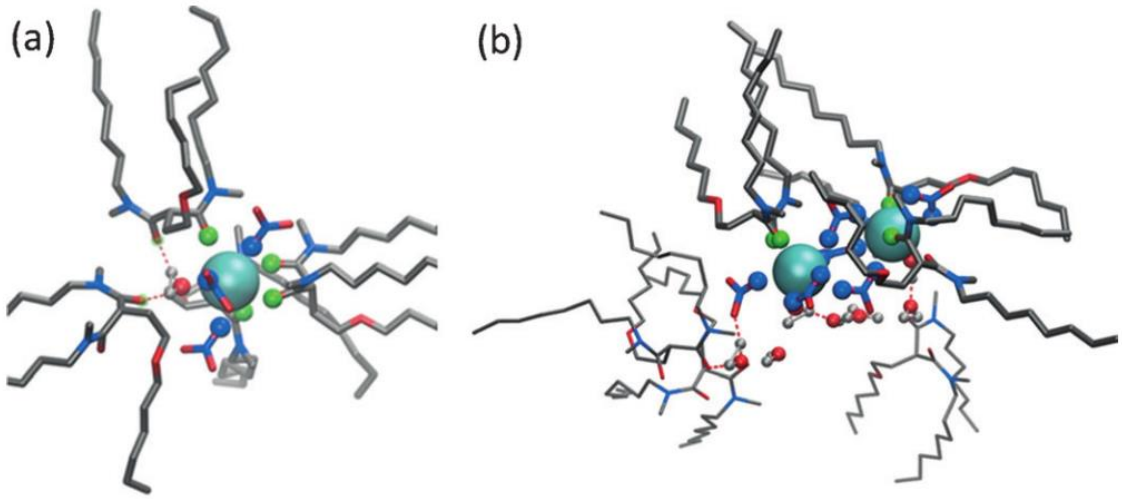


Figure 28 : Images des complexes formés par l'Europium (III) dans des solutions simulées par dynamique moléculaire de DMDOHEMA dans l'heptane. a) solution diluée [Eu^{3+}] = 0,015 mol/L, b) solution concentrée [Eu^{3+}] = 0,126 mol/L[84]

Les propriétés extractantes des lanthanides par le DMDOHEMA dans un alcane varient dans l'ordre suivant :

$$D_{Nd} > D_{Eu} > D_{Tb} > D_{Yb}$$

Les lanthanides du début de la série qui ont un plus grand rayon ionique possèdent les plus faibles énergies d'hydratation et seront donc d'autant plus facile à déshydrater pour être transférés vers la phase organique[75, 80, 87]. On remarque un comportement périodique des Ln dans les phases organiques de malonamide similaire aux ions aquo, les Ln de début de série ont un nombre de coordination moyen de 9 et ceux de fin de série, ont un nombre de coordination moyen de 8 au sein des agrégats[85].

III.2.2) Propriétés physico-chimiques

III.2.2.a) Viscosité

Comme dans le cas des solutions de monoamide dans un alcane, la viscosité d'une solution de malonamide est dépendante de la température et de la concentration de malonamide. La viscosité diminue quand la température augmente[88]. La viscosité augmente de façon quasi-exponentielle avec l'augmentation de la concentration de malonamide[48].

III.2.2.b) Formation de troisième phase

La formation de troisième phase est favorisée par l'extraction de sels métalliques. Il a été montré que dans les diluants aliphatiques, les malonamides s'associent entre eux pour former des agrégats de type micelle inverse en interactions[8]. Ces interactions sont d'autant plus fortes que le cœur des micelles contient des espèces polarisables. L. Martinet[74] a caractérisé des troisièmes phases formées après extraction de nitrate de néodyme et d'uranyle par le DMDBTDMA. Dans le cas du néodyme, la troisième phase a la même morphologie qu'une phase organique issue du système biphasique de même composition. La figure 29 présente la LOC du Néodyme pour une solution de DMDBTDMA dans le dodécane avec les nombres d'agrégation correspondant aux différentes solutions analysées.

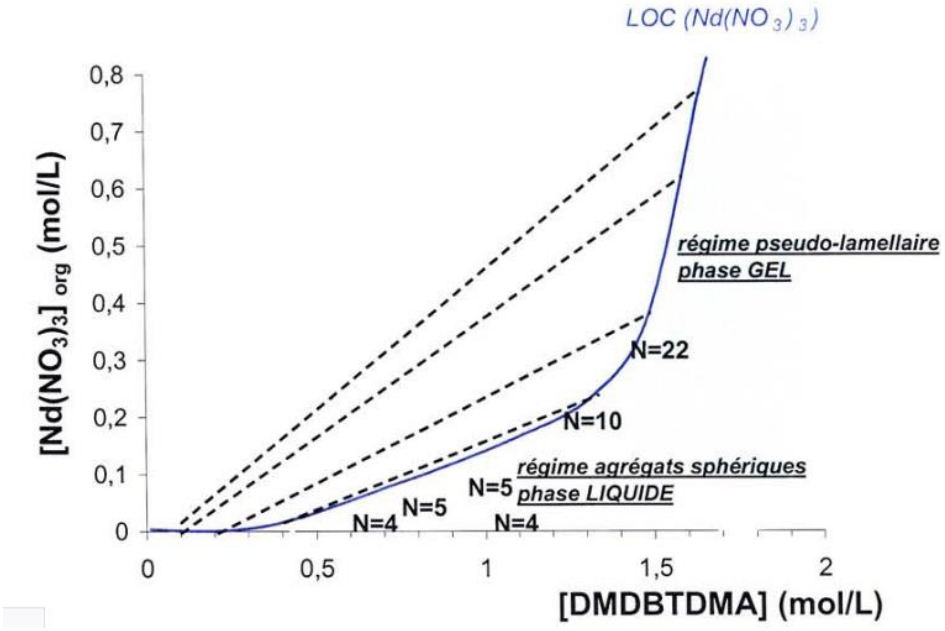


Figure 29 : LOC et nombres d'agrégation pour le système DMDBTDMA/$Nd(NO_3)_3$/H_2O/dodécane en fonction de la concentration de DMDBTDMA et de nitrate de néodyme en phase organique[74]

En ce qui concerne l'extraction de nitrate d'uranyle dans une phase organique concentrée en diamide, il n'y a pas formation d'une phase gel visqueuse mais précipitation d'un solide cristallin de stœchiométrie 1:1 entre l'extractant et l'uranium. La différence de structure entre les 3èmes phases formées après extraction de néodyme ou d'uranyle provient probablement de la différence de stœchiométrie des complexes. En effet, dans le cas DMDBTDMA/Nd, la stœchiométrie de 2:1 favoriserait la formation d'un réseau polymérique[74].

III.3) Diglycolamide TODGA

Les diglycolamides sont des molécules relativement récentes dont les premières ont été utilisées en 1991[89]. Par la suite, ce sont les équipes japonaises de JAERI qui les ont principalement étudiés pour l'extraction et la séparation des lanthanides et des actinides[87, 90, 91]. Nous nous intéresserons particulièrement à la molécule TODGA (figure 30) qui est celle envisagée dans le cadre des procédés EURO-GANEX ou I-SANEX.

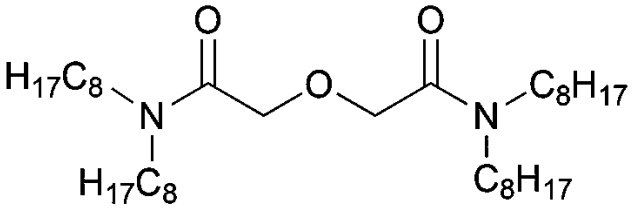


Figure 30 : schéma de la structure du TODGA

III.3.1) Extraction de solutés

III.3.1.a) Extraction d'eau

Dans la littérature, les différentes études d'extraction avec le TODGA sont toujours menées en milieu acide, il n'y a quasiment pas de données sur l'extraction d'eau pure par le TODGA. Nave et al[92] reportent une concentration d'eau extraite de 0,026 mol/L pour solution de TODGA 0,18 mol/L dans le dodécane lorsque la phase aqueuse ne contient pas d'acide. Par modélisation des expériences de diffusion des rayons X et des neutrons en utilisant le modèle de Baxter, ils trouvent un nombre d'agrégation N = 4. L'augmentation de la concentration de TODGA et/ou de l'acidité de la phase aqueuse ne modifie pas le nombre d'agrégation qui reste constant. Les agrégats sont décrits comme des petites micelles inverses contenant 4 molécules de TODGA entourant l'eau et l'acide (figure 31). Il est reporté par d'autre auteurs[93, 94] que dans le cas où la solution de TODGA (0,1 mol/L) est contactée à une phase aqueuse faiblement acide (<0,7 mol/L), après extraction, l'organisation de la solution est faible et principalement constituée de monomères et dimères en proportion à peu près égale. Peu d'eau et d'acide sont extraits dans ces conditions. L'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse entraine, après extraction, une augmentation de l'agrégation de la phase organique. A partir de 0,7 mol/L d'acide nitrique en phase aqueuse, il y a formation de petites structures. Les tétramères deviennent rapidement majoritaires à partir de 1 mol/L d'acide nitrique dans la phase aqueuse contactée (0,1 mol/L de TODGA dans un alcane pour la phase organique)[93, 94].

Une étude très récente[95] par dynamique moléculaire de solution de TODGA dans le dodécane après extraction d'eau a montré qu'en absence d'acide, le TODGA forme principalement des monomères et dimères liés ou non à des molécules d'eau par des liaisons hydrogènes. Ensuite l'augmentation de la concentration d'acide extrait provoque la formation de structures en solution contenant 4 molécules de TODGA pour une acidité faible (0,033 mol/L) et jusqu'à 8 molécules pour une acidité plus forte (0,132 mol/L).

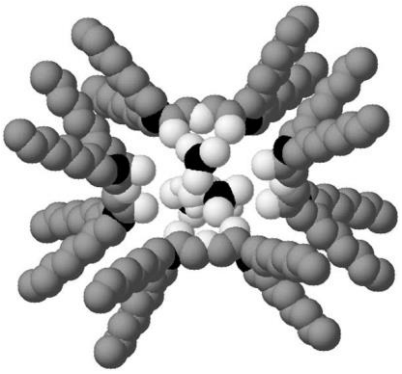


Figure 31 : représentation schématique d'un tétramère de TODGA entourant un cœur constitué d'eau et d'acide nitrique[92]

L'extraction d'eau seule par une solution de TODGA étant peu documentée dans la littérature, il sera intéressant de mener cette étude pour compléter les données existantes.

III.3.1.b) Extraction des lanthanides

L'étude des structures solides[17, 96, 97] formées par les lanthanides et le diglycolamide TEDGA (N,N,N,N-tetraethyldiglycolamide) ou d'autres diglycolamides à chaines courtes, a montré la formation de composés contenant un centre métallique entouré de 3 diglycolamides et accompagné d'un anion $Ln(NO3)_6^{3-}$. Le long de la série des lanthanides, du La jusqu'à Gd, le nombre de coordination des Ln dans les complexes $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$ et $Ln(NO3)_6^{3-}$ ne diminue pas contrairement à ce qui a été observé avec les malonamides[81].

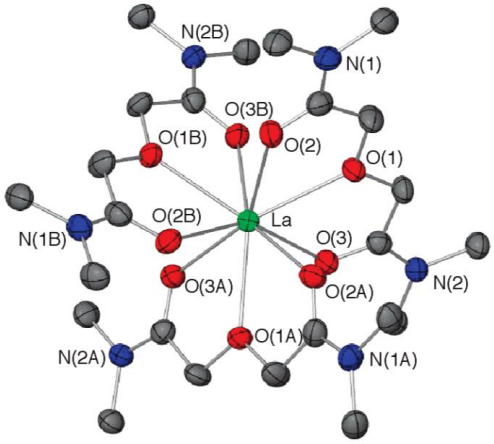


Figure 32 : Image d'un complexe de lanthane entouré de trois diglycolamides tridentés. Le diglycolamide utilisé est $O(CH_2C(O)NR_2)_2$ avec R = iso-butyle. Pour une meilleure lisibilité, seuls les carbones en alpha des groupements iso-butyles sont représentés[97].

Le TODGA, est un très bon extractant des cations métalliques Ln(III). Dans un solvant non polaire, l'extraction d'un cation M^{3+} par le TODGA peut être décrite par l'équation suivante[17, 91, 98-100] où T est le TODGA :

$$[M^{3+}]_{aq} + 3[NO_3^-]_{aq} + x[T]_{org} \leftrightarrow [M(NO_3)_3T_x]_{org}$$

La valeur de x déterminée par la méthode des pentes[101] pour l'extraction de néodyme en milieu nitrique ou chlorhydrique par le TODGA est comprise entre 2,7 et 3,3, suggérant que le cation est complexé par 3 molécules de TODGA. Wang[100] décrit que l'europium dans une solution d'acide nitrique est extrait par le TODGA sous la forme d'un complexe de stœchiométrie 4:1 déterminé par la méthode des pentes. Les différentes études de la littérature suggèrent que l'extraction de nitrate de lanthanide se fait au travers de 3 ou 4 molécules de TODGA. Le TODGA est un ligand tridentate et le nombre de coordination des Ln(III) étant 8 ou 9, il ne peut y avoir au maximum que 3 TODGA tridentés dans la sphère de coordination du lanthanide. Selon les auteurs, le complexe formé est décrit (par EXAFS et/ou optimisation de géométrie DFT) soit comme un centre métallique entouré de 3 TODGA ou les nitrates et les molécules d'eau sont en deuxième sphère[97, 101-105] ou soit seulement 2 molécules de TODGA sont en interactions avec le cation en sphère interne, là où les autres sont en sphère externe[17].

Ces complexes ont été caractérisés par différentes méthodes. Il a été décrit qu'il n'y a pas d'eau dans la sphère de coordination de l'europium (étude SLRT) après extraction par le TODGA dans le dodécane ou dans le dodécane + octanol[17, 98, 106] . La sphère de coordination de l'europium est déshydratée et serait occupée par des molécules de TODGA ou des ions nitrates. Les résultats des études par spectroscopie IR[98, 100] montrent qu'après extraction de nitrate de lanthanide, la bande de vibration de la fonction C=O libre (1650 cm^{-1}) diminue et que la bande de la fonction C=O liée (1610 cm^{-1}) apparait au plus petit nombre d'onde. Dans l'étude de Wang[100], la bande correspondant à la fonction éther (C-O-C) est également déplacée après extraction (de 1120 et 1040 cm^{-1} à 1081 et 1002 cm^{-1}), indiquant qu'elle participe à la complexation. Par contre, Sasaki[98], après extraction de concentration croissante d'europium, n'observe pas de déplacement de la bande C-O-C à 1100 cm^{-1}. Cependant les conditions expérimentales de préparation des complexes ne sont pas précisées. Enfin l'existence d'une bande correspondant à l'ion nitrate montre qu'ils sont co-extraits avec le cation (figure 33).

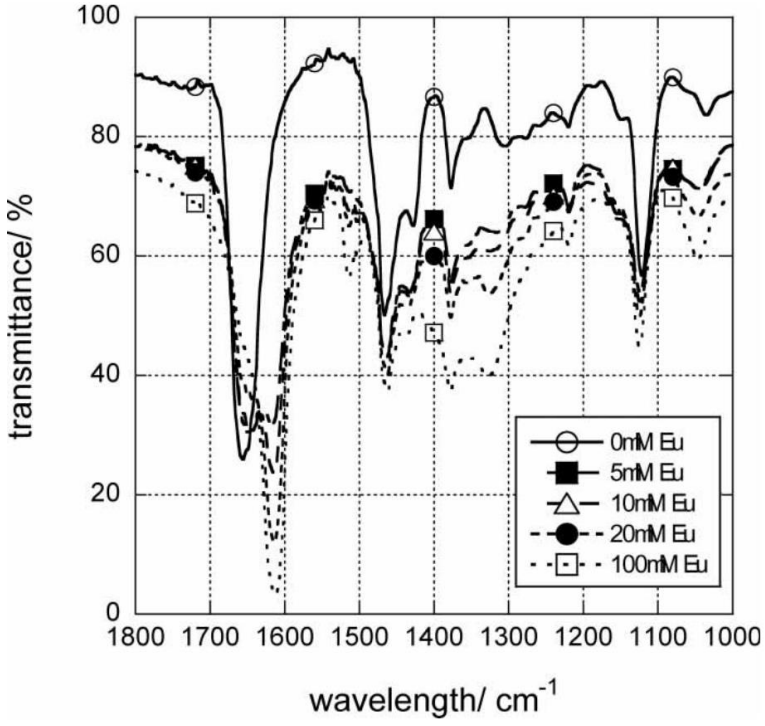


Figure 33 : Spectre IR de solutions de TODGA 0,1 mol/L dans le chloroforme après extraction de concentrations croissantes d'europium(III)[98]

Les résultats d'une étude ESI-MS[100] de l'extraction de nitrate d'europium par le TODGA dans le kérosène montre la formation d'un ion contenant 4 TODGA et 1 europium (figure 34).

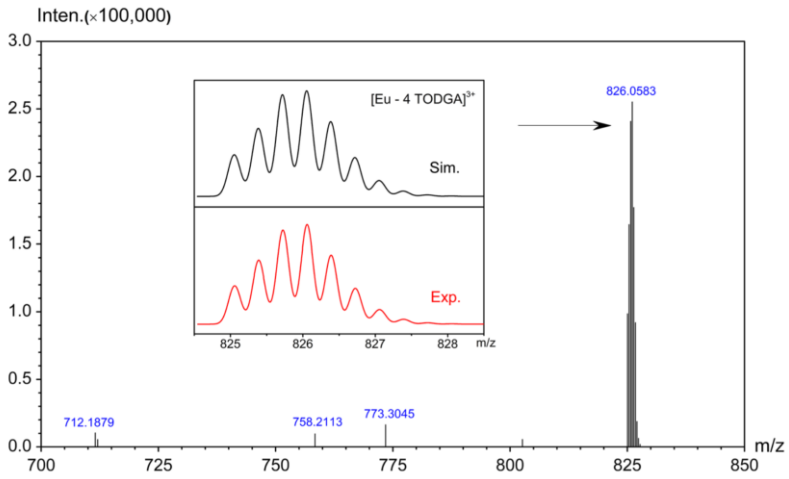
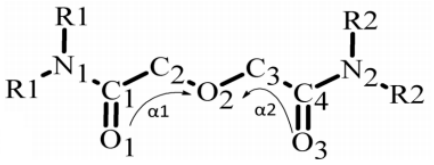


Figure 34 : Spectre de masse ESI-MS d'une solution de TODGA après extraction de nitrate d'europium. Le massif isotopique expérimental est en rouge, le massif isotopique calculé est en noir[100].

Les résultats obtenus à partir d'études EXAFS[101, 103] indiquent quant à eux la présence de complexes constitués d'un lanthanide et de 3 molécules de TODGA avec un nombre de coordination de 9 pour le centre métallique indiquant que les 3 molécules de TODGA sont tridentates et donc que les anions nitrates ne sont pas dans la première sphère de coordination du métal. Antonio et al[103] indiquent que l'existence d'un complexe $[Ln(TEDGA)_4]^{3+}$ est peu probable d'un point de vue stérique et suggèrent que si cette structure existe, certaines des molécules de diglycolamide la composant doivent avoir un mode de coordination monodenté et/ou bidenté.

La très forte capacité du TODGA à extraire les Ln(III) s'expliquerait par la pré-organisation de la solution où les agrégats forment une cavité ayant la taille idéale pour encapsuler le cation métallique. Ce phénomène est confirmé dans le cas de l'utilisation d'un solvant polaire (comme le n-octanol) où les interactions entre le diluant et le ligand défavorisent la formation des micelles et ainsi l'extraction des cations[17]. Une étude[107] par dynamique moléculaire suggère que la distance entre les deux oxygènes des fonctions amides doit être comprise entre 4,2 et 5 Å pour une complexation efficace, ce qui est le cas avec le TODGA. Il a également été montré par dynamique moléculaire[107] que les angles dièdres α_1 α_2 (figure 35) varient peu que le TODGA soit seul ou complexé avec l'europium. Contrairement à des diglycolamides à chaines plus longues ou ramifiées où une réorganisation de la structure a lieu lors de la complexation.



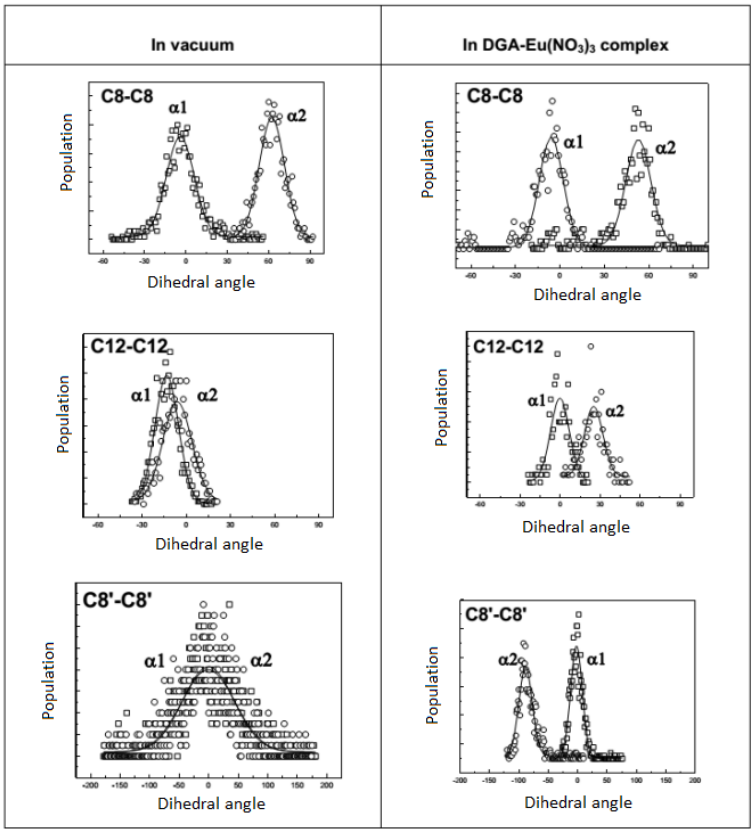


Figure 35 : distribution de la population des angles dièdres α1 et α2 en fonction de la longueur de la chaine alkyle[107]. TODGA correspond à C8-C8

Ces phénomènes expliquent le fort pouvoir extractant du TODGA vis à vis des cations Ln(III). L'affinité du TODGA pour les lanthanides augmente suivant la série des lanthanides[99, 104, 108], c'est-à-dire que $D_{La(III)} < D_{Nd(III)} < D_{Eu(III)} < D_{Dy(III)} < D_{Lu(III)}$. La densité de charge des Ln(III) augmente lorsque que leur rayon ionique diminue. Le phénomène de contraction lanthanidique le long de la série fait que les interactions électrostatiques entre le TODGA et les Ln(III) lourds sont plus fortes qu'entre le TODGA et les Ln(III) légers. Ce schéma est l'opposé du celui des malonamides comme le DMDOHEMA qui ont une plus forte affinité avec les lanthanides légers[75, 80, 87].

III.3.2) Propriétés physico-chimiques

III.3.2.a) Viscosité

A l'instar des molécules décrites précédemment, la viscosité des solutions de diglycolamide dépend des paramètres habituels tels que :

- la température. L'augmentation de la température entraine la diminution de la viscosité[109] [110].
- la concentration de diglycolamide et la nature du diluant.
- la charge de cation. L'extraction de cations métalliques entraine une augmentation de la viscosité de la solution[110].

III.3.2.b) Formation de troisième phase

La molécule de TODGA possède un comportant similaire au malonamide concernant la formation d'une troisième phase. La démixtion est favorisée par l'extraction d'espèces polarisables telles que de l'acide nitrique ou des cations métalliques[92, 111]. La valeur de la LOC du Nd(III) par exemple est également dépendante de la structure de la molécule extractante et du diluant choisi (figure 36). La LOC diminue lorsqu'on diminue la taille des chaines alkyles de la molécule ou lorsque celles-ci sont ramifiées. La LOC diminue également lorsqu'on augmente la longueur de chaine du diluant[111].

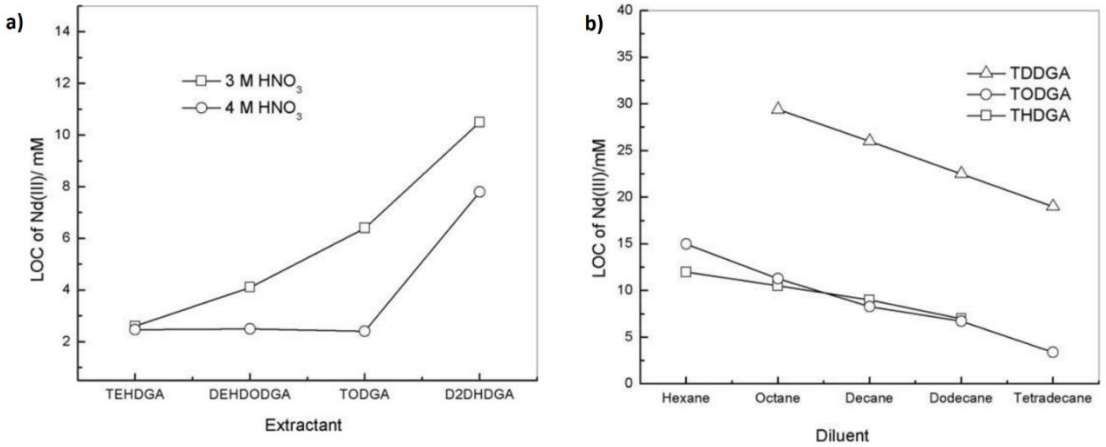


Figure 36 : (a) LOC de Nd(III) en fonction du diglycolamide (DGA) à 298K, phase organique : DGA 0,1 mol/L dans le dodécane, phase aqueuse : acide nitrique 3 ou 4 mol/L. (b) LOC de Nd(III) pour DGA 0,1 mol/L en fonction du diluant à 298K, phase aqueuse : acide nitrique 3 mol/L[111].

Dans le cadre du développement des procédés de séparation, les concentrations de TODGA en phase organique sont relativement faibles (0,2 mol/L) en comparaison des autres molécules extractantes telles que les monoamides, les malonamides ou même le TBP en raison de ses fortes propriétés extractantes. Par conséquent, des troisièmes phases sont formées très facilement. En effet, il est reporté dans la littérature que la LOC du néodyme pour le système 0,1 mol/L TODGA dans le dodécane est de 0,0081 mol/L[90] (3 mol/L HNO_3 en phase aqueuse) et la LOC est de 0,011 mol/L[112] si le dodécane est remplacé par le TPH (qui est un mélange d'alcanes ramifiés contenant de 10 à 14 carbones). Il existe plusieurs moyens pour pallier cet inconvénient comme l'ajout d'un co-extractant (tel que DMDOHEMA ou TBP) ou d'un modificateur de phase comme l'octan-1-ol[17, 113]. Les modificateurs sont définis par IUPAC comme une substance ajoutée à un solvant pour améliorer ses propriétés, c'est-à-dire en augmentant la solubilité d'un extractant ou en changeant les paramètres d'interfaces[114]. L'ajout de 3% en volume d'octanol à une solution de TODGA 0,2 mol/L dans le dodécane permet la suppression de la 3ème phase. Afin de garder une marge de sécurité, il est en général ajouté 5%

en volume d'octanol (≈ 0,3 mol/L) dans les études de procédé[115-117]. L'apparition d'une troisième phase est liée à l'agrégation des espèces en phase organique. Le rôle de l'octanol serait de diminuer les interactions entre agrégats à l'origine de la formation d'une troisième phase. L'octanol stabilise les agrégats permettant l'extraction de plus grandes quantités de cation tout en évitant le phénomène de coalescence des agrégats lorsque les interactions entre cœurs polaires deviennent plus fortes que l'agitation thermique en solution[116].

Chapitre 2 : CONDITIONS EXPERIMENTALES ET OUTILS

Ce second chapitre a pour objectif de présenter les réactifs utilisés et les conditions expérimentales de réalisation des extractions. Dans un second temps, les techniques expérimentales employées pour caractériser les phases organiques sont décrites. Enfin, la dernière partie explique comment ont été créées les boites de simulation par dynamique moléculaire, quels paramètres ont été employés pour réaliser ces simulations et comment les trajectoires obtenues ont été analysées.

I) Conditions expérimentales

I.1) Réactifs

Les différents réactifs utilisés au cours de cette thèse sont répertoriés dans le tableau 7.

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté
Heptane	C_7H_{16}	Sigma Aldrich	≥ 99 %
Nitrate de lithium	$LiNO_3$	Sigma Aldrich	
Nitrate d'uranium(VI) hexahydraté	$UO_2(NO_3)_2.6H_2O$	Prolabo	≥ 99 %
Nitrate de néodyme(III) hexahydraté	$Nd(NO_3)_3.6H_2O$	Sigma Aldrich	≥ 99,9%
n-Octanol	$C_8H_{18}O$	Sigma Aldrich	≥ 99 %
DEHBA	$C_{20}H_{41}NO$	Pharmasynthèse	≥ 99%
MOEHA	$C_{17}H_{35}NO$	Pharmasynthèse	≥ 99%
DMDOHEMA	$C_{29}H_{58}N_2O_3$	Pharmasynthèse	≥ 99%
TODGA	$C_{36}H_{72}N_2O_3$	Pharmasynthèse	≥ 99%

Tableau 7 : Réactifs employés lors des expériences d'extraction liquide/liquide

I.2) Protocole expérimental

Les solutions organiques d'extraction ont été préparées par pesée de l'extractant puis du diluant, l'heptane. Le diluant choisi est l'heptane car c'est un alcane qui possède un faible nombre d'atome. Cela permet de diminuer le temps des simulations par dynamique moléculaire par rapport à un alcane à chaine plus longue (tel que le dodécane). De plus, c'est le seul alcane pour lequel nous avons un champ de force polarisable pour les simulations. La préparation par pesée permet de connaitre la concentration molaire et molale de l'extractant dans l'heptane.

Les expériences d'extraction d'eau ont été réalisées en contactant un volume équivalent de phase organique et d'eau déminéralisée.

Les expériences d'extraction de cations métalliques ont été réalisées en préparant une solution mère de cation dans une solution aqueuse de nitrate de lithium à 3 mol/L et contenant 0,01 mol/L d'acide nitrique. Il a été choisi de se placer dans un milieu contenant très peu d'acide pour en limiter l'extraction car à l'heure actuelle il n'est pas possible de simuler correctement

l'acide en phase organique (ou en phase aqueuse). Les solutions de nitrate d'uranyle ont été préparées à partir de nitrate d'uranium(VI) hexahydraté. Les solutions de nitrate de néodyme ont été préparées à partir de nitrate de néodyme(III) hexahydraté. Le nitrate de lithium est utilisé comme sel relarguant afin de déplacer les équilibres d'extraction et favoriser l'extraction des sels de nitrate. Avant extraction, les phases organiques ont été pré-équilibrées par contact (V_{org}/V_{aq} = 1) avec une phase aqueuse de $LiNO_3$ 3 mol/L – HNO_3 0,01 mol/L. Ensuite des volumes prédéfinis de phase aqueuse et organique ont été contactées afin d'obtenir un rapport V_{org}/V_{aq} permettant d'extraire la concentration souhaitée de cation en phase organique. L'ajustement des volumes des phases permet d'extraire des concentrations comparables de cation entre différentes solutions et ainsi de pouvoir comparer l'organisation de solutions possédant des concentrations de ligand et de soluté similaires. Les rapports utilisés sont précisés dans les chapitres suivants pour chaque extraction réalisée. Les solutions ont été agitées pendant 30 minutes puis centrifugées et enfin les phases aqueuses et organiques ont été séparées.

II) Outils expérimentaux

Les phases organiques d'extraction ont été analysées pour déterminer les concentrations d'eau et de cation. Les solutions organiques ont également été caractérisées par différentes techniques : mesure de la masse volumique, spectroscopie infrarouge et UV-visible, spectrométrie de masse à ionisation électrospray et diffusion des rayon X aux petits angles.

II.1) Dosage des solutés

II.1.1) Dosage de l'eau

La concentration d'eau dans la phase organique d'extraction est mesurée par un coulomètre suivant la méthode de dosage de l'eau par l'iode décrite par Karl-Fischer[118, 119].

La solution de titrage classiquement utilisée est une solution méthanolique de diiode I_2, de dioxyde de soufre SO_2 et d'une base tampon de type imidazole (notée RN). La réaction de titrage est la suivante :

$$H_2O + I_2 + [RNH]SO_3CH_3 + 2RN \leftrightarrow [RNH]SO_4CH_3 + 2[RNH]I$$

L'utilisation d'une méthode coulométrique permet d'assurer la production d'iode in situ par oxydation électrochimique de l'ion iodure :

$$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$$

La stœchiométrie de la réaction entre le diiode et l'eau est 1:1 donc la réaction d'une mole d'eau correspond à la libération de 2 moles d'électrons. Ainsi 2×96500 coulombs correspondent à 18 g d'eau (1 mg d'eau correspond à 10,71 coulombs). On peut donc connaitre la quantité d'eau présente par coulométrie en mesurant le courant nécessaire à la formation d'iode moléculaire.

L'appareil est constitué d'une cellule d'électrolyse où la production d'iode a lieu à l'anode. L'utilisation d'un jeu d'électrodes indicatrices en platine permet de détecter la fin du titrage. Le

dispositif est complété par un intégrateur qui mesure la charge consommée pendant la production d'iode.

Un volume d'échantillon est prélevé avec une seringue étanche et est injecté dans le milieu à travers un septum. La seringue est pesée avant et après injection permettant ainsi de connaitre la masse d'échantillon injectée. Après dosage, l'appareil indique une quantité d'eau mesurée en µg, le pourcentage massique d'eau dans la solution est ensuite calculé. Il est possible de remonter à la concentration molaire d'eau si on connait la masse volumique de la solution :

$$[H_2O] = \frac{\%_{massique\ eau}}{100} \times \frac{\rho \times 1000}{M_{eau}}$$

Avec :

- $[H_2O]$: concentration d'eau (mol/L)
- ρ : masse volumique de la solution (g/cm^3)
- M_{eau} : masse molaire de l'eau (g/mol)

L'appareil utilisé pour les mesures est un coulomètre Metrohm KF756, il permet la mesure de concentration d'eau dans une gamme comprise entre 10 µg et 10 mg d'eau. La fiabilité de la mesure est vérifiée par la titration de la quantité d'eau dans un étalon (Hydranal water standard). La quantité d'eau est déterminée sur la moyenne d'au moins 8 mesures.

II.1.2) Dosage des cations métalliques

Le dosage de l'uranyle et du néodyme a été effectué, dans la plupart des cas, par spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES). Une droite d'étalonnage est réalisée avant chaque mesure par préparation de solutions étalons contenant des concentrations connues en cations (de 1 à 50 mg/L) dans HNO_3 0,3 mol/L. La solution analysée est injectée vers le plasma via un nébuliseur. Au contact du plasma, les atomes sont ionisés et lors de la désexcitation, ils émettent un ou plusieurs rayonnements de longueurs d'ondes précises et connues. L'appareil est réglé pour mesurer l'intensité de ces longueurs d'ondes qui est proportionnelle à la concentration de cation. La droite d'étalonnage permet de remonter à la concentration de la solution.

La méthode utilisée ne permet que le dosage d'éléments en phase aqueuse. Il est donc nécessaire de désextraire les cations de la phase organique. Pour cela, on prélève 100 µL de cette solution que l'on met en contact avec 10 mL de solution aqueuse d'acide nitrique à 10^{-2} mol/L. Le fait d'avoir un volume aqueux 100 fois plus important permet de favoriser la désextraction quantitative. Les solutions initiales devant être diluées d'un facteur 1000 à 5000 pour se situer dans la gamme étalon, la désextraction permet d'obtenir une première dilution d'un facteur 100.

Dans certains cas, la concentration de nitrate d'uranyle a été mesurée par spectrométrie de fluorescence X. Cette technique permet le dosage direct de la phase organique. La solution d'extraction est diluée dans une matrice organique. Le principe de cette méthode est d'envoyer un photon X primaire sur l'échantillon qui provoque l'excitation des atomes d'uranium en déplaçant des électrons des couches internes vers les couches externes. La désexcitation de l'électron entraine l'émission d'un photon X secondaire qui est mesuré par l'appareil. Pour un élément et une matrice donnée, l'aire des pics d'énergie est proportionnelle à la concentration

de l'élément. L'appareil utilisé (Thermo Scientific - ARL QUANT'X – EDRXRF Analyser) est étalonné avec des solutions étalons contenant entre 0 et 1000 mg/L de nitrate d'uranyle.

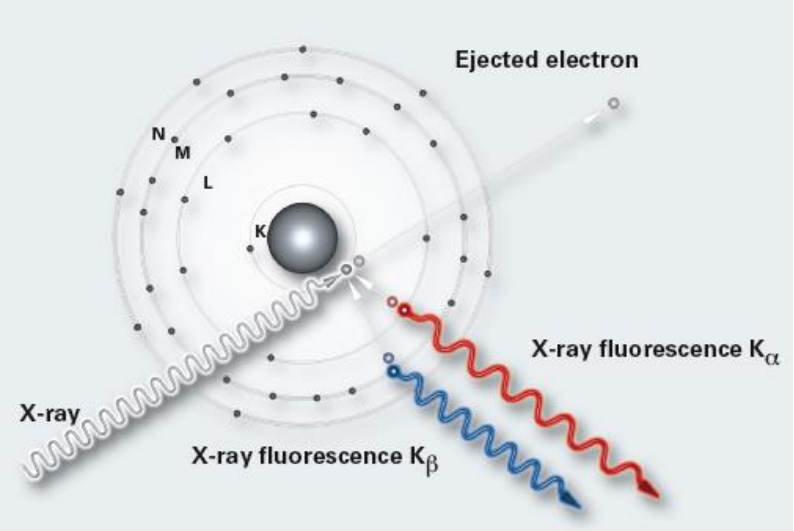


Figure 37 : Principe de la spectrométrie de fluorescence X[120]

II.2) Mesure de la masse volumique

La masse volumique des solutions organiques a été mesurée à 25°C sur un densimètre électronique (Anton Paar – Stabinger SVM 3000). La résolution de l'appareil est de $\pm 10^{-5}$ g/cm^3.

II.3) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'observer les bandes de vibration des fonctions carbonyles des molécules extractantes étudiées et de différencier si les fonctions C=O sont libres ou liées au cation. En effet l'interaction entre l'oxygène amide et le cation métallique affaiblit la liaison C=O donc la bande de vibration correspondante apparaitra pour un nombre d'onde plus petit que la bande du C=O lié. La spectroscopie IR permet aussi de vérifier la présence de nitrate après extraction. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Bruker Equinox 55 FTIR équipé d'une cellule ATR. Les spectres sont collectés entre 650 et 4000 cm^{-1} en utilisant 16 scans et avec une résolution de 2 cm^{-1}.

II.4) Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour obtenir des informations sur l'éventuelle modification de l'environnement du cation étudié. Le chapitre précédent a montré que l'usage de cette technique dans le cas de l'extraction de nitrate d'uranyle n'apportait pas d'informations supplémentaires, c'est pourquoi nous avons employé la spectrophotométrie UV-visible uniquement lors des études de l'extraction de nitrate de néodyme (dans le chapitre 4).

II.5) Spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS)

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray est une méthode d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur les complexes métal-ligand à partir d'ions détectés en phase gaz[121-125]. Son mode d'ionisation dit « doux », permet le passage des espèces de la solution à la phase gaz tout en préservant les interactions mises en jeu dans les complexes. Elle donne ainsi des informations sur la stœchiométrie des espèces[2, 4, 126-130].

Les premiers résultats de la thèse ont été obtenus sur un spectromètre Bruker Esquire-LC équipé d'une interface électrospray et d'un détecteur de type piège à ion. A partir de la partie I.3 du chapitre 3 (étude des phases organiques de MOEHA après démixtion), les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de masse Bruker microTOF Q II équipé d'une interface électrospray, d'une cellule de collision et d'un détecteur à temps de vol.

II.5.1) Principe

Le principe de l'ionisation par électrospray est de générer des ions en phase gazeuse à partir d'un liquide soumis à un champ électrique intense. Un potentiel est appliqué à la pointe d'un capillaire métallique contenant la solution. Sous l'effet de ce champ et d'un courant d'azote coaxial, le liquide est transformé en un nuage de fines gouttelettes chargées positivement ou négativement selon le mode d'ionisation. Ces gouttelettes sont balayées par un flux d'azote à contre-courant qui provoque l'évaporation progressive du solvant. La diminution de la taille des gouttelettes induit une augmentation de la densité de charge en leur sein. Lorsque les forces de répulsion électrostatique surpassent les forces de tension de surface[131-133], la gouttelette devient instable et éclate en formant des gouttelettes de seconde génération plus petites et ainsi de suite (figure 38). Après plusieurs étapes de désintégration, la densité de charge des gouttelettes devient telle que le champ électrique local conduit à la désorption des ions par effet de champ. Cela se traduit par la production d'ions en phase gazeuse, physiquement intacts et pouvant porter plusieurs charges. Les ions sont dirigés vers l'analyseur du spectromètre. Ils sont triés en fonction de leur rapport m/z (masse/charge) grâce à l'effet combiné de champs électriques et de gradients de pression.

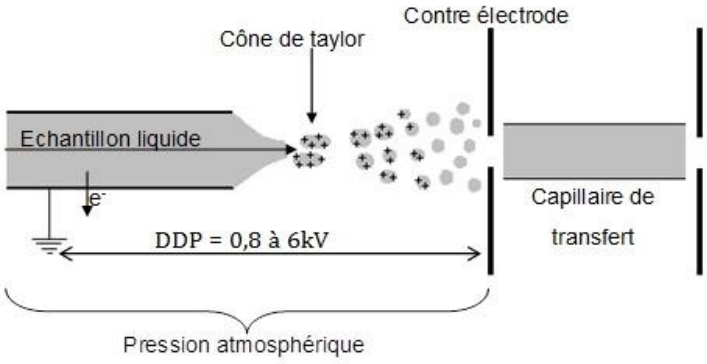


Figure 38 : Principe de l'ionisation/désorption[134]

II.5.2) Identification des espèces

L'identification des espèces enregistrées sur les spectres de masse se fait par comparaison du massif isotopique expérimental avec un massif isotopique théorique calculé à partir d'hypothèses sur la formule brute et la charge de l'ion (logiciel DataAnalysis 4.0). Un exemple est présenté sur la figure 39.

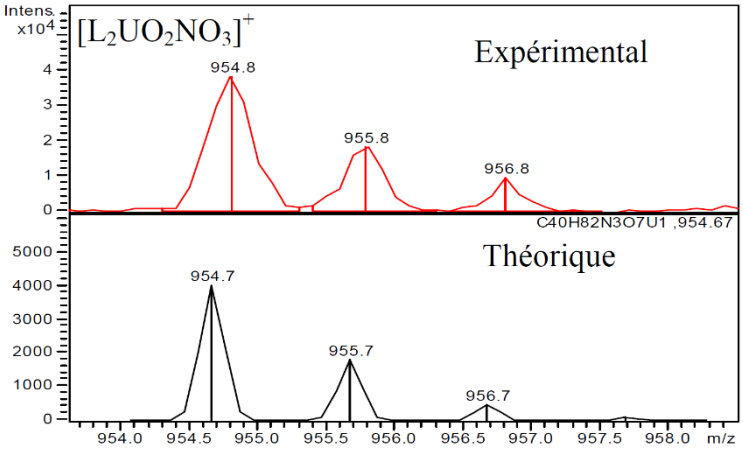


Figure 39 : Exemple de comparaison des massifs isotopiques expérimentaux et théoriques. L est le DEHiBA[43]

II.5.3) Etude MS^2

L'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem MS^2 (ou MS/MS) permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la structure et la stabilité des ions. Un ion d'intérêt, de rapport m/z choisi, est sélectionné au sein du piège à ion. Celui-ci est ensuite fragmenté par collision avec un gaz inerte (hélium ou azote). L'analyse des fragments donne des informations sur la stabilité de l'ion initial.

II.5.4) préparation des échantillons

Les phases organiques étudiées doivent être diluées avant analyse. Le choix du solvant de dilution est important car il ne doit pas modifier les espèces tout en conduisant à la formation d'un spray suffisamment stable[135, 136]. Dans notre cas, les solutions sont diluées 10000 fois dans un mélange acétonitrile/eau (50/50) ou 100 fois dans l'éthanol puis 100 fois dans un mélange acétonitrile/eau (50/50). La 1ère dilution dans l'éthanol permet une meilleure solubilisation des complexes. La dilution des solutions peut entrainer un déplacement des équilibres chimiques, par conséquent, cette technique ne sera utilisée que pour avoir des informations qualitatives sur les espèces formées.

II.6) Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) permet d'obtenir des informations sur la taille, la structure et les interactions entre particules de taille colloïdale. Cette technique est très utilisée pour la caractérisation de solutions organiques contenant des colloïdes, micelles ou protéines. Toutefois elle peut être employée pour étudier des agrégats plus petits tels que ceux présents dans les solutions organiques d'extraction liquide/liquide[3, 44, 46, 58, 75, 86, 137].

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon et de mesurer ensuite l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur de diffusion q. Le vecteur q est défini comme étant la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur diffusé. Sa norme est définie comme étant : $4\pi\sin(\theta/\lambda)$, 2θ étant l'angle de diffusion (figure 40). Son unité est l'inverse d'une longueur car il correspond à l'image d'une distance dans l'espace réciproque. L'intensité diffusée I(q) s'exprime de la manière suivante :

$$I(q) = n_p.P(q).S(q) + bdf$$

Avec:

- I(q) : intensité diffusée (cm^{-1})
- n_p : nombre de particules diffusantes (cm^{-3})
- P(q) : le facteur de forme relatif à la taille et à la géométrie de la particule (cm^2)
- S(q) : le facteur de structure relatif aux interactions entre particules.
- bdf : le bruit de fond (cm^{-1})

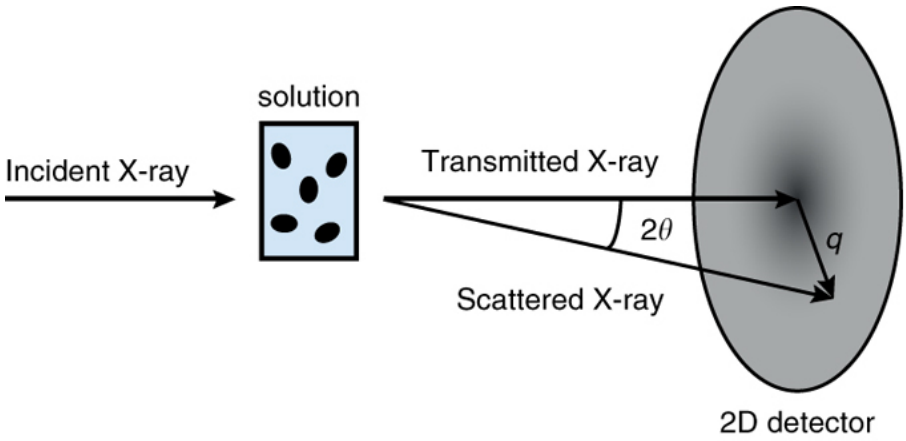


Figure 40 : principe de la diffusion des rayons X aux petits angles[138]

Les mesures sont effectuées sur un banc de diffusion (construit par Xenocs) utilisant une source de molybdène (λ = 0,71 Å). La gamme de q mesurée est comprise entre 0,03 $Å^{-1}$ et 3 $Å^{-1}$ (on parle alors de diffusion des rayons X aux petits et moyens angles). La résolution expérimentale est Δq/q = 0,05 qui n'est pas optimal pour la mesure de valeur de q > 0,5 $Å^{-1}$. Il faudrait en toute rigueur déconvoluer l'expérience par la fonction de résolution, ce qui amènerait beaucoup plus de bruit sur le signal récolté donc cette étape n'est pas effectuée. Les échantillons sont placés dans des capillaires de 1 ou 2 mm de diamètre en fonction de leur concentration. Les intensités mesurées sont corrigées du bruit de fond et de la diffusion du capillaire suivant l'équation suivante :

$$I(q)_{corr} = K_{PEG} \times \frac{I(q)_{éch} - 8}{e_{éch} \times T_{éch} \times t_{acq}} - \frac{I(q)_{cap} - 8}{e_{éch} \times T_{cap} \times t_{acq}}$$

Avec :

- $I(q)_{éch}$: l'intensité diffusée par l'échantillon avant traitement (cm^{-1})
- $I(q)_{cap}$: l'intensité diffusée par un capillaire vide (cm^{-1})
- K_{PEG} : facteur de correction d'intensité déterminé à partir de la diffusion d'un échantillon de PolyEthylèneGlycol (PEG) utilisé comme standard de calibration
- $e_{éch}$: l'épaisseur de l'échantillon (cm)
- $T_{éch}$: la transmission de l'échantillon
- T_{cap} : la transmission du capillaire vide
- T_{acq} : le temps de mesure (s)
- 8 : correspond au bruit de fond de l'appareil mesuré expérimentalement

L'utilisation d'une source molybdène (17,45 keV) sur les solutions contenant de l'uranium entraine une augmentation de l'intensité mesurée à cause de la fluorescence de l'atome d'uranium. Pour soustraire la fluorescence, les intensités diffusées d'une solution de même concentration en extractant sans uranium sont mesurées puis on soustrait la différence d'intensité entre les maximums du pic à 1,42 $Å^{-1}$ (pic solvant). Ce pic correspond aux chaines alkyles en solutions (interactions entre les CH_2).

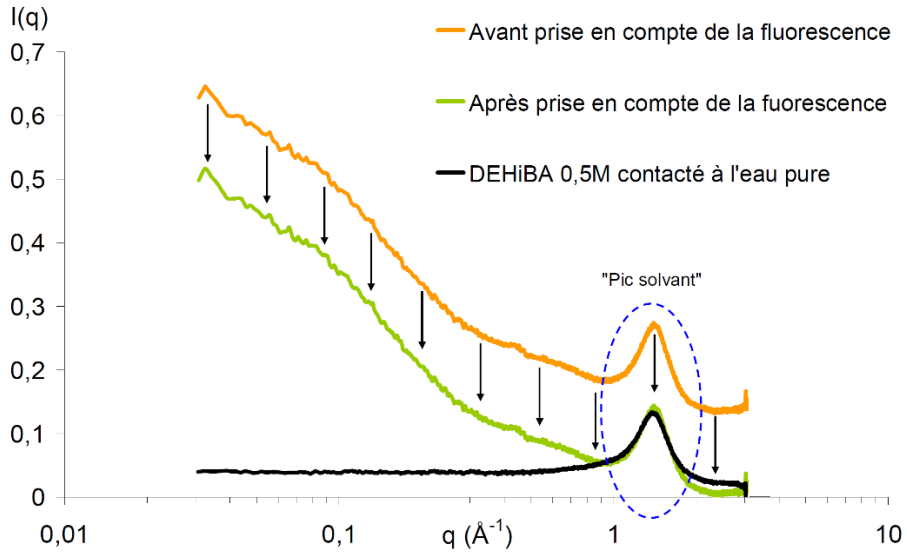


Figure 41 : Exemple de la prise en compte de la fluorescence de l'uranium par soustraction entre l'intensité du pic solvant de la solution contenant de l'uranium et de la même solution sans uranium[43]

III) Simulation par dynamique moléculaire

Après avoir été caractérisées expérimentalement, les solutions d'extraction ont été simulées par dynamique moléculaire.

III.1) Principe

La détermination au cours du temps des positions atomiques dans un milieu est possible par des simulations de dynamique moléculaire. Dans ces simulations, le temps est un paramètre discret qui est définit selon un pas (en général la femtoseconde) et qui correspond aux instants ou l'on souhaite déterminer la position des atomes. La position des espèces est calculée grâce aux forces d'interaction (ou potentiel dont elles dérivent) qui ont lieu entre les atomes. Lorsque les potentiels sont calculés par les principes de la mécanique quantique, on parle de dynamique moléculaire « ab initio ». Si les potentiels sont déterminés par des modèles empiriques aussi nommés « champ de force », on parle de dynamique moléculaire classique. Au cours de cette thèse, du fait de la grande taille des systèmes étudiés, la dynamique moléculaire classique a été utilisée. Le potentiel d'un champ de force peut s'écrire comme une somme de potentiels représentant chacun un phénomène microscopique. Dans notre cas, nous avons utilisé le champ de force parm99[139, 140] en prenant en compte les effets de polarisation car ils sont nécessaires pour une bonne représentation des forces de dispersion et des interactions avec des cations chargés[141]. Les trajectoires de dynamique moléculaire sont calculées en utilisant le logiciel AMBER 14[142]. Le potentiel du champ de force peut s'écrire de la manière suivante :

Termes liés

$$V(r) = \sum_{\text{liaisons}} K_r\,(r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta\,(\theta - \theta_{eq})^2$$

$$+ \sum_{\text{dièdres et impropres}} \frac{V_n}{2}[(1 + \cos(n\varphi - \gamma)]$$

Termes non liés

$$+ \sum_{i<j} [\frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_O\varepsilon_r . r_{ij}} + \varepsilon_{ij} . [(\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}})^{12} - 2 . (\frac{r_{ij}^*}{r_{ij}})^6]] + U_{pol}$$

Les termes liés qui définissent les interactions intramoléculaires sont constitués des paramètres suivants :

- (K_r, r_{eq}), (K_θ, θ_{eq}), (V_n, n, γ) qui sont des termes constants caractérisant chaque type de liaison, d'angle et d'angle dièdre ou impropre.
- r, θ, φ qui sont les distances, angles et angles dièdres définissant le système étudié.

Le premier terme définissant les interactions non liées (interaction électrostatique) est constitué des interactions coulombiennes et du potentiel de Lennard-Jones :

- q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j
- ε_r est la constante diélectrique du milieu, ε_0 est la constante diélectrique du vide.
- r_{ij} est la distance interatomique entre les atomes i et j
- r_{ij}^* et ε_{ij} sont des paramètres définissant l'interaction entre les deux atomes avec $r_{ij}^* = r_i^* + r_j^*$ et $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i . \varepsilon_j)^{1/2}$

L'énergie de polarisation est définie comme étant[143] :

$$U_{pol} = -\frac{1}{2}\sum_{i} \mu_i E_i^0$$

Avec :

- $\mu_i = \alpha_i E_i$ et $E_i = E_i^0 + \sum_{j=1\, j\neq i} T_{ij}\mu_j$
- μ_i : moment dipolaire induit de l'atome i
- α_i : polarisabilité de l'atome i
- $E_i^0 = \sum_{j=1\, j\neq i} q_j \frac{r_{ij}}{(r_{ij})^3}$, champ électrostatique provenant des charges entourant l'atome i
- $T_{ij} = \frac{1}{(r_{ij})^3}(3r_{ij}\frac{r_{ij}}{(r_{ij})^2} - 1)$, tenseur des dipôles
- q_j : charge de l'atome j
- r_{ij} distance entre l'atome j et l'atome i

A partir du champ de force utilisé, la position et la vitesse des particules sont déterminées pour chaque instant t par résolution de l'équation de la seconde loi de Newton en utilisant l'algorithme d'intégration de Verlet.

III.2) Paramètres utilisés

Pour simuler une solution, nous utilisons une boite de simulation contenant un certain nombre d'atome ou de molécule. Les systèmes étudiés sont petits par rapport à une solution réelle et dans ce cas, un nombre important d'espèces simulées pourrait se situer sur les surfaces de la boite. Ceci pourrait entrainer des effets de bord qui fausseraient les simulations. Pour remédier à ce problème nous utilisons des conditions périodiques aux limites. C'est-à-dire que la boite de simulation est virtuellement répliquée dans les 3 directions de l'espace et que si durant la simulation, une particule quitte la boite, elle est remplacée par son image par le côté opposé de la boite. Ce principe de périodicité des boites de simulation impose d'utiliser une distance « cut-off » lors du calcul des interactions entre particules. Cette distance doit être inférieure à la moitié de la longueur de la boite sinon lors du calcul des interactions, une particule et son image peuvent être prises en considération (figure 42). En pratique nous utilisons un « cut-off » de 15 Å.

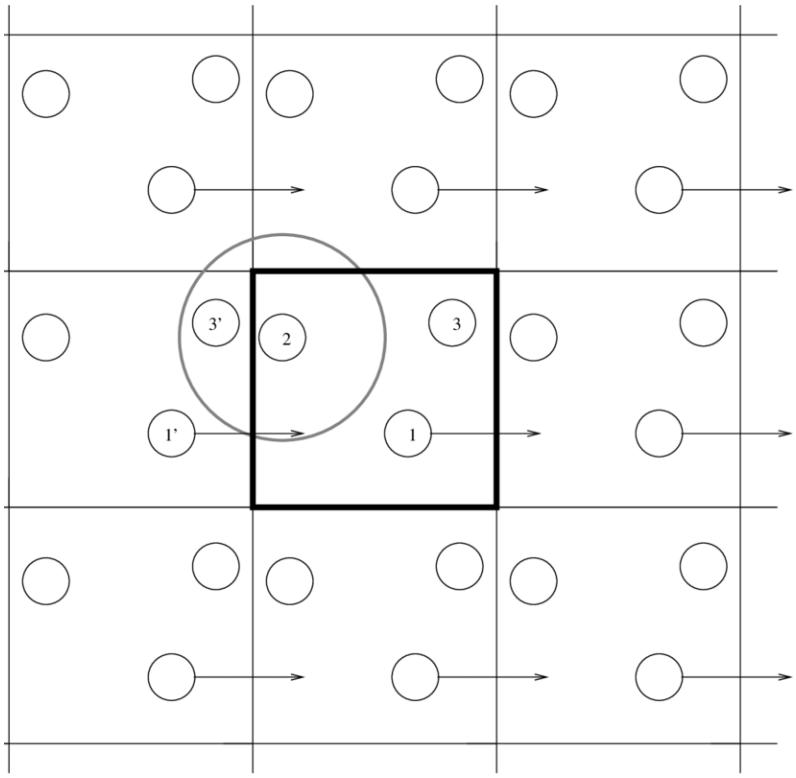


Figure 42 : Schéma des conditions périodiques lors d'une simulation par dynamique moléculaire. Le carré central (en gras) représente la boite de simulation primaire entourée de ses images périodiques. Si une particule sort de la boite centrale, elle est remplacée par son image par le côté opposé. Le cercle entourant la particule marquée « 2 » représente la distance de « cut-off » jusqu'où sont calculées les interactions[144].

Le calcul des interactions à longue distance qui peut être problématique dans le cas des systèmes périodiques est effectué par la méthode d'Ewald[145, 146] qui permet de sommer les interactions entre une particule et toutes ses images périodiques.

Les charges atomiques partielles ont été calculées en utilisant la méthode RESP[147, 148] (Restricted ElectroStatic Potential). Les molécules d'eau sont décrites par le modèle POL3[149]. Les paramètres Lennard-Jones du cation uranyle ont été optimisés dans des études précédentes[150, 151] afin de prendre en compte les effets de polarisation. Les équations sont intégrées numériquement en utilisant un pas de 1 femtoseconde.

Pour se rapprocher le plus possible des conditions expérimentales, les simulations sont réalisées à pression constante (1 bar) et à température constante (298 K). Cela signifie que nous nous plaçons dans l'ensemble thermodynamique isotherme isobare NPT. La pression est régulée de manière isotropique en utilisant un barostat de Berendsen et la température est régulée par un algorithme de Berendsen[152] qui assure que l'énergie cinétique totale du système corresponde à la température demandée.

Pour la réalisation des simulations, une première étape d'équilibration du système à lieu pendant 5 ns puis les trajectoires sont produites pendant au moins 5 ns et éventuellement prolongées jusqu'à 20 ns dans le cas des solutions très visqueuses. Il est estimé que les trajectoires n'ont plus besoin d'être prolongées lorsqu'il n'y a plus de changements dans le calcul des intensités

diffusées. Les paramètres des fichiers d'entrés pour les simulations ainsi que les charges ponctuelles utilisées sur les molécules sont précisés en annexe 2.

III.3) Construction des boites de simulation

Les fractions molaires de chaque constituant sont déterminées en convertissant les concentrations molaires déterminées expérimentalement en concentrations molales (mol/kg heptane). La molalité de l'extractant est connue expérimentalement (préparation par pesée). Cela permet de déterminer pour un nombre donné de molécules d'heptane, le nombre de molécules ou d'atomes des autres constituants. La relation suivante est utilisée pour convertir les concentrations molaires :

$$m_x = \frac{1000.\, c_x}{1000.\, \rho_{éch} - \sum_i c_i M_i}$$

La conversion de l'échelle des molalités à l'échelle des molarités s'effectue avec la relation suivante :

$$c_x = \frac{1000.\, c_x.\, \rho_{éch}}{1000 + \sum_i m_i M_i}$$

Avec :

- m_x : concentration molale du composé X (mol/kg)
- c_x : la concentration molaire du composé X (mol/L)
- $\rho_{éch}$: la masse volumique de l'échantillon (g/cm^3)
- c_i et m_i : respectivement les concentrations molaires (mol/L) et molales (mol/Kg) de chaque composé i de la solution
- M_i : la masse molaire (g/mol) de chaque composé i de la solution

Les boites sont ensuite construites en utilisant le programme Packmol[153] qui permet de créer les boites en définissant le nombre de chaque espèce. Les boites de simulation utilisées font environ 90 Å de longueur. Dans un premier temps les espèces sont réparties de manière aléatoire dans la boite. Par la suite si les simulations ne sont pas satisfaisantes avec ce point départ, des points de départ avec les complexes préformés et/ou des contraintes sur certaines distances sont testés. Ces points de départs « orientés » sont déterminés à partir de données spectroscopiques ou spectrométriques expérimentales. Dans tous les cas, les cations métalliques sont accompagnés du nombre de nitrate nécessaire pour assurer l'électroneutralité (2 pour l'uranyle et 3 pour le néodyme) car ce sont des systèmes d'extraction par solvatation.

III.4) Etude des trajectoires simulées

Les intensités diffusées aux petits angles théoriques sont calculées à partir des trajectoires grâce au logiciel nMOLDYN[154]. Les facteurs de structure sont calculés entre 0,03 et 3 $Å^{-1}$ avec un pas de 0,01$Å^{-1}$. Pour pouvoir être comparées entre elles, les intensités expérimentales et calculées sont normalisées en définissant la valeur du maximum du pic à

1,42 $Å^{-1}$ égale à 1. Les paramètres utilisés pour le calcul avec nMOLDYN sont précisés en annexe 2.

Le logiciel VMD[155] est utilisé pour réaliser des prises de vues des simulations. Il est également utilisé pour calculer les fonctions de distribution radiale (RDF) des espèces simulées. La RDF correspond à la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre atome donné. Elle peut s'exprimer de la façon suivante :

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr$$

Avec :

- g(r) : fonction de distribution radiale
- r : distance à partir de l'atome de référence
- ρ : densité de particules (N/V, nombre de particules dans un volume V divisé par V)

La RDF est calculée en construisant un histogramme sur une couronne sphérique d'épaisseur « dr » (figure 43). L'opération ne peut être effectuée que si la RDF varie peu dans l'intervalle compris entre r et r + dr. Pour cela nous utilisons un petit intervalle avec dr = 0,01 Å.

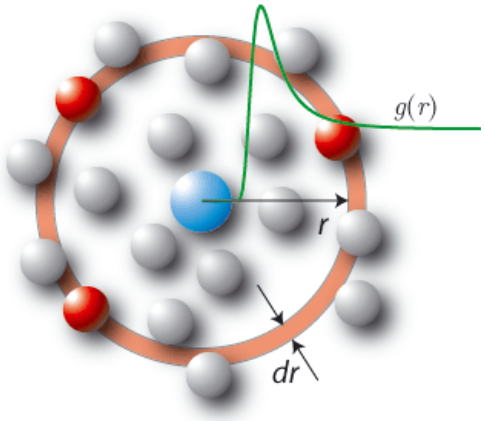


Figure 43 : principe du calcul de la fonction de distribution radiale[156]

L'étude des RDF centrées sur les cations métalliques permet de déterminer les distances auxquelles sont le plus probablement situées les espèces entourant ces cations. Une fonction de distribution radiale est composée d'un ou plusieurs pics. La distance correspondant au maximum de chaque pic indique une probabilité élevée pour les deux atomes étudiés d'être à cette distance l'un de l'autre. L'intégration de ce pic permet de déterminer le nombre moyen d'atome à cette distance privilégiée. S'il y a plusieurs pics sur la RDF, il faut soustraire à l'intégrale de ceux-ci, la valeur de l'intégrale des pics précédents afin de ne calculer que le nombre moyen d'atome pour le pic considéré.

Le programme CPPTRAJ[157] est utilisé pour compter le nombre d'un certain type d'atomes voisins d'un type d'atome donné au sein d'une sphère de rayon r. La commande « contacts » permet de définir un type d'atome de référence (par exemple l'uranium) et de compter pour une distance r (définit en fonction des résultats des RDF) le nombre d'atomes du même ou d'un autre type (exemple l'uranium) présent dans une sphère de rayon r et centrée sur l'atome de référence (figure 44). Ce comptage est fait pour tous les pas de la dynamique et pour tous les

atomes définis. Dans le cas de l'exemple avec l'uranium, cela permet de savoir combien d'uranyle entourent chaque uranyle est ainsi de déterminer la proportion d'espèce mono et polymétallique. De plus cela permet de compter individuellement le nombre de voisin autour d'un atome contrairement à la RDF qui donne un nombre moyen de voisin.

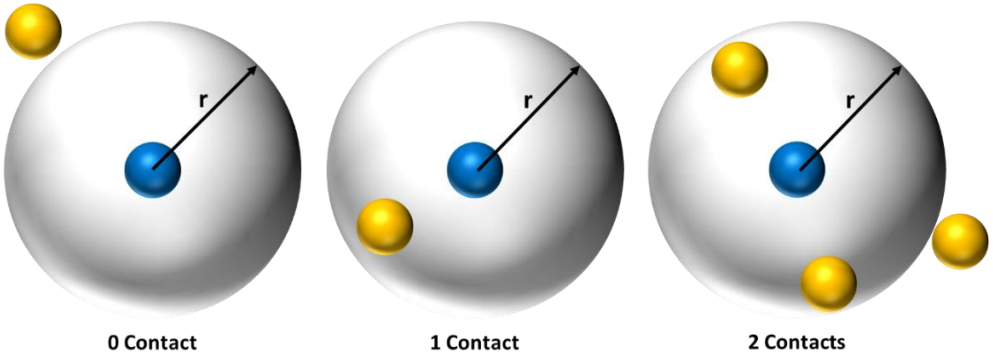


Figure 44 : Schéma du principe de fonctionnement du comptage du nombre de voisin. La distance r est déterminée à partir des fonctions de distribution radiale.

Chapitre 3 : EXTRACTION D'EAU ET DE NITRATE D'URANYLE PAR DES EXTRACTANTS A FONCTION AMIDE

Dans le cadre d'un procédé de recyclage du combustible nucléaire de type GANEX, la première étape consiste à diminuer la charge d'uranium en extrayant sélectivement celui-ci par rapport aux autres cations métalliques comme le plutonium (IV) et les actinides et lanthanides (III). Pour cette étape c'est la famille des monoamides qui a été sélectionnée. Dans ce chapitre il a été choisi d'étudier deux monoamides différents, le DEHBA et le MOEHA. Ces molécules ont été choisies car elles possèdent des structures assez différentes. L'objectif de cette étude est de caractériser l'organisation de solutions d'extraction constituées de ces molécules dans l'heptane après extraction d'eau ou de nitrate d'uranyle. Cette étude permettra de mettre en avant s'il existe des différences dans l'organisation de ces solutions en fonction du monoamide et ainsi de faire le lien entre la structure de la molécule et l'arrangement supramoléculaire des solutions d'extraction.

Dans tout procédé de séparation par extraction liquide/liquide, la formation d'une troisième phase est un phénomène que l'on cherche absolument à éviter. Pour rappel, cela correspond à la démixtion de la phase d'extraction en deux phases distinctes : une phase légère et une phase lourde (ou 3ème phase) très concentrée en ligand et soluté. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'organisation des phases de MOEHA dans l'heptane après extraction de forte concentration de nitrate d'uranyle et démixtion. La caractérisation structurale de ces phases a pour objectif de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la démixtion en obtenant une description précise de l'organisation de ces solutions.

La troisième partie de ce chapitre s'intéresse à l'extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par le malonamide DMDOHEMA. L'intérêt de cette partie est essentiellement fondamental. Il est intéressant de caractériser les solutions d'extraction de DMDOHEMA afin de comparer l'organisation des solutions avec les solutions de monoamide. De cette façon il est possible d'étudier l'impact sur l'organisation en solution de la présence de deux fonctions amides sur la même molécule.

I) Cas des monoamides : DEHBA et MOEHA

I.1) Extraction d'eau

Les phases organiques contenant différentes concentrations de monoamide dans l'heptane ont été contactées avec de l'eau pure dans le but de déterminer leur organisation et spéciation après extraction d'eau. Après agitation et séparation, les phases organiques sont analysées afin de mesurer leurs masses volumiques et de déterminer leurs compositions. A partir des résultats expérimentaux, les fractions molaires de chacun des constituants ont été calculées et utilisées pour construire des boites de dynamique moléculaire ayant la même composition que les solutions expérimentales.

I.1.1) composition des solutions expérimentales

Il a été montré expérimentalement dans le cas des malonamides que l'organisation est dépendante de la concentration d'extractant[47] et que la concentration d'eau extraite est reliée à cette organisation. Il a aussi été montré la dépendance de l'organisation en fonction de la concentration pour le monoamide DEHiBA[3, 43]. Par conséquent, Il a été choisi d'étudier quatre concentrations de monoamide dans l'heptane, 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 mol/L afin d'étudier l'impact de l'augmentation de la concentration en extractant sur l'organisation de la solution. Les compositions des solutions d'extraction expérimentales et les compositions des boites de simulation associées sont présentées dans le tableau 8.

	Expériences			**Simulations**			
	Concentration (mol/L)		ρ_{exp} (g/cm^3)	ρ_{calc} (g/cm^3)	Nombre de molécules		
	L	H_2O			heptane	L	H_2O
DEHBA	0,5	0,013	0,715	0,709	1500	137	4
	1,0	0,059	0,754	0,749	1035	241	14
	1,5	0,096	0,783	0,778	1035	507	32
	2,0	0,187	0,819	0,817	1035	1090	102
MOEHA	0,5	0,030	0,709	0,705	1500	127	8
	1,0	0,079	0,742	0,742	2000	434	34
	1,5	0,152	0,769	0,767	1200	521	56
	2,0	0,246	0,799	0,797	2000	1576	194

Tableau 8 : Composition des solutions d'extractions expérimentales, des boites de simulation associées et des masses volumiques expérimentales (ρ_{exp}) et calculées (ρ_{exp}) correspondantes. L est l'extractant

On observe que la concentration d'eau extraite augmente avec la concentration d'extractant. Cependant le rapport $[H_2O]_{org}/[L]_{org}$ est toujours faible (<0,13) quel que soit le ligand et sa concentration. Les quantités d'eau extraites par le DEHBA sont du même ordre de grandeur[43] que celles extraites par le monoamide DEHDMBA et légèrement inférieures à celles des monoamides DEHiBA et MOEHA. Pour des solutions de 1 mol/L dans l'heptane, les concentrations d'eau sont respectivement 0,06 ; 0,05 ; 0,07 et 0,08 mol/L pour DEHBA, DEHDMBA, DEHiBA et MOEHA. Les solutions de MOEHA extraient une plus grande quantité d'eau en phase organique (environ 1,4 fois plus d'eau extraite que DEHBA).

I.1.2) Caractérisation DXPA

Afin d'étudier l'organisation moléculaire et supramoléculaire des solutions, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été menées. Les intensités diffusées aux petits angles de ces solutions sont présentées sur la figure 45 – a et c.

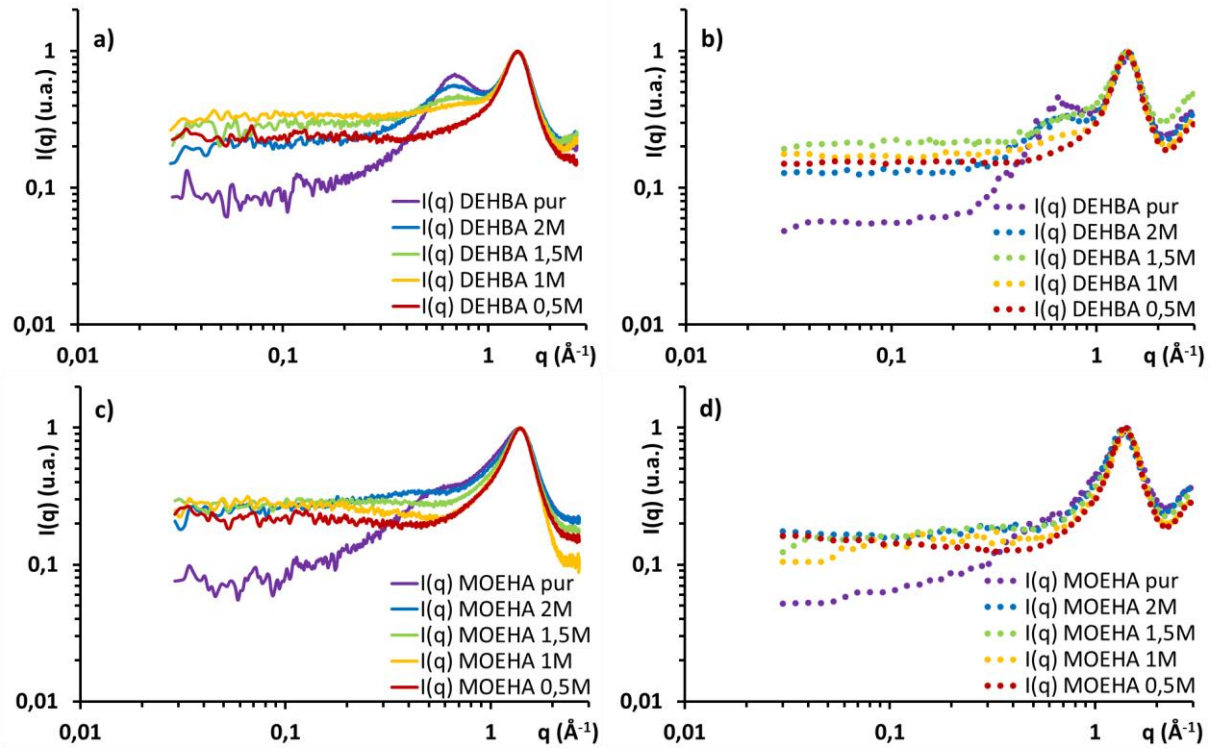


Figure 45 : Intensités diffusées aux petits expérimentales des solutions de DEHBA (a) et MOEHA (c) dans l'heptane après extraction d'eau et intensités diffusées calculées à partir des simulations des solutions de DEHBA (b) et MOEHA (d)

Une première analyse des intensités diffusées expérimentales permet de tirer quelques conclusions. Premièrement, on observe la présence d'un pic à 1,42 $Å^{-1}$ qui est commun à toutes les courbes de diffusion représentées. Il correspond, dans l'espace réel à une corrélation spatiale forte des carbones des chaines aliphatiques en interactions dans le diluant, dans l'extractant pur et/ou entre l'extractant et le diluant. Ce pic sert de référence pour normaliser les intensités diffusées (maximum du pic normalisé à 1), cette concentration de carbone étant toujours très importante.

Concernant les solutions de DEHBA (figure 45 - a), un second pic de corrélation autour de 0,7 $Å^{-1}$ à partir de [DEHBA] = 1 mol/L est présent et se dessine plutôt comme un épaulement car il est assez large, plus ou moins intense et assez proche du premier pic. Son intensité augmente mais il ne se déplace pas avec l'augmentation de la concentration de DEHBA. Visible sur les spectres DXPA de solvants organiques contenant des parties polaires et à des positions variables en *q* en fonction de la longueur des chaines alkyles, il est attribué à une corrélation spatiale entre les parties polaires, riches en électrons[158, 159], ici les fonctions amides de l'extractant. Ce pic a déjà été observé pour les solutions de monoamides DEHiBA et DEHDMBA[43]. La position fixe de ce pic indique que par dilution, les molécules d'extractant ne se dispersent pas dans le diluant mais plutôt se « clusterise », pour les concentrations

comprises entre 1 et 3 mol/L (extractant pur). L'intensité croissante de ce pic en fonction de la concentration d'extractant est le signe d'une plus forte corrélation ou d'un plus grand nombre de parties polaires corrélées.

Concernant les solutions de MOEHA, un pic de corrélation est également présent mais celui-ci apparait à partir d'une concentration plus élevée d'extractant ([MOEHA] = 1,5 mol/L). De plus, il est moins intense et plus élargi sur une large gamme de valeurs de q ($0,25 < q < 0,5$ $Å^{-1}$). C'est le signe d'une distance de corrélation beaucoup moins bien définie entre les fonctions amides ou d'une concentration locale de fonctions plus faible.

La comparaison des deux monoamides montre que les solutions de MOEHA sont organisées en agrégats plus gros (q plus petits) et plus polydispersés en taille (plus large gamme de q) que les solutions de DEHBA. Enfin, l'absence d'augmentation significative de l'intensité diffusée aux petits angles, indique que dans tous les cas, il n'y a pas formation d'agrégats denses, susceptibles de créer un contraste électronique suffisant pour être observé aux petits angles.

I.1.3) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

Les boites de simulation de dynamique moléculaire ont été construites et équilibrées avec le nombre de molécules déterminé expérimentalement. Puis les intensités diffusées aux petits angles théoriques ont été calculées à partir des trajectoires simulées pour chaque solution (figure 45 - b et d). Les intensités calculées sont en accord avec celles mesurées expérimentalement. Le pic à 1,42 Å est bien reproduit ainsi que la position du pic de corrélation pour chaque monoamide. L'augmentation de l'intensité du pic de corrélation avec l'augmentation de la concentration d'extractant est également reproduite. La correspondance entre les intensités expérimentales et calculées permet de considérer les simulations représentatives des solutions expérimentales.

Afin de décrire et quantifier les espèces formées dans les solutions organiques, les fonctions de distribution radiale (RDF) ont été calculées sur l'ensemble des trajectoires pour déterminer les distances de corrélations entre les atomes d'oxygène (oxygènes de la fonction amide et de l'eau). Pour chaque RDF, la distance correspondant au maximum du pic et le nombre d'atome calculé à partir de l'intégration de la RDF jusqu'à la fin du pic sont reportés dans le tableau 9. Dans les cas où il y a deux pics pour une RDF, le nombre d'atome correspondant au deuxième pic est celui donné par l'intégrale moins le nombre d'atomes du premier pic. Pour exemple, les RDF de l'oxygène amide centrées sur l'oxygène amide sont reportées sur la figure 46. On remarque que les g(r) des solutions à 0,5 mol/L de monoamide sont assez bruités, les solutions étant relativement diluées. La plus faible statistique sur ces solutions provoque ce « bruit ». Les graphiques des autres RDF sont fournis en annexe 3 (figure A.1 à 8).

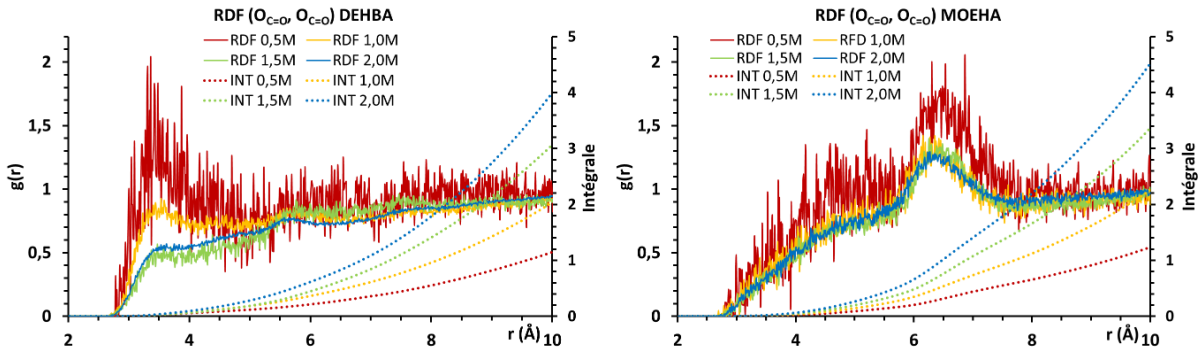


Figure 46 : Fonctions de distribution radiale des oxygènes des fonctions amides centrées sur les oxygènes des fonctions amides pour DEHBA (gauche) et MOEHA (droite) dans l'heptane. L'axe de gauche correspond aux RDF (traits pleins) et l'axe de droite correspond à l'intégrale (traits pointillés).

	[L]	[H_2O]	pic	($O_{c=o}$, $O_{c=o}$)		($O_{c=o}$, O_{eau})		(O_{eau}, O_{eau})	
				d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
DEHBA	0,5	0,013	**1er**	3,6	0,05	2,8	0,02	-	-
			2ème	-	-	-	-	-	-
	1,0	0,059	**1er**	3,6	0,08	2,8	0,05	2,8	0,2
			2ème	-	-	-	-	-	-
	1,5	0,096	**1er**	3,6	0,08	2,8	0,05	2,8	0,7
			2ème	5,7	0,5	-	-	-	-
	2,0	0,187	**1er**	3,6	0,1	2,8	0,08	2,8	1,2
			2ème	5,7	0,6	5,0	0,08	-	-
MOEHA	0,5	0,030	**1er**	6,4	0,5	2,8	0,05	2,8	0,4
			2ème	-	-	-	-	-	-
	1,0	0,079	**1er**	6,4	0,9	2,8	0,07	2,8	0,4
			2ème	-	-	-	-	-	-
	1,5	0,152	**1er**	6,4	1,4	2,8	0,1	2,8	0,7
			2ème	-	-	-	-	-	-
	2,0	0,246	**1er**	6,4	2,0	2,8	0,1	2,8	1,5
			2ème	-	-	5,0	0,15	-	-

Tableau 9 : Environnement moyen des atomes calculés à partir des RDF pour DEHBA et MOEHA dans l'heptane. $O_{c=o}$ est l'oxygène de la fonction amide et O_{eau} est l'oxygène de l'eau. Le premier atome entre crochets est celui sur lequel est centré la RDF, N est le nombre du deuxième atome entre crochets intégré à partir de la RDF pour le pic à la distance correspondante

- Solutions de DEHBA dans l'heptane

Concernant les solutions de DEHBA, l'étude de la RDF ($O_{c=o}$, $O_{c=o}$) permet de déterminer la distance d'équilibre (probabilité la plus élevée) entre les oxygènes des fonctions amides et par intégration de calculer le nombre moyen de fonction amide à cette distance pour chaque groupement amide. Un premier pic est observé pour une distance relativement courte de 3,6 Å qui indique que des molécules de DEHBA sont en interaction entre elles. L'intégration de la fonction indique qu'une faible quantité de DEHBA est en interaction à cette distance. La valeur de l'intégration augmente légèrement (de 0,05 à 0,1) quand la concentration de monoamide augmente de 0,5 à 2 mol/L. A partir de [DEHBA] = 1,5 mol/L, un second pic apparait aux

alentours de 5,7 Å, indiquant la présence d'une interaction entre les extractants à une plus grande distance.

L'étude de la RDF ($O_{c=o}$, O_{eau}) informe sur la distance la plus probable entre les oxygènes amides et les oxygènes des molécules d'eau. Cette distance est de 2,8 Å et le nombre moyen de molécule d'eau à cette distance augmente avec la concentration de DEHBA (de 0,02 à 0,08 pour une concentration de 0,5 à 2 mol/L).

La distance d'équilibre entre les molécules d'eau est déterminée par la RDF (O_{eau}, O_{eau}). Un pic est présent à 2,8 Å indiquant une forte probabilité de trouver cette distance entre deux oxygènes de molécule d'eau. La probabilité qu'une molécule d'eau ait une autre molécule d'eau dans sa première sphère augmente à la fois avec l'augmentation de la concentration de DEHBA et d'eau dans la solution. Cela signifie que l'augmentation de la concentration de monoamide en solution provoque la formation d'agrégats avec plusieurs molécules d'eau (à 2 mol/L, chaque molécule d'eau a en moyenne 1,2 molécules d'eau à 2,8 Å).

Afin de quantifier précisément le nombre de molécule de DEHBA impliquée dans les agrégats, le nombre de DEHBA présent dans un rayon de 4 Å (fin du premier pic de la RDF) et 6 Å (fin du second pic) a été calculé pour chaque molécule de DEHBA sur toutes les trajectoires. L'analyse dans un rayon de 4 Å montre la présence de dimères à courte distance (« dimère court ») qui sont liés par interaction dipôle-dipôle et l'analyse dans un rayon de 6 Å met en évidence la formation d'objets de plus grandes tailles (« dimère long »). Le pourcentage de chaque type d'espèce pour chaque simulation est reporté dans le tableau 10.

	Concentration (mol/L)	Monomère	Dimère « court »	Dimère « long »	Trimère	Tétramère	Pentamère
DEHBA	0,5	90 %	5 %	5 %	0 %	0 %	0 %
	1	61 %	8 %	26 %	5 %	0 %	0 %
	1,5	53 %	7 %	31 %	8 %	1 %	0 %
	2	42 %	4 %	40 %	13 %	1 %	0 %
MOEHA	0,5	93 %	/	7 %	0 %	0 %	0 %
	1	42 %	/	39 %	15 %	4 %	0 %
	1,5	27 %	/	39 %	24 %	9 %	1 %
	2	30 %	/	34 %	23 %	10 %	3 %

Tableau 10 : Pourcentage de molécules de monoamide impliquées dans les différentes espèces pour des solutions de DEHBA et MOEHA dans l'heptane. Dimère « court » sont les molécules en interaction dipôle-dipôle et dimère « long » sont les molécules en interaction au travers de molécules d'eau

La proportion de dimères à courte distance est faible, moins de 8% pour les quatre solutions de DEHBA. Pour la plus faible concentration (0,5 mol/L), il y a essentiellement des monomères (90%), 5% des monoamides sont impliqués dans des dimères « courts » (Figure 48-a) et les 5% restant forment des dimères à longue distance. Dans les dimères « longs », les molécules de DEHBA sont liées entre elles via une ou plusieurs molécules d'eau comme on peut le voir sur la figure 48 - c et d.

Pour les concentrations de DEHBA plus élevées, le pourcentage de monomères diminue fortement, allant de 61% pour [DEHBA] = 1 mol/L jusqu'à 42% pour la solution la plus

concentrée. Simultanément, la proportion de monoamides formant des dimères « longs » augmente de 26% à 40% et certains sont impliqués dans des agrégats plus grands (5 à 13% dans des trimères et environ 1% dans des tétramères). Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de DEHBA entraine l'augmentation des interactions à longue distance entre les monoamides. Dans tous les cas, les interactions ayant lieu entre ces molécules sont faibles et soumises à de nombreux échanges, comme le prouve le pic de corrélation large sur la RDF ($O_{c=o}$, $O_{c=o}$) de la figure 46. Ces deux différents types d'interactions sont illustrés sur la figure *47* qui montre la distribution des agrégats de monoamides au sein des boites. Les molécules de DEHBA surlignées en violet correspondent à celles où les groupements C=O sont à une distance de 4 Å et les molécules surlignées en vert sont celles dont les groupements C=O sont à une distance de 6 Å. Les structures prédominantes observées dans ces boites de simulation (à partir de [DEHBA] = 1 mol/L) sont les dimères en interaction dipôle-dipôle ou liés au travers de molécules d'eau. Des exemples de ces structures sont présentés sur la figure 48.

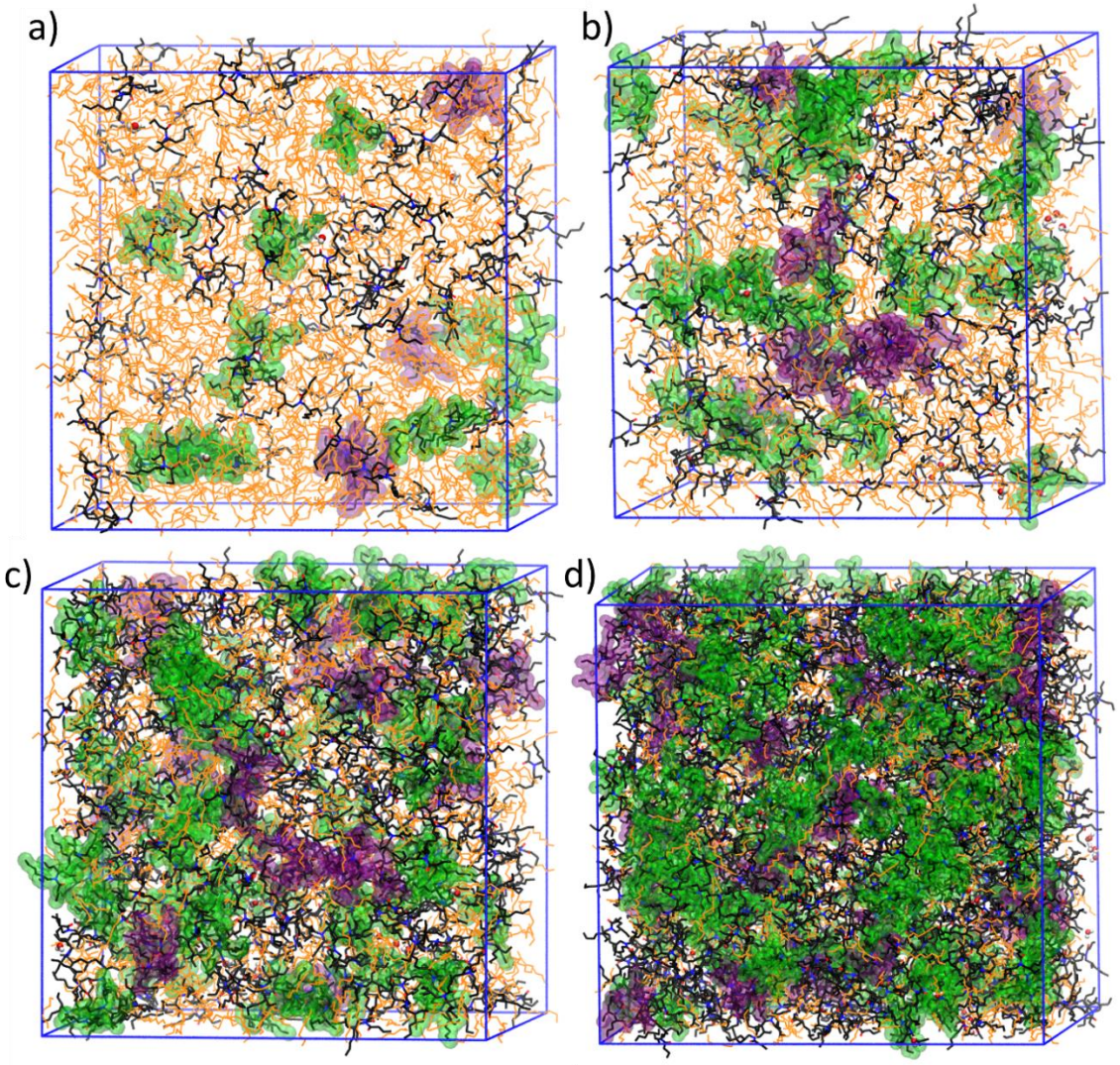


Figure 47 : Images des boites de simulation des solutions de DEHBA dans l'heptane, a) 0,5 mol/L, b) 1 mol/L, c) 1,5 mol/L et d) 2 mol/L. L'heptane est en orange, les carbones de DEHBA en noir, les azotes en bleu et les oxygènes en rouge. Les molécules de DEHBA surlignées en violet sont en interaction en considérant un rayon de 4 Å et celles en vert sont en interaction en considérant un rayon de 6 Å

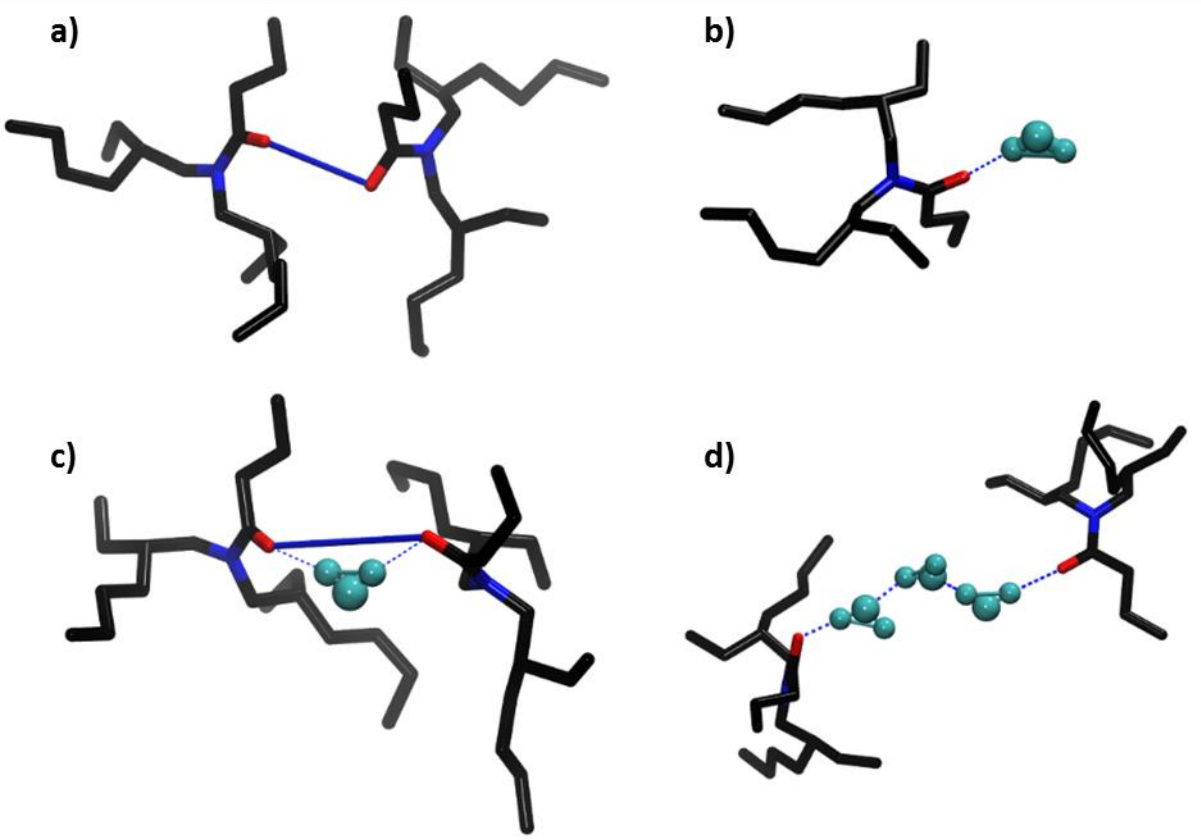


Figure 48 : Structures représentatives des agrégats majoritaires observés dans les boites de simulation de DEHBA. Traits bleus pleins : interaction dipôle-dipôle, Traits bleus pointillés : liaison hydrogène. Les molécules d'eau sont en bleu clair. a : dimère en interaction dipôle-dipôle, b : monomère hydraté, c : dimère hydraté et d : dimère en interaction longue distance au travers de molécules d'eau.

- Solutions de MOEHA dans l'heptane

Concernant les solutions de MOEHA, l'organisation des phases est différente (tableau 9).

Premièrement, la RDF ($O_{c=o}$, $O_{c=o}$) montre un pic pour une distance de 6,4 Å indiquant une forte probabilité de trouver 2 oxygènes de MOEHA à cette distance l'un de l'autre. Cette distance est bien plus grande que dans le cas du DEHBA. En-dessous de 6,4 Å, l'intensité de la RDF augmente légèrement mais sans former de pic de corrélation, indiquant que des interactions à courte distance peuvent avoir lieu entre les molécules de MOEHA mais avec un échange rapide. Ces résultats suggèrent la formation de plus gros agrégats qu'avec le DEHBA.

Les oxygènes des molécules d'eau sont localisés, avec la probabilité la plus forte, à 2,8 Å des oxygènes des fonctions carbonyles. L'intégration de la RDF indique la présence de 0,05 à 0,1 molécule d'eau par monoamide.

Les oxygènes des molécules d'eau ont également la plus forte probabilité d'être distants de 2,8 Å les uns des autres. L'intégration jusqu'à la fin du pic de la RDF (O_{eau}, O_{eau}) montre une augmentation avec la concentration de MOEHA, du nombre de molécules d'eau en interaction entre elles à l'instar des solutions de DEHBA. Cependant, après extraction d'eau par MOEHA, il y a en moyenne plus d'eau autour d'une molécule d'eau (de 0,4 à 1,5) qu'après extraction

d’eau par le DEHBA. Les valeurs calculées à partir des RDF ($O_{c=o}$, O_{eau}) et (O_{eau}, O_{eau}) sont cohérentes avec la capacité du MOEHA à extraire plus d’eau en phase organique.

Le pourcentage de molécules de MOEHA impliquées dans les différentes espèces en solution a été calculé en considérant cette fois un rayon de 7,5 Å (fin du pic de la RDF) (tableau 10). Dans la solution de [MOEHA] = 0,5 mol/L, les monomères sont majoritaires (93 %) comme c’était le cas pour la solution de DEHBA de même concentration. Cependant, à partir de [MOEHA] = 1 mol/L, le pourcentage de monomères diminue plus mais quasiment aucun dimères « courts » ne sont formés. Les dimères à longue distance, liés par des molécules d’eau sont prédominants (34 à 39%) (figure 50 - a) et les molécules de MOEHA sont également impliquées dans des espèces plus grandes dans des proportions non négligeables (figure 50 - b, c et d). En effet, elles forment des trimères (15 à 24%), des tétramères (4 à 10%) et même des pentamères pour les solutions les plus concentrées (moins de 3%).

Ces résultats peuvent être visualisés sur la figure 49 où les agrégats sont mis en avant. On observe que la quantité de dimères à courte distance est très faible (violet) tandis que les agrégats plus larges sont majoritaires (vert). De plus, l’observation des espèces majoritaires au sein des boites de simulation (figure 50) montre que les agrégats sont formés de 2 à 6 molécules de MOEHA entourant des nano-clusters d’eau, en accord avec les pourcentages calculés à partir des RDF.

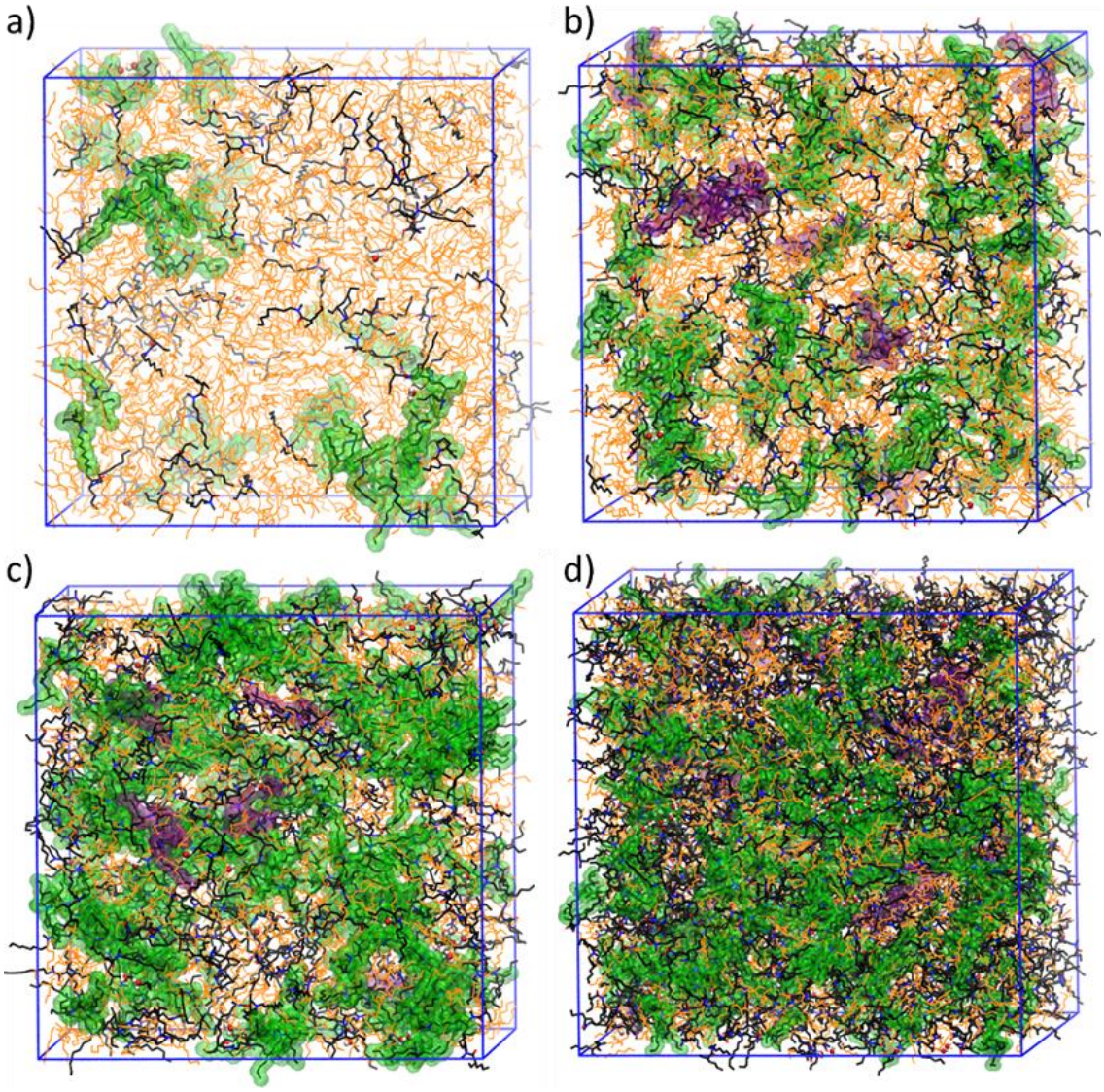


Figure 49 : Images des boites de simulation des solutions de MOEHA dans l'heptane, a) 0,5 mol/L, b) 1 mol/L, c) 1,5 mol/L et d) 2 mol/L. L'heptane est en orange, les carbones de MOEHA en noir, les azotes en bleu et les oxygènes en rouge. Les molécules de MOEHA surlignées en violet sont en interaction en considérant un rayon de 4 Å et celles en vert sont en interaction en considérant un rayon de 7,5 Å

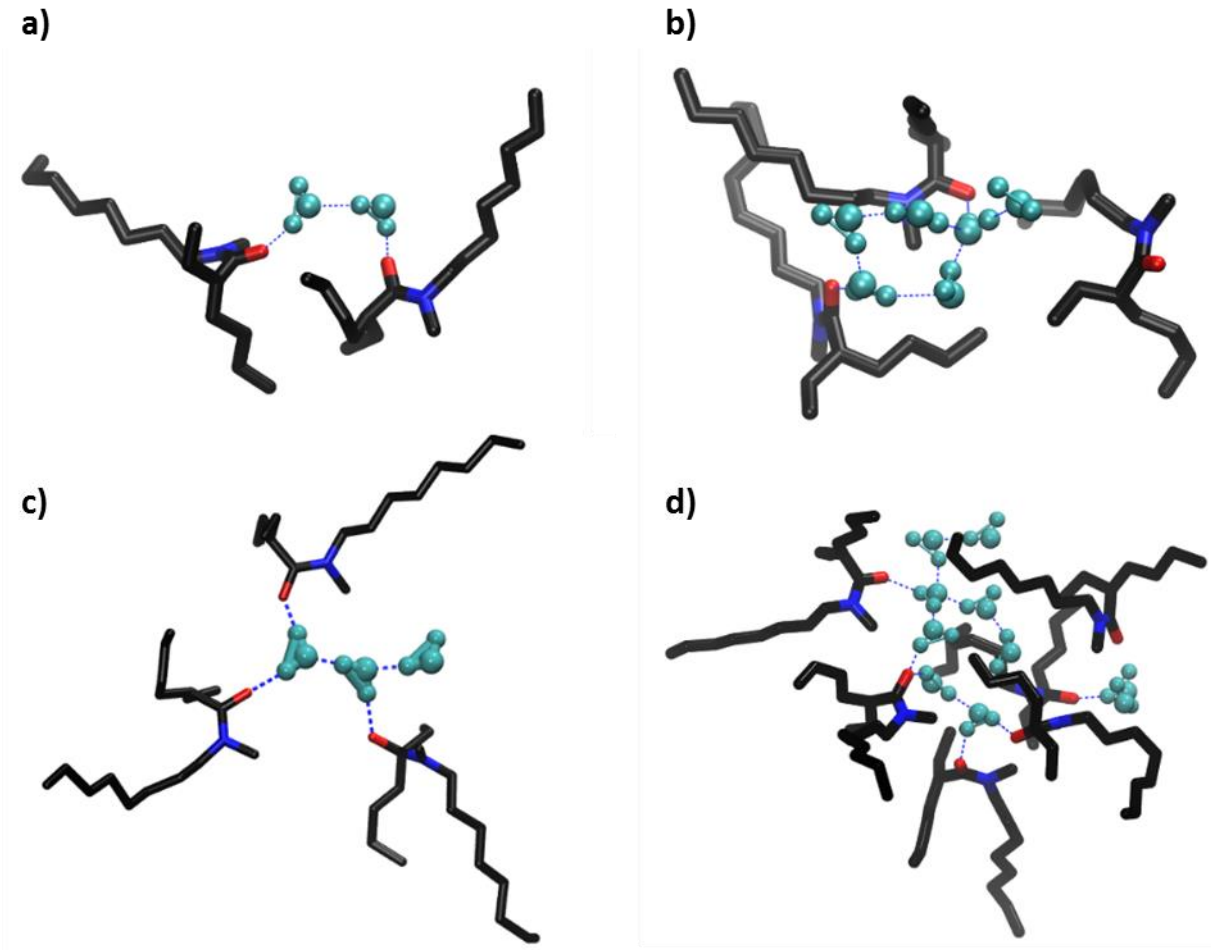


Figure 50 : Structures représentatives des agrégats majoritaires observés dans les boites de simulation de MOEHA dans l'heptane. Traits bleus pointillés : liaison hydrogène. Les molécules d'eau sont en bleu clair. a : dimère lié au travers de molécules d'eau, b : trimère entourant un nano-cluster d'eau, c : trimère avec trois molécules d'eau et d : agrégat de MOEHA et d'eau.

I.1.4) Conclusion

Cette étude de l'extraction d'eau par les deux monoamides DEHBA et MOEHA a mis en évidence quelques différences. Les simulations par dynamique moléculaire, validées expérimentalement par la comparaison des intensités diffusées aux petits angles expérimentales et calculées, montrent deux comportements différents pour les deux monoamides étudiés. D'un point de vue macroscopique, les monoamides en solution dans un alcane extraient peu d'eau en phase organique contrairement à d'autres molécules extractantes telles que le TBP ou les malonamides.

D'un point de vue organisation supramoléculaire, les solutions de concentration <1 mol/L sont majoritairement constituées de monomères. Pour les solutions plus concentrées, la proportion de monomères diminue et des petits agrégats apparaissent.

Dans le cas du DEHBA, il s'agit essentiellement de dimères : des dimères en interaction dipôle-dipôle et des dimères liés via une molécule d'eau. Les solutions les plus concentrées contiennent également une faible proportion de trimères. Dans le cas du MOEHA, seuls des dimères via

une molécule d'eau sont formés. De plus des agrégats plus gros (jusqu'au pentamère) sont également formés en solution. La capacité du MOEHA à extraire plus d'eau en phase organique s'explique par la présence de ces agrégats de plus grande taille capables de solvater des quantités d'eau plus importantes.

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de G. Ferru[43] qui suggérait pour les monoamides DEHiBA et DEHDMBA que l'eau présente en phase organique ne serait pas extraite sous forme d'espèces de stœchiométrie bien définie mais serait solubilisée par les différentes espèces présentes. Les trimères et tétramères solubilisent 6 à 8 fois plus d'eau que les monomères.

Ces études montrent un lien entre l'extraction d'eau en phase organique et l'organisation supramoléculaire des solutions. En effet, les solutions de monoamides essentiellement constituées de monomères extraient peu d'eau alors que des solutions de malonamides (DMDBTDMA ou DMDOHEMA) ou de TBP, organisées en petits agrégats extraient de 10 à 20 fois plus d'eau[4, 47].

I.2) Extraction de nitrate d'uranyle

Les expériences d'extraction ont été réalisées en utilisant les rapports V_{org}/V_{aq} indiqués dans le tableau 11.

Solution	Phase aqueuse initiale	Phase organique initiale	V_{org}/V_{aq}
DEHBA 0,5M – U 0,12M	$UO_2(NO_3)_2$ 0,5M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	DEHBA 0,5M dans heptane	3/1
DEHBA 0,5M – U 0,22M			1/2
DEHBA 1,5M – U 0,40M		DEHBA 1,5M dans heptane	1/1
MOEHA 0,5M – U 0,15M		MOEHA 0,5M dans heptane	1/1
MOEHA 0,5M – U 0,19M			1/1,6
MOEHA 1,5M – U 0,45M		MOEHA 1,5M dans heptane	1/1,4

Tableau 11 : Composition des phases aqueuses et organiques et rapports des volumes utilisés lors des expériences d'extraction de nitrate d'uranyle par DEHBA et MOEHA dans l'heptane

I.2.1) Composition des solutions expérimentales

Deux solutions organiques contenant des concentrations d'extractant de 0,5 et 1,5 mol/L ont été étudiées. Dans le premier cas ($[amide]_{org}$ = 0,5 mol/L), deux solutions contenant deux concentrations différentes de nitrate d'uranyle ont été préparées afin d'étudier l'impact de l'augmentation de la concentration de sel métallique extrait. Ensuite dans le deuxième cas, ([amide] = 1,5 mol/L), l'effet de l'augmentation simultanée de la concentration de monoamide et de cation métallique a été étudié. Les compositions expérimentales des solutions d'extraction et les compositions des boites de simulation associées sont présentées dans le tableau 12.

	Expériences				Simulations					
	Concentration (mol/L)			ρ_{exp}	ρ_{calc}	Nombre de molécules				
	L	H_2O	UO_2^{2+}	(g/cm^3)	(g/cm^3)	heptane	L	H_2O	UO_2^{2+}	NO_3
DEHBA	0,5	0,023 (0,013)	0,12	0,770	0,753	2450	222	10	52	104
	0,5	0,019 (0,013)	0,22	0,799	0,787	2216	200	8	88	176
	1,5	0,080 (0,096)	0,40	0,943	0,909	1500	736	38	193	386
MOEHA	0,5	0,032 (0,030)	0,15	0,772	0,759	2000	175	11	52	104
	0,5	0,033 (0,030)	0,19	0,788	0,772	2000	175	11	66	132
	1,5	0,138 (0,152)	0,44	0,937	0,910	1800	754	70	222	444

Tableau 12 : Composition des solutions organiques après extraction de nitrate d'uranyle, des boites de simulation associées et des masses volumiques expérimentales (ρ_{exp}) et calculées (ρ_{calc}) correspondantes. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations d'eau en phase organique mesurées précédemment, après contact avec de l'eau pure. L est l'extractant.

Pour une concentration de monoamide de 0,5 mol/L, les concentrations d'eau en phase organique sont faibles et l'extraction d'uranyle a peu d'effet sur la concentration d'eau. Pour les solutions à 1,5 mol/L, où l'extraction d'eau est plus importante, l'extraction de nitrate d'uranyle engendre la diminution de la concentration d'eau en phase organique par rapport aux solutions ne contenant pas d'uranium pour les deux monoamides (respectivement 0,096 et 0,152 mol/L d'eau dans les solutions de DEHBA et MOEHA 1,5 mol/L après contact avec une phase aqueuse pure).

Ces solutions organiques ont été caractérisées par infra-rouge et ESI-MS. L'objectif est d'étudier les modifications à l'échelle moléculaire causées par la différence de structure entre les deux molécules et par l'augmentation de la quantité d'uranyle dans la phase d'extraction.

I.2.2) Caractérisation IR

Les spectres infrarouges des solutions de DEHBA et MOEHA avant et après extraction de nitrate d'uranyle sont présentés dans la figure 51. Pour une meilleure lisibilité, les spectres des solutions de monoamides à 1,5 mol/L ne sont pas présentés sur cette figure mais en annexe 4 (figure A.9). On y retrouve les mêmes pics que pour les solutions à 0,5 mol/L. Les différentes bandes observées et leurs attributions sont reportées dans le tableau 13.

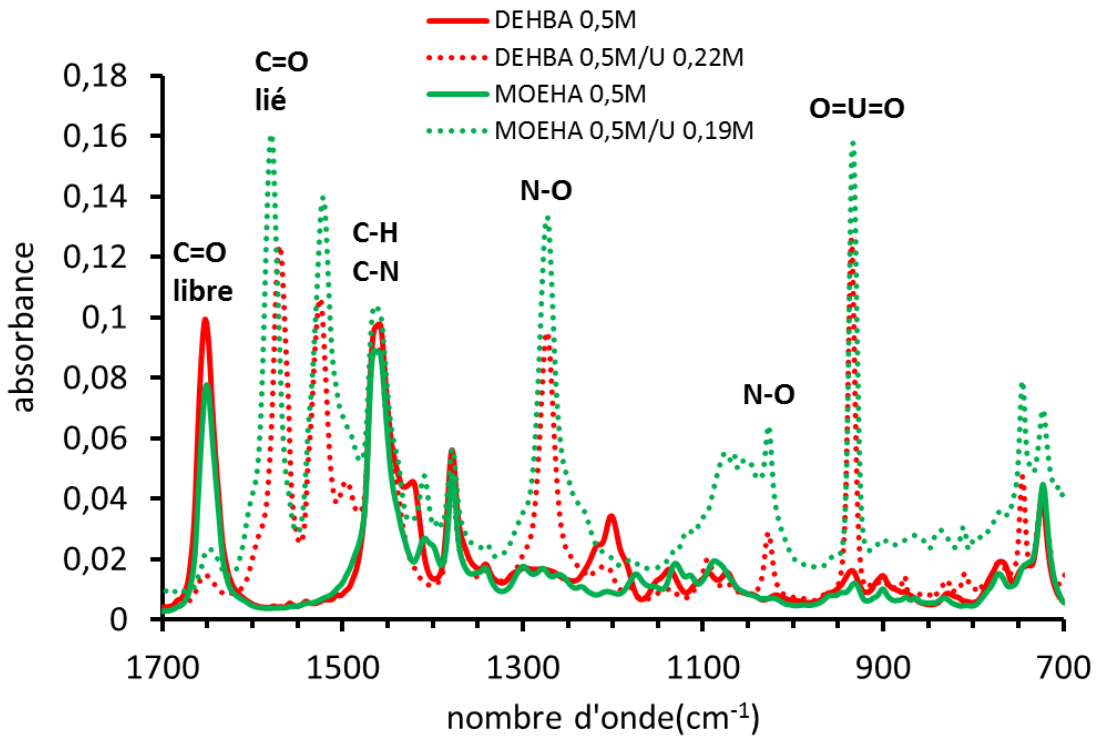


Figure 51 : Spectres infrarouges des solutions de DEHBA et MOEHA 0,5 mol/L dans l'heptane avant et après extraction de nitrate d'uranyle

La présence d'uranyle est vérifiée par l'apparition d'une bande de vibration[43, 51] à 933 cm^{-1}. La présence de nitrate co-extrait est confirmée par la présence de plusieurs bandes de vibration[43, 51, 160, 161] à 746, 1028, 1271 et 1520 cm^{-1}. L'extraction de nitrate d'uranyle par les deux monoamides entraine une forte diminution de l'absorbance de la bande de vibration du carbonyle libre (1649 cm^{-1}) et l'apparition de la bande du carbonyle lié[51] à 1566 et 1577 cm^{-1} respectivement pour DEHBA et MOEHA. Cette bande de vibration confirme que l'interaction avec le cation uranyle se fait par l'oxygène du carbonyle des monoamides. Il reste des monoamides non liés (bande C=O libre présente) dans les solutions après extraction de nitrate d'uranyle. L'écart entre les bandes de vibration du carbonyle libre et lié (77 et 83 cm^{-1}) indique que l'interaction DEHBA-uranyle serait légèrement plus forte que l'interaction MOEHA-uranyle. Si l'on compare la position des bandes de vibration des groupements nitrates observées expérimentalement aux calculs réalisés précédemment (tableau 3 de la partie II.1.2.b du chapitre 1), il ressort que les nitrates sont probablement présents sous différents mode de coordination : bidentés, monodentés et pontants comme cela était suggéré pour les complexes DEHiBA-uranyle[43]. La présence de nitrates pontants suggère l'existence de structures polymétalliques avec des cations uranyles liés entre eux par ces nitrates.

L'étude des spectres infrarouges n'a pas mis en avant de différences significatives entre les solutions de DEHBA et MOEHA. De plus ces spectres sont similaires à ceux du monoamide DEHiBA[43].

Fréquence	Attribution
1649	Vibration de valence du C=O libre
1577/1566	Vibration de valence du C=O lié
1520	Vibration de valence symétrique des nitrates (N=O)
1456	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1370	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1271	Vibration de valence antisymétrique des nitrates (N-O)
1028	Vibration de valence symétrique des nitrates (N-O)
933	Vibration de valence antisymétrique de l'uranyle
746	Vibration de déformation plane des nitrates
720	Vibration des CH_2

Tableau 13 : Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres IR des solutions de DEHBA et MOEHA

I.2.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

La spectrométrie ESI-MS a été utilisée pour obtenir des informations sur les complexes présents dans la phase organique. Cette technique utilise une ionisation « douce » qui transfert les ions préexistants de la solution à une phase gaz. Les solutions de monoamides après extraction de nitrate d'uranyle ont été analysées par cette méthode et des exemples de spectres ESI-MS de solutions de DEHBA et MOEHA sont présentés sur la figure 52. L'identification des ions est présentée dans le tableau 14.

Les espèces détectées par spectrométrie de masse à ionisation électrospray proviennent d'effets simultanés et concurrents d'évaporation du diluant, de transfert des molécules à la surface des gouttelettes et de réarrangement des structures[123, 162, 163]. Elles sont dépendantes de la solution de départ. La phase gaz est intrinsèquement apolaire donc il peut être attendu que des espèces formées dans un milieu apolaire (dans notre cas l'heptane) soient maintenues lors de leur passage en phase gaz.

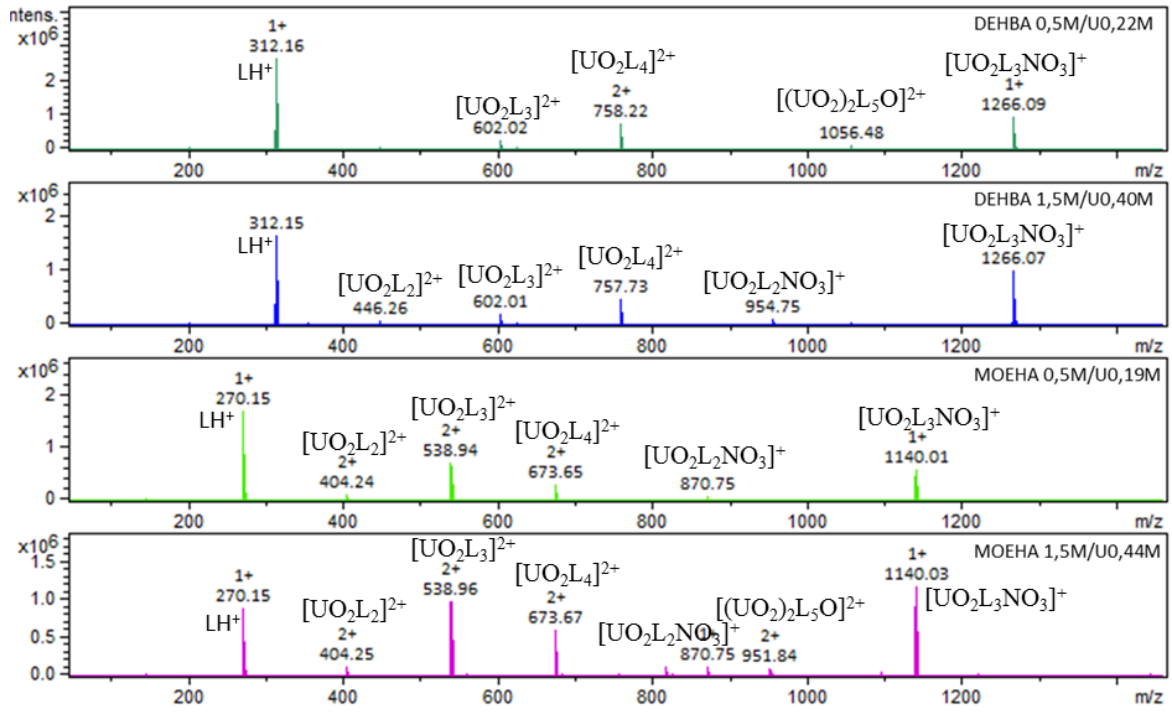


Figure 52 : Spectres ESI-MS de solutions de DEHBA et MOEHA dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle. Dilution 10^4 dans CH_3CN/H_2O (50/50 % vol), ionisation positive, tension du skimmer 30V et trap drive 90. De haut en bas : DEHBA 0,5 mol/L – U 0,22 mol/L ; DEHBA 1,5 mol/L – U 0,40 mol/L ; MOEHA 0,5 mol/L – U 0,19 mol/L et MOEHA 1,5 mol/L – U 0,44 mol/L.

Les spectres de masse montrent plusieurs ions contenant de l'uranyle et des molécules de monoamide. Chaque ion est identifié par comparaison de son massif isotopique expérimental avec le massif isotopique calculé à partir d'hypothèses sur la formule chimique de l'ion.

Des ions de types $[UO_2L_x]^{2+}$ avec x = 2 à 4, des ions de types $[UO_2L_yNO_3]^+$ avec y = 2 ou 3, des ions de types $[(UO_2)_2L_zO]^{2+}$ avec z = 4 ou 5 et des ions contenant deux cations uranyles ($[(UO_2)_2L_2(NO_3)_3]^+$, $[(UO_2)_2L_3(NO_3)_2(OH)]^+$, $[(UO_2)_2L_3(NO_3)_3]^+$ et $[(UO_2)_2L_2(LH_{-1})(NO_3)(OH)]^+$) ont été observé.

m/z		Espèces
DEHBA	**MOEHA**	
312,1	**270,1**	LH^+
446,2	**404,2**	$[UO_2L_2]^{2+}$
602,0	**538,9**	$[UO_2L_3]^{2+}$
757,7	**673,7**	$[UO_2L_4]^{2+}$
900,8	**816,8**	$[(UO_2)_2L_4O]^{2+}$
954,7	**870,7**	$[UO_2L_2NO_3]^+$
1056,9	**951,8**	$[(UO_2)_2L_5O]^{2+}$
1266,1	**1140,0**	$[UO_2L_3NO_3]^+$
1348,7	**-**	$[(UO_2)_2L_2(NO_3)_3]^+$
-	**1426,0**	$[(UO_2)_2L_2(LH_{-1})(NO_3)(OH)]^+$
1615,1	**1489,0**	$[(UO_2)_2L_3(NO_3)_2(OH)]^+$
1660,0	**-**	$[(UO_2)_2L_3(NO_3)_3]^+$

Tableau 14 : Identification des ions correspondant aux pics observés sur les spectres ESI-MS des solutions de DEHBA et MOEHA. L = monoamide

Pour vérifier si ces ions sont représentatifs de la solution, des expériences de spectrométrie de masse résolue en énergie ont été réalisées en modifiant la tension de skimmer (ou tension de cône). Une augmentation de la tension de skimmer entraine une diminution de l'abondance de l'ion $[UO_2L_3NO_3]^+$ au profit de l'augmentation de l'abondance de l'ion $[UO_2L_2NO_3]^+$ montrant que ce premier n'est pas très stable en phase gaz (figure 53). Ceci est confirmé par son spectre de fragmentation qui montre une perte d'un ligand L (figure 54). De la même façon, l'abondance de $[UO_2L_4]^{2+}$ décroit simultanément avec l'augmentation de l'abondance de $[UO_2L_3]^{2+}$ qui lui-même décroit à son tour quand l'abondance de $[UO_2L_2]^{2+}$ augmente avec l'augmentation de la tension de skimmer. Les spectres de fragmentation de $[UO_2L_4]^{2+}$ et $[UO_2L_3]^{2+}$ montrent aussi cette perte de ligand. Le spectre de fragmentation de $[UO_2L_2]^{2+}$ montre une fragmentation d'un ligand à travers la perte d'une chaine alkyle.

Des espèces bimétalliques sont observées pour le plus haut rapport $[UO_2^{2+}]/[L]$. Cependant, l'abondance de ces ions est relativement faible par rapport aux ion monométalliques. La présence de ces espèces est plus difficile à expliquer. Des ions similaires ont déjà été observés dans la littérature dans lesquels des uranyles seraient liés par des nitrates pontants ou des atomes d'oxygène[164] [165]. Dans les cas $[(UO_2)_2L_4O]^{2+}$ et $[(UO_2)_2L_5O]^{2+}$, un pont oxo (formé en phase gaz) est vraisemblablement présent entre les deux atomes d'uranium. Dans le cas des espèces ($[(UO_2)_2L_2(NO_3)_3]^+$, $[(UO_2)_2L_3(NO_3)_2(OH)]^+$, $[(UO_2)_2L_3(NO_3)_3]^+$ et $[(UO_2)_2L_2(LH_{-1})(NO_3)(OH)]^+$), les uranyles seraient liés par un nitrate pontant. Il est difficile de discerner si ces ions sont initialement présents dans la solution ou s'ils sont issus d'une recombinaison en phase gaz.

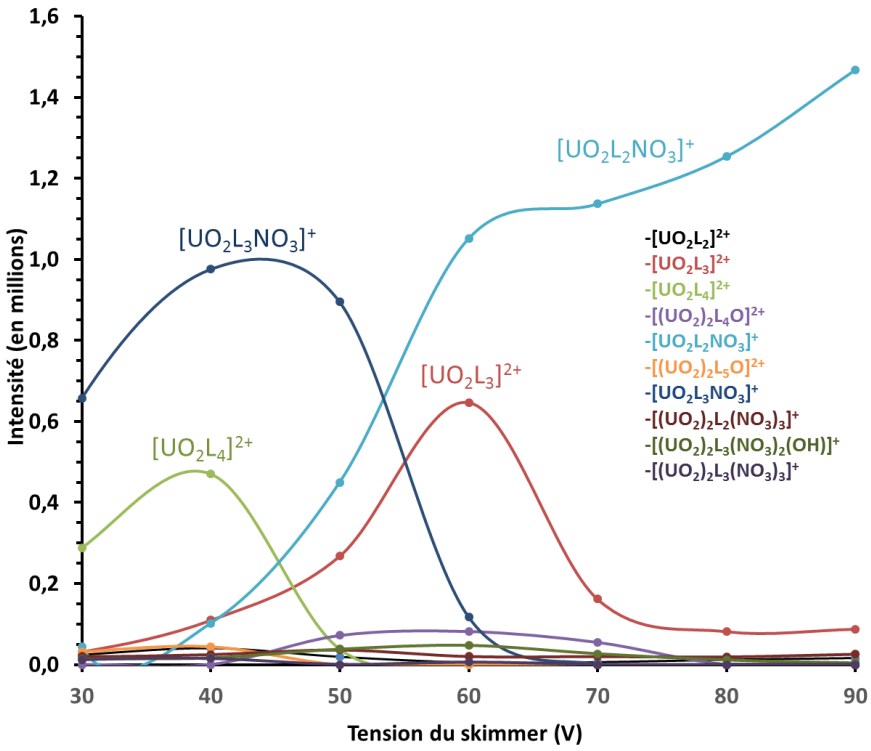


Figure 53 : Variation de l'intensité des pics des ion d'intérêts en fonction de la tension du skimmer pour la solution de DEHBA 1,5 mol/L/U0,40 mol/L dans l'heptane. Dilution 10^4 dans CH_3CN/H_2O (50/50 %vol), ionisation positive, tension du skimmer 30 à 90V et trap drive 90.

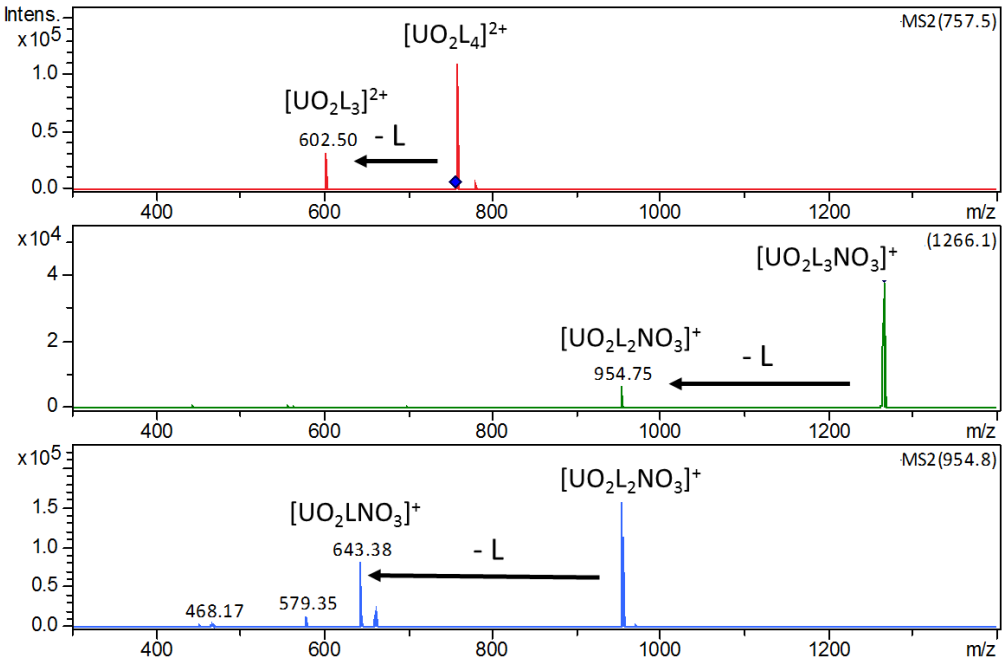


Figure 54 : Spectres de fragmentation MS^2 des ions $[UO_2L_4]^{2+}$ (haut - rouge), $[UO_2L_3NO_3]^+$ (milieu - vert) et $[UO_2L_3NO_3]^+$ (bas – bleu) dans le cas d'une solution de DEHBA 1,5 mol/L dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle. Dilution 10^4 dans CH_3CN/H_2O

A partir des ions observés en phase gaz, il semble qu'en solution, il n'y ait pas une stœchiométrie bien définie mais plutôt un mélange d'espèces. Parmi elles, on peut envisager des complexes $(UO_2L_x(NO_3)_2$ et des espèces binucléaires dans lesquelles les uranyles seraient reliés entre eux par des nitrates pontants. D'un point de vue qualitatif, aucune différence significative entre les solutions de DEHBA et MOEHA n'a été observée. La présence de complexes polymétalliques a été révélée. Afin d'étudier l'organisation des phases à l'échelle supramoléculaire, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles et des simulations par dynamique moléculaire de ces solutions ont été effectuées.

I.2.4) Caractérisation DXPA

Les phases organiques ont été analysées par DXPA afin d'étudier l'organisation à l'échelle supramoléculaire.

- Solutions de DEHBA

Les intensités diffusées aux petits angles des solutions de DEHBA (figure 55 – a) sont modifiées par la présence d'uranium, surtout dans la région des « petits angles ». On retrouve la présence du pic solvant à 1,42 $Å^{-1}$.

Pour les solutions de DEHBA 0,5 mol/L dans l'heptane, une remontée du signal aux petits angles dont l'intensité augmente avec la concentration de nitrate d'uranyle est clairement détectable. Ceci suggère la présence en solution d'une hétérogénéité de densité électronique qui peut se traduire par la présence d'agrégats de taille nanométrique ou d'un réseau dont la caractérisation du maillage ou de la connectivité demanderait une étude de diffusion à de plus petits angles. L'augmentation de la concentration d'uranium entraine une augmentation de la taille ou du nombre d'agrégats.

Pour la solution à 1,5 mol/L, une forte décroissance de l'intensité aux petits angles alors que l'intensité aux angles intermédiaires, s'étalant de 0,4 à 0,7 $Å^{-1}$ croît, est observable. Cet effet peut être interprété par l'apparition d'interactions répulsives entre les agrégats à cause de leur nombre croissant en fonction de la concentration d'extractant et de nitrate d'uranyle.

- Solutions de MOEHA

Concernant les solutions de MOEHA (figure 55 - c), on peut voir le pic solvant à 1,42 Å.

Pour les solutions à 0,5 mol/L, on observe une remontée significative de l'intensité aux petits angles similaire aux solutions de DEHBA mais dont la valeur maximale du I(q) est légèrement plus importante. L'augmentation de la concentration d'uranium entraine également une augmentation de l'intensité diffusée provoquée par l'augmentation de la taille ou du nombre d'agrégats.

Enfin, pour la solution à 1,5 mol/L, on observe un premier pic à 0,4 $Å^{-1}$ qui est un artefact expérimental provoqué par la fenêtre de kapton de l'appareil, difficile à soustraire à cause de la forte fluorescence de la solution. On peut voir également une large bosse vers 0,4-0,7 $Å^{-1}$ qui

semble lié au fait que comme précédemment, l'intensité aux petits angles a diminuée. Dans le cas du MOEHA, la diminution de l'intensité aux petits angles est moins marquée que dans le cas du DEHBA.

Dans les solutions de monoamide à 0,5 mol/L, l'augmentation de la concentration de nitrate d'uranyle mène à une augmentation de la taille et/ou de la quantité d'agrégats. L'augmentation de la concentration de monoamide et de cation pour les solutions à 1,5 mol/L en extractant provoque des changements majeurs dans l'organisation de la solution.

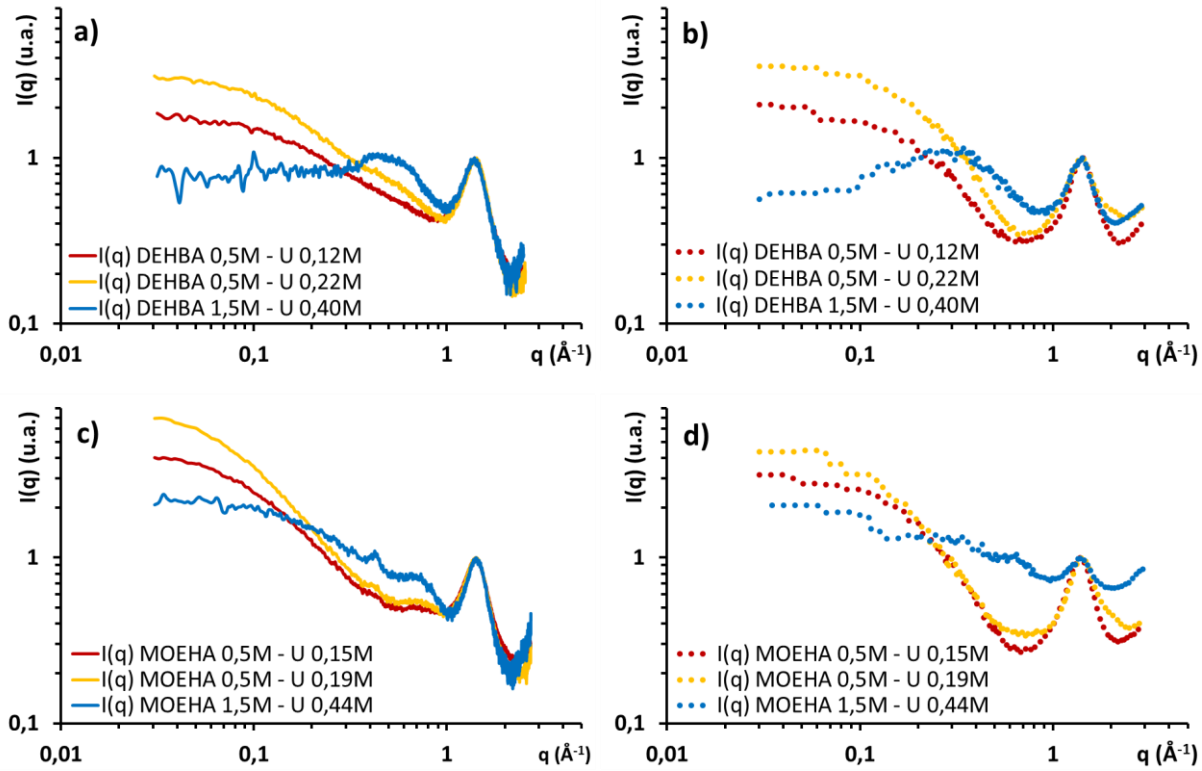


Figure 55 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (gauche) et calculées (droite) pour les solutions de DEHBA (haut) et MOEHA (bas) après extraction de nitrate d'uranyle

I.2.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

Les boites de simulation de dynamique moléculaire ont été construites et équilibrées à partir de la composition des solutions déterminées expérimentalement. Pour les simulations des solutions contenant 0,5 mol/L de monoamide, les différentes espèces ont été distribuées aléatoirement lors de la création de la boite. Les simulations des solutions contenant 1,5 mol/L de monoamide ont été menées avec le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ préformé au départ. D'autres points de départ ont été testés (pas de complexes préformés, contrainte artificielle sur les distances entre les uraniums et les monoamide/nitrate) mais ils ne permettaient pas de rendre compte des intensités diffusées expérimentales. Les intensités diffusées aux petits angles ont été calculées pour chaque trajectoire (figure 55 – b et d). Les I(q) calculées sont similaires à celles déterminées expérimentalement. Le pic solvant à 1,42 $Å^{-1}$ est bien reproduit dans tous les cas. Ensuite la remontée de l'intensité aux petits angles pour les solutions contenant 0,5 mol/L de monoamide est également bien reproduite par le calcul. La modification de la forme des intensités pour les solutions à 1,5 mol/L est aussi correctement reproduite. Toutefois, pour la

solution de DEHBA, le pic de corrélation est reproduit mais centré sur une valeur de q légèrement plus petite (environ 0,35 $Å^{-1}$ au lieu de 0,5 $Å^{-1}$ expérimentalement). Concernant la solution de MOEHA, la remontée de l'intensité aux petits angles est reproduite mais pas le pic à 0,8 $Å^{-1}$. Ceci est peut-être due à la correction de la fluorescence qui n'est pas totalement adéquate car dépendante probablement de l'angle de diffusion. En considérant la complexité des solutions simulées, les résultats présentés sont plus que satisfaisants car les intensités calculées sont proches des expérimentales et aucune contrainte n'a été employée dans les simulations.

Des analyses statistiques ont été menées à partir des RDF pour décrire l'environnement moyen des cations uranyles. Les RDF centrées sur les atomes d'uranium ont été calculées pour les oxygènes des monoamides (U, $O_{c=o}$), les oxygènes de l'eau (U, O_{eau}), tous les oxygènes (U, O_{tot}), les azotes des nitrates (U, N_{nit}) et les uraniums eux-mêmes (U, U). Les résultats sont reportés dans tableau 15. Les RDF (U, U) pour les deux monoamides sont reportées sur la figure *56*. Les autres graphiques complets des RDF sont disponibles en annexe 4 (figure A.10 à 15).

	[L] (mol/L)	[UO_2] (mol/L)	Pic	(U, $O_{c=o}$)		(U, O_{eau})		(U, N_{nit})		(U, U)		(U, O_{tot})	
				d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
DEHBA	0,5	0,12	**1er**	2,43	0,7	2,43	0,2	2,79	0,7	5,83	1,7	2,40	5,1
			2ème	4,40	0,5	-	-	3,56	2,8	6,79	0,4	-	-
	0,5	0,22	**1er**	2,43	0,6	2,43	0,1	2,79	0,7	5,83	1,9	2,40	5,0
			2ème	4,40	0,5	-	-	3,56	3,0	6,79	0,8	-	-
	1,5	0,40	**1er**	2,43	1,4	2,43	0,1	2,79	1,4	5,83	0,6	2,40	5,5
			2ème	4,40	0,6	-	-	3,56	1,2	6,48	0,1	-	-
MOEHA	0,5	0,15	**1er**	2,43	0,7	2,43	0,2	2,79	0,6	5,83	1,6	2,40	5,0
			2ème	4,38	0,7	-	-	3,56	3,0	6,79	1,0	-	
	0,5	0,19	**1er**	2,43	0,6	2,43	0,2	2,79	0,5	5,83	2,0	2,40	5,0
			2ème	4,38	0,8	-	-	3,56	3,3	6,79	0,7	-	-
	1,5	0,44	**1er**	2,43	1,0	2,43	0,2	2,79	0,8	5,83	1,1	2,40	5,2
			2ème	4,38	0,7	-	-	3,56	2,4	6,68	0,4	-	-

Tableau 15 : Environnement moyen des atomes d'uranium calculés à partir des RDF. $O_{c=o}$ est l'oxygène du monoamide, O_{eau} est l'oxygène de l'eau, N_{nit} est l'azote du nitrate.

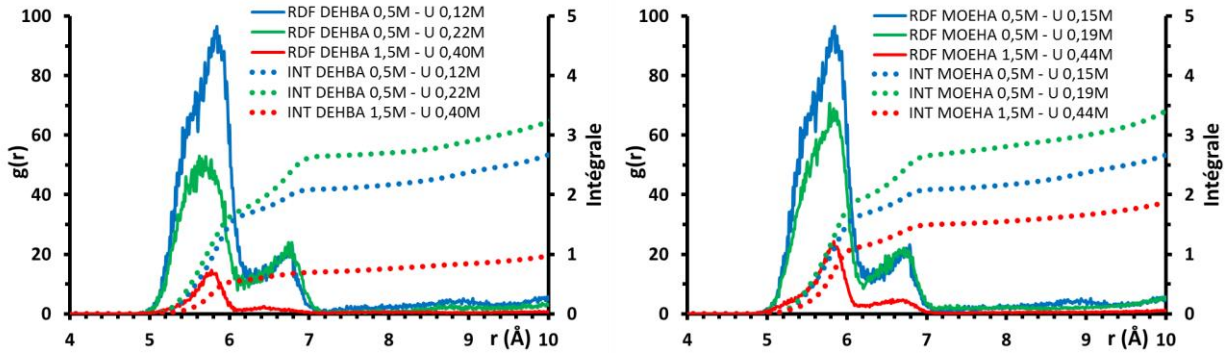


Figure 56 : Fonctions de distribution radiale et intégrales centrées sur l'uranium pour les autres uraniums pour les solutions de DEHBA (gauche) et MOEHA (droite) dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle. L'axe de gauche correspond aux RDF (traits pleins) et l'axe de droite correspond à l'intégrale (traits pointillés).

- Solutions de DEHBA 0,5 mol/L dans l'heptane

Le calcul de la fonction de distribution radiale centrée sur les atomes d'uranium pour les atomes d'uranium permet de déterminer si des agrégats polymétalliques sont formés dans la phase organique. La présence d'un pic net à 5,83 Å sur la RDF (U, U) indique une distance préférentielle entre les atomes d'uranium. Son intégration donne des informations sur le nombre moyen d'atomes d'uranium « connectés » pour cette distance. Un nombre moyen de 1 serait caractéristique d'espèces bimétalliques (chaque atome d'uranium connecté à un autre atome). Un nombre égal à 1,3 serait caractéristique d'espèces trimétalliques linéaire où l'uranium central aurait deux connexions et ceux sur les côtés, une seule connexion. Dans le cas d'une structure trimétallique de forme triangulaire, tous les uraniums auraient 2 connexions avec les uraniums voisins. Ici, Le nombre N est compris entre 1,7 et 1,9 selon la concentration d'extractant et d'uranium. Ces valeurs indiquent la présence potentielle de différents types de complexes et agrégats : de l'espèce monométallique à des agrégats de taille importante contenant plus de 3 cations uranyles. Afin d'étudier plus en détail cette spéciation, le pourcentage de cations uranyles connectés à d'autres cations a été calculé. Le comptage du nombre d'uranyle situé au sein d'un rayon de 6,2 Å d'un autre uranyle (fin du pic RDF (U,U)) permet de calculer ces pourcentages. Les résultats sont reportés dans le tableau 16. A l'état solide et en solution, le complexe amide-nitrate d'uranyle est en général décrit comme un complexe monométallique 1:2, l'uranyle étant lié à deux nitrates bidentés et deux monoamides dans son plan équatorial : $(UO_2(NO_3)_2L_2)$[31, 33-35, 38, 39]. Dans cette configuration, le nombre de coordination de l'uranium est 6. Les principales techniques pour déterminer la stœchiométrie de ce complexe en solution sont la méthode des pentes, en utilisant des solutions peu concentrées en uranium ou la saturation de la phase organique[12, 27, 31-37, 39]. Pour [DEHBA] = 0,5 mol/L, ce complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ est minoritaire dans les simulations, respectivement 15% et 10% des uranyles sont engagés dans ce type de complexe pour $[UO_2^{2+}]_{org}$ = 0,12 et 0,22 mol/L respectivement. Les cations sont majoritairement impliqués dans des agrégats polymétalliques dont la proportion augmente avec l'augmentation de la concentration d'uranium extrait. Pour $[UO_2^{2+}]_{org}$ = 0,12 mol/L, 42% des atomes d'uranium sont connectés à seulement un autre uranium, 26% sont connectés à deux autres uraniums à une distance moyenne de 5,83 Å. Pour $[UO_2^{2+}]_{org}$ = 0,22 mol/L, la diminution de la quantité de complexe monométallique est simultanée avec l'augmentation du nombre de connexion par uranium. Cela indique que la taille des agrégats polymétalliques augmente avec l'augmentation de la concentration d'uranium.

Nombre de connexion	0	1	2	3	4
DEHBA 0,5M – U 0,12M	15	42	26	16	1
DEHBA 0,5M – U 0,22M	10	32	38	16	3
DEHBA 1,5M – U 0,40M	57	37	6	0	0
MOEHA 0,5M – U 0,15M	14	42	29	13	2
MOEHA 0,5M – U 0,19M	9	27	34	25	4
MOEHA 1,5M – U 0,44M	22	52	23	3	0

Tableau 16 : Pourcentage de cations uranyles ayant de 0 à 4 connections avec d'autres cations uranyles dans les simulations des solutions de DEHBA et MOEHA après extraction de nitrate d'uranyle

La RDF (U, N_{nit}) montre deux pics correspondant à deux modes de coordination différents des nitrates. La distance la plus courte (2,79 Å) correspond à des nitrates bidentés avec l'uranium (l'azote est donc plus près de l'uranium). La deuxième distance (3,56 Å) correspond à des nitrates monodentés ou pontants avec l'uranium. Au sein des complexes polymétalliques, les uranyles sont liés entre eux par des nitrates pontants comme on peut le voir sur la figure 58. Ceci est vérifié par l'étude de la RDF (U, N_{nit}) où on observe que le nombre de nitrates bidentés est faible (premier pic à 2,79 Å, N = 0,7) tandis que le nombre moyen de nitrates monodentés ou pontants par uranium est élevé (deuxième pic à 3,56 Å) et ce nombre augmente quand la concentration d'uranium augmente (de 2,8 à 3). La présence en moyenne de plus de deux nitrates par uranium provient de la mise en commun de nitrates entre plusieurs cations mais les agrégats restent neutres. En effet, même si localement un uranyle a plus de deux nitrates dans son environnement proche, l'agrégat comporte en tout deux nitrates par uranyle.

La présence de nitrates pontants entraine une diminution du nombre de coordination de l'uranium de 6 à 5. Ce phénomène est vérifié par l'étude de la RDF (U, O_{tot}) qui indique un nombre de coordination moyen par uranium de 5,1 et 5. Ces valeurs sont cohérentes avec la forte proportion d'agrégats polymétalliques dans lesquels le nombre de coordination de l'uranium est 5.

Une autre conséquence de la présence de ces agrégats est que le nombre moyen de DEHBA lié en première sphère de coordination de l'uranium est faible (inférieur à 2). L'étude de la RDF (U, $O_{c=o}$) montre que moins de 1 DEHBA est lié en moyenne directement à l'uranium (0,7 et 0,6). Toutefois ceci est contrebalancé par la présence de monoamide en deuxième sphère mais le nombre total de DEHBA par uranium reste inférieur à 2 (figure 58).

Enfin, la RDF (U, O_{eau}) montre qu'il y a une petite quantité d'eau liée en première sphère à l'uranyle (entre 0,1 et 0,2 molécules d'eau par uranium).

Afin d'évaluer un peu plus précisément l'influence de la concentration de nitrate d'uranyle sur la spéciation, une simulation d'une solution avec [DEHBA] = 0,5 mol/L contenant une faible concentration d'uranium (0,03 mol/L) a été menée. Dans cette simulation, seulement des complexes 1:2 avec un uranyle entouré de deux monoamides et deux nitrates bidentés ont été observés (figure 58 – a). Ceci est en accord avec les expériences de méthode des pentes en solution diluées[12, 27, 31-37, 39] et montre que la formation d'agrégats polymétalliques est bien liée à l'augmentation de la concentration d'uranyle dans la phase organique.

- Solution de DEHBA 1,5 mol/L dans l'heptane

Pour une concentration d'extractant plus grande ([DEHBA] = 1,5 mol/L), la spéciation observée en solution est très différente alors que le rapport $[U]_{org}/[L]_{org}$ (0,27) est similaire à celui de la solution DEHBA 0,5 mol/L – U 0,12 mol/L (0,24).

La majorité des uranyles est impliquée dans des complexes monométalliques 1:2 de type $UO_2(NO_3)_2L_2$ (57%), 37% sont connectés avec un autre uranyle et seulement 6% sont connectés avec deux cations (figure 58). De ce fait, le nombre moyen de nitrate bidentés (1,4) augmente par rapport aux solutions de monoamide à 0,5 mol/L au détriment du nombre moyen de nitrates pontants (1,2) qui lui diminue.

De même, la présence majoritaire de complexes monométalliques entraine une augmentation du nombre de coordination moyen des uraniums (5,5) qui confirme l'augmentation de la proportion d'uranyle avec un nombre de coordination de 6. En conséquence, le nombre moyen de DEHBA liés directement à l'uranyle augmente (1,4) et au total en comptant les molécules de DEHBA en deuxième sphère de coordination, 2 monoamides sont présents par uranium.

Enfin, une faible quantité d'eau est lié directement à l'uranium (figure 58 - e).

Les spéciations des solutions organiques de DEHBA sont cohérentes avec les intensités diffusées aux petits angles. En effet, la remontée de l'intensité aux petits angles pour les solutions de DEHBA 0,5 mol/L correspond aux larges agrégats polymétalliques. Pour la solution de DEHBA 1,5 mol/L, le pic de corrélation sans remontée de l'intensité aux petits angles est en accord avec la prédominance de complexes monométalliques et d'un grand nombre de petits agrégats ou complexes en interaction.

Ces résultats sont visualisables sur les images des simulations par dynamique moléculaire présentées en figure 57 où les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert. Cela montre que la quantité d'agrégats augmente avec la concentration d'uranium dans les deux simulations des solutions de DEHBA 0,5 mol/L et que le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ est majoritaire dans la simulation de la solution de DEHBA 1,5 mol/L. Des exemples d'espèces caractéristiques rencontrées dans ces simulations sont présentés sur la figure 58.

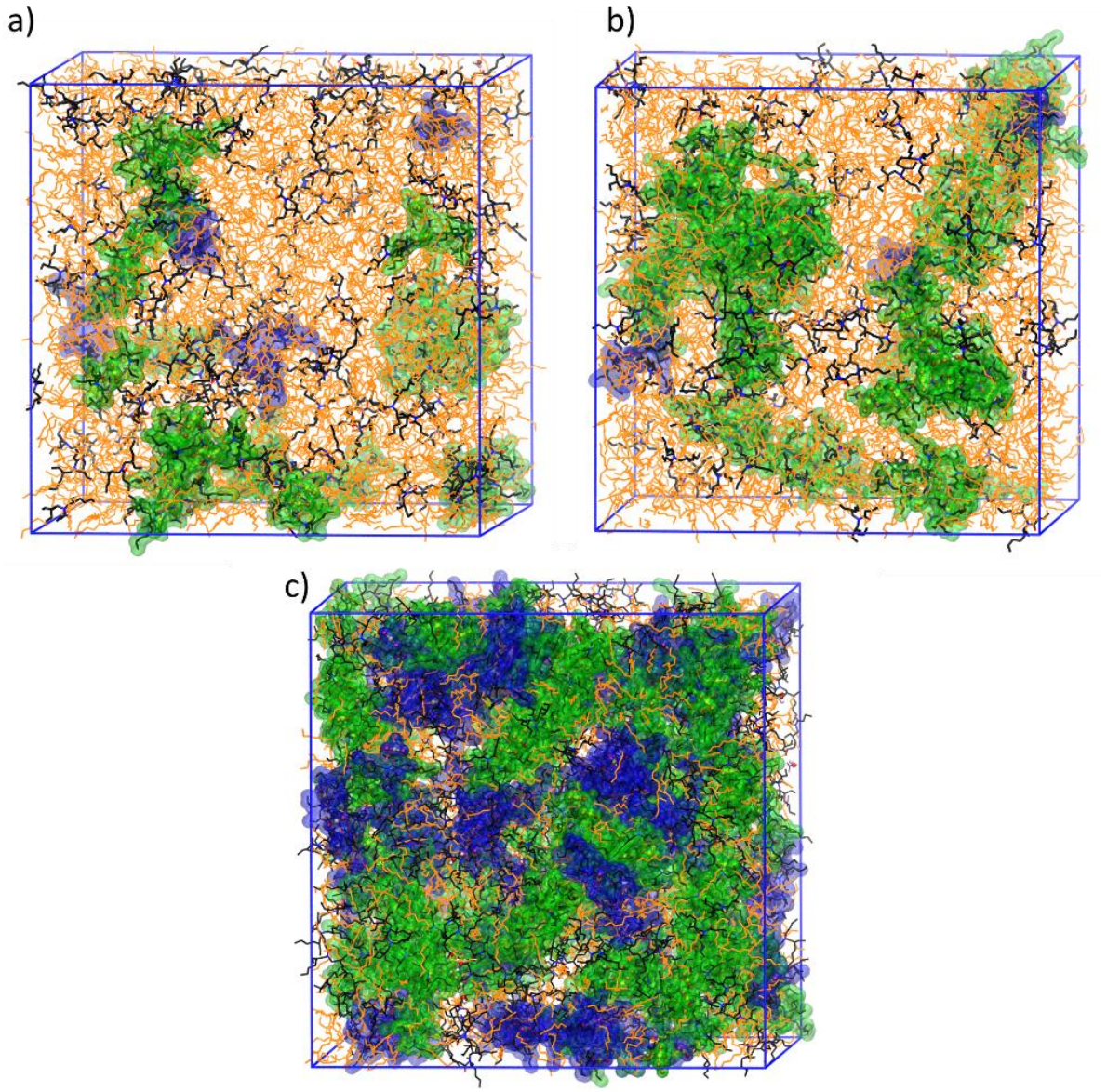


Figure 57 : Prises de vues des boites de simulation de DEHBA dans l'heptane, a) DEHBA 0,5 mol/L – U 0,12 mol/L, b) DEHBA 0,5 mol/L – U 0,22 mol/L et c) DEHBA 1,5 mol/L – U 0.40 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert.

[DEHBA] = 0,5 mol/L	[DEHBA] = 1,5 mol/L

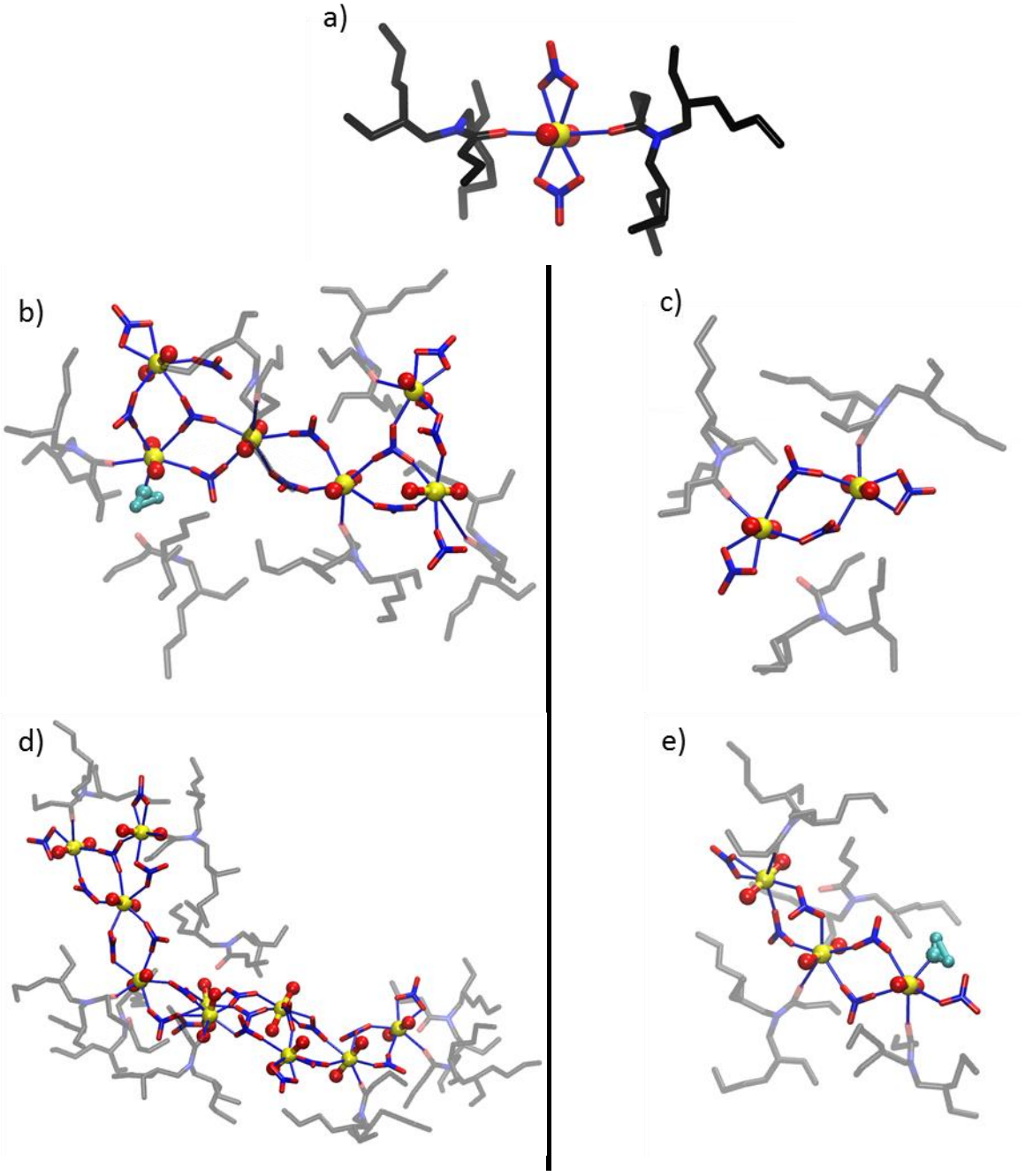


Figure 58 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation de DEHBA après extraction de nitrate d'uranyle. Uranium en jaune, azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de DEHBA ne sont pas représentés. Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits pleins en bleu foncé représentent les interactions entre les oxygènes et les uraniums. Pour une meilleure lisibilité, les molécules de DEHBA sont représentées légèrement transparentes dans les agrégats polymétalliques.

- Solutions de MOEHA 0,5 mol/L dans l'heptane

Comme pour les solutions de DEHBA, on observe un pic sur la RDF (U, U) pour une distance de 5,83 Å et l'intégration de la RDF pour cette distance donne un nombre moyen d'uranyle par uranyle élevé (1,6 et 2 respectivement pour 0,15 et 0,19 mol/L d'uranyle). Le calcul de la répartition du nombre de connexion entre uranium a été effectué (tableau 16). On observe une répartition assez similaire à celle décrite pour les solutions de DEHBA. En effet, plus de 85% des cations sont impliqués dans des agrégats polymétalliques et leur proportion augmente (de 86 à 91%) avec l'augmentation de la concentration d'uranium de 0,15 à 0,19 mol/L.

La RDF (U, N_{nit}) montre la présence des deux différents types de nitrates. Les nitrates pontants sont majoritaires (>3) et le nombre moyen de nitrates par uranium est supérieur à 2.

Le nombre de coordination moyen des uraniums calculé à partir de la RDF (U, O_{tot}) est de 5 pour les deux solutions. Ce résultat est en accord avec la présence majoritaire d'espèces polymétalliques contenant des nitrates pontants.

De la même manière que dans les solutions de DEHBA, le nombre moyen de MOEHA lié directement aux cations est faible (<1).

Enfin, environ un uranium sur cinq possède une molécule d'eau liée en première sphère (N = 0,2).

Cette spéciation est semblable à celle déterminée pour les solutions de DEHBA 0,5 mol/L avec une organisation de la solution sous forme d'agrégats d'uranyles liés par des nitrates pontants et entourés de monoamides (figure 60). Le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ est très minoritaire.

- Solution de MOEHA 1,5 mol/L dans l'heptane

La proportion d'uranyle engagé dans des complexes de type $UO_2(NO_3)_2L_2$ augmente (22% vs 14%) cependant, contrairement à ce qui a été observé pour DEHBA, les agrégats polymétalliques restent majoritaires bien que leur taille diminue par rapport aux solutions de MOEHA 0,5 mol/L. En effet 52% des uranyles sont liés à seulement un autre uranyle et 23% sont liés à deux autres (37% et 6% pour DEHBA dans les mêmes conditions).

Cette légère augmentation de la quantité de complexe 1:2 $UO_2(NO_3)_2L_2$ se retrouve dans la légère augmentation du nombre de nitrates bidentés par uranium (0,8) et de la légère baisse du nombre de nitrates pontants (2,4)

La RDF (U, O_{tot}) donne un nombre de coordination moyen des uraniums de 5,2. Ce nombre augmente légèrement par rapport aux solutions de MOEHA 0,5 mol/L en accord avec l'augmentation du nombre d'uranium ayant une coordination de 6.

En moyenne, un MOEHA est lié directement à chaque uranium d'après la RDF (U, $O_{c=o}$), en raison de l'augmentation de la proportion de complexe 1:2.

La quantité moyenne de molécule d'eau par uranium ne varie pas avec N = 0,2.

Dans le cas de cette solution de MOEHA 1,5 mol/L dans l'heptane, après extraction de nitrate d'uranyle, on observe une organisation supramoléculaire relativement différente de celle observée dans la solution de DEHBA de même concentration. En effet, les espèces

polymétalliques restent majoritaires. Une augmentation de la proportion d'espèces monométalliques à lieu également. Toutefois, ce phénomène est bien moins marqué avec MOEHA où seulement 20% des cations forment ces complexes monométalliques par rapport à 50% dans la solution de DEHBA.

Cette spéciation est aussi cohérente avec les intensités diffusées aux petits angles qui montrent une forte augmentation de l'intensité aux petits *q* pour les solutions de MOEHA 0,5 mol/L, provenant de la présence d'agrégats. Pour la solution de MOEHA 1,5 mol/L, la remontée de l'intensité aux petits angles est beaucoup moins prononcée et l'apparition d'un petit pic de corrélation aux moyens angles, est lié une diminution des corrélations entre les agrégats.

Les résultats de dynamique moléculaire sont visualisables sur les figure 59 et figure 60. La première montre la répartition des espèces au sein des boites avec les complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques surlignés en vert. La deuxième présente quelques structures caractéristiques observées dans les boites de simulation.

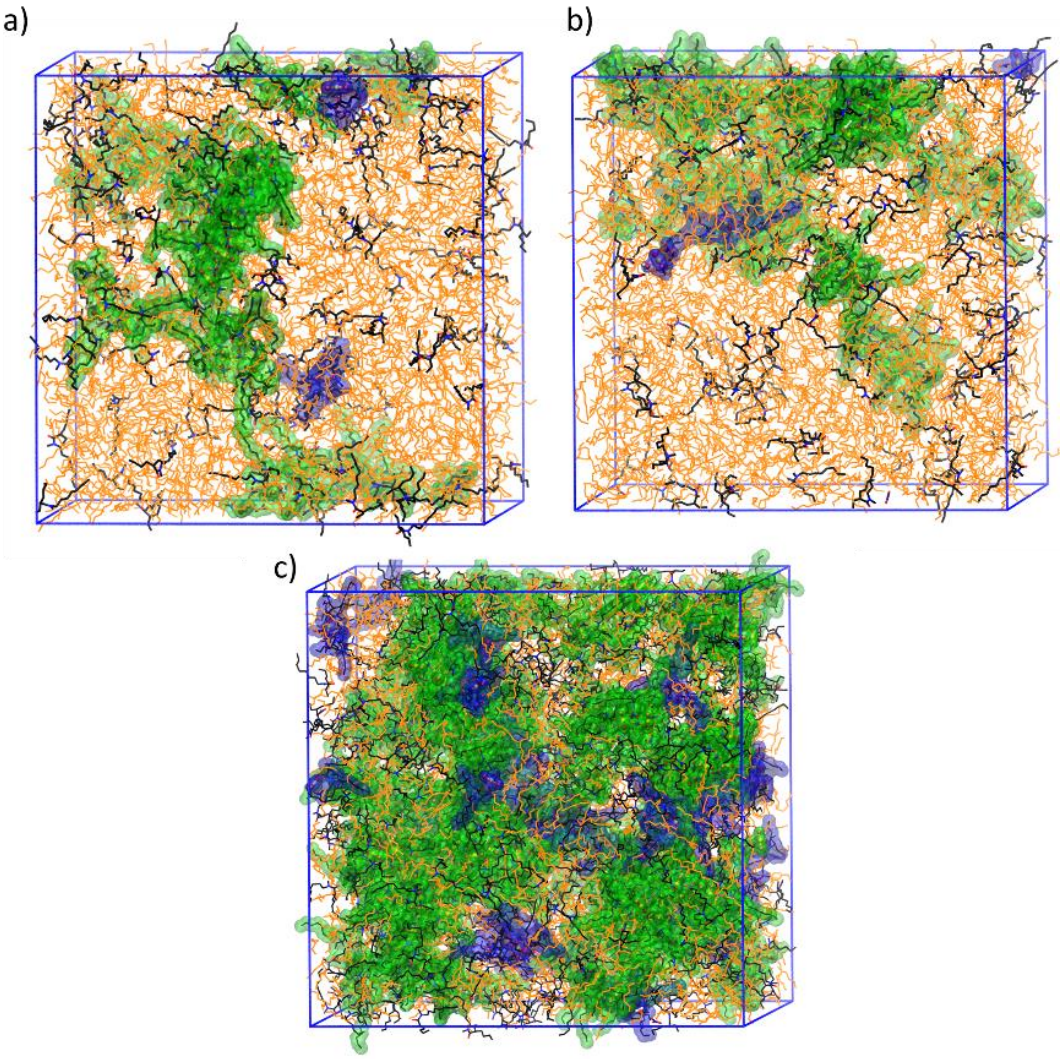


Figure 59 : Prises de vues des boites de simulation de MOEHA dans l'heptane, a) MOEHA 0,5 mol/L – U 0,15 mol/L, b) MOEHA 0,5 mol/L – U 0,19 mol/L et c) MOEHA 1,5 mol/L – U 0.40 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert

[MOEHA] = 0,5 mol/L	[MOEHA] = 1,5 mol/L

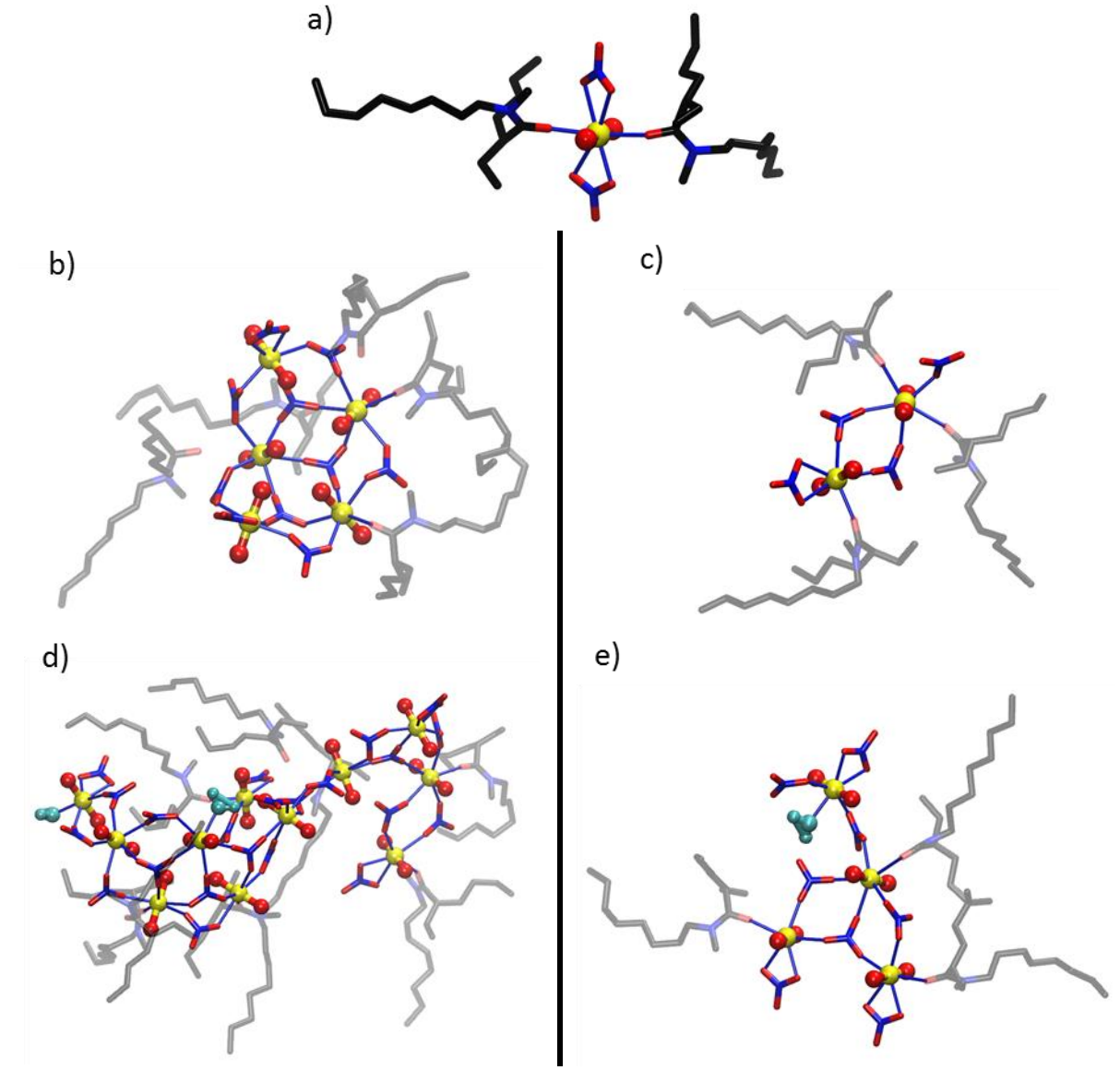


Figure 60 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation de MOEHA après extraction de nitrate d'uranyle. Uranium en jaune, azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de MOEHA ne sont pas représentés. Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits pleins en bleu foncé représentent les interactions entre les oxygènes et les uraniums. Pour une meilleure lisibilité, les molécules de MOEHA sont représentées légèrement transparentes dans les agrégats polymétalliques

Les résultats de dynamique moléculaire pour les deux monoamides sont en accord avec les données expérimentales. L'interaction entre le cation uranyle et le monoamide se fait par l'oxygène de la fonction carbonyle comme il a été montré sur les spectres infrarouges. Il y a une proportion non négligeable de monoamides non liés dans les simulations, ceci est cohérent avec les spectres IR après extraction d'uranium, où les bandes de vibration du C=O libre sont encore visibles. On observe également la présence de nitrates bidentés, monodentés et pontants. Ensuite, les ions observés en phase gaz lors des analyses ESI-MS sont également cohérents avec les espèces observées dans les simulations. En effet, en phase gaz, les interactions métal-nitrate sont affaiblies et de ce fait des nitrates peuvent être relâchés[166]. La plupart des ponts

nitrates sont cassés conduisant à la détection d'ions mono ou bimétalliques. Enfin les composés bimétalliques tels que $[(UO_2)_2L_4O]^{2+}$, $[(UO_2)_2L_5O]^{2+}$, $[(UO_2)_2L_3(NO_3)_2(OH)]^+$ ou $[(UO_2)_2L_2(LH_{-1})(NO_3)(OH)]^+$ peuvent provenir d'une perte de nitrate pontant suivie d'un réarrangement de la sphère de coordination de l'uranyle ou par échange d'un nitrate avec un groupement OH^- pendant les étapes d'ionisation.

I.2.6) Conclusion

Deux comportements différents dépendant de la concentration d'extractant ont été observés pour les deux monoamides. Pour des solutions de monoamide 0,5 mol/L dans l'heptane, après contact avec de l'eau, les solutions sont essentiellement composées de monomères. Après extraction d'une faible quantité de nitrate d'uranyle, on observe la présence uniquement du complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ correspondant aux conditions expérimentales des études par la méthode des pentes. Lorsque la concentration d'uranium augmente, on observe un changement d'organisation des solutions. Des agrégats polymétalliques constitués de cations uranyles liés par des nitrates pontants se forment et deviennent majoritaires. Le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ devient lui minoritaire en solution. L'augmentation de la concentration d'uranium entraine une augmentation de la taille des agrégats.

Pour des solutions de monoamide 1,5 mol/L dans l'heptane, après contact avec de l'eau, on observe la présence de petits agrégats en solution. Après extraction de nitrate d'uranyle, dans le cas du DEHBA, le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ est majoritaire et les agrégats formés sont de plus petites tailles que dans le cas des solutions à 0,5 mol/L avec un même rapport $[U]_{org}/[L]_{org}$. Dans le cas du MOEHA, la modification de l'organisation est moins marquée car même si la proportion de complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ augmente, les agrégats polymétalliques restent majoritaires.

Une explication de ce changement d'organisation est que dans les solutions les moins concentrées en monoamide (0,5 mol/L dans l'heptane), le milieu est essentiellement apolaire donc les espèces polaires ont tendance à s'agréger pour former des zones polaires dans le diluant. Dans les solutions à 1,5 mol/L d'extractant (environ 2 heptanes pour 1 monoamide) le milieu est moins apolaire donc les espèces polaires ont moins tendance à former de larges agrégats pour former des régions polaires. Ceci engendre la diminution de la taille des agrégats et leur répartition plus homogène.

Par rapport au monoamide DEHiBA[2], on observe une nette différence par rapport au DEHBA et au MOEHA en particulier dans les solutions à 0,5 mol/L dans l'heptane. Après extraction d'uranyle, le DEHiBA forme des « fils moléculaires » quasi infinis, chaque uranyle a 2 uranyles pour voisin. Dans le cas du DEHiBA 1,5 mol/L dans l'heptane, on retrouve un comportement similaire au DEHBA 1,5 mol/L avec la formation d'une multitude de plus petites espèces en solution.

L'agrégation est importante dans les solutions de monoamide après extraction de nitrate d'uranyle en comparaison des solutions de TBP[4] où les agrégats sont plus petits et moins nombreux. Cette différence peut expliquer un comportement physico-chimique différent des solutions de monoamide et de TBP où dans le premier cas la viscosité augmente exponentiellement avec la concentration de nitrate d'uranyle alors que l'augmentation est linéaire dans les solutions de TBP[54] (figure 20 du chapitre I).

I.3) Démixtion d'une phase organique de MOEHA après extraction de nitrate d'uranyle

Dans le cas d'une solution de MOEHA dilué dans l'heptane, l'extraction de forte quantité de nitrate d'uranyle conduit facilement à une démixtion de la phase organique. Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous avons volontairement extrait une forte concentration d'uranium pour provoquer une démixtion. Après extraction, la phase organique se sépare en deux phases, une phase légère et une phase lourde. Les deux phases ont été caractérisées. L'intérêt d'étudier ces phases est de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques à l'origine de la démixtion et de comparer l'organisation aux solutions décrites dans la partie précédente. Les conditions expérimentales de formation de la 3ème phase sont décrites dans le tableau 17.

Solution	Phase aqueuse initiale	V_{org}/V_{aq}
3ème phase MOEHA	1er contact $UO_2(NO_3)_2$ 0,1M $LiNO_3$ saturé HNO_3 10^{-2}M	1/1
	2ème contact $UO_2(NO_3)_2$ 0,4M $LiNO_3$ saturé HNO_3 10^{-2}M	1,7/1

Tableau 17 : Conditions expérimentales de formation de la troisième phase de MOEHA. Phase organique : MOEHA 0,5 mol/L dans l'heptane.

I.3.1) Composition des solutions expérimentales

Il a été choisi d'utiliser une phase organique dont la concentration d'extractant a été étudiée dans la partie précédente afin d'avoir une base de comparaison des solutions avant et après formation de la 3ème phase. La solution de départ est une solution de MOEHA 0,5 mol/L dans l'heptane. Les compositions des solutions expérimentales et des boites de simulation associées sont regroupées dans le tableau 18.

Expériences					**Simulations**				
	Concentration (mol/L)			ρ_{exp}	ρ_{calc}	Nombre de molécules			
Phase	MOEHA	UO_2^{2+}	H_2O	(g/cm^3)	(g/cm^3)	Heptane	MOEHA	UO_2^{2+}	H_2O
Légère	0,41	0,10	0,01	0,727	0,732	3466	247	60	7
Lourde	2,67	0,98	0,08	1,140	1,192	51	1608	588	49

Tableau 18 : Composition des solutions organiques après extraction de nitrate d'uranyle et démixtion, des boites de simulation associées et des masses volumiques expérimentales (ρ_{exp}) et calculées (ρ_{calc}) correspondantes.

Lors de la séparation des phases, le volume de phase lourde (≈ 5 ml), était très faible en comparaison du volume de phase légère (≈ 20 ml).

Expérimentalement, on remarque que la phase légère de MOEHA contient encore des quantités non négligeables de ligand et de nitrate d'uranium. Par contre la concentration d'eau reste faible. Les concentrations de cette solution sont proches de celles de la solution de MOEHA

0,5 mol/L donc il sera intéressant de comparer la spéciation de ces deux phases. La phase lourde de MOEHA contient une concentration très élevée de monoamide (2,67 mol/L), très proche de la concentration d'une solution de MOEHA pure, qui est de 3,19 mol/L. La quantité d'heptane y est très faible (environ 1 heptane pour 32 MOEHA). Cette solution contient également une concentration importante de nitrate d'uranyle, 0,98 mol/L. Enfin, la concentration d'eau est également faible.

I.3.2) Caractérisation IR

Les spectres infrarouges de la phase légère et de la phase lourde de MOEHA ont été enregistrés. Ils sont présentés sur la figure 61 et comparés avec les spectres IR des solutions de MOEHA 0,5 mol/L avant et après extraction de nitrate d'uranyle. Les bandes de vibration observées et leurs attributions sont répertoriées dans le tableau 19.

Le spectre IR de la phase légère est proche de celui de la solution de MOEHA 0,5 mol/L contenant 0,19 mol/L de nitrate d'uranyle. Les mêmes bandes de vibration sont observées ; les bandes attribuées aux groupements C=O liés (1577 cm^{-1}), aux nitrates (1520, 1271, 1028 et 746 cm^{-1}) et à l'uranyle (933 cm^{-1}). Ceci est cohérent avec les analyses quantitatives puisque les concentrations de MOEHA et d'uranium sont légèrement plus faibles dans la phase légère que dans la solution à 0,5 mol/L. Entre 1400 et 700 cm^{-1}, l'absorbance du spectre de la phase légère est décalée vers le haut à cause d'une mauvaise soustraction du blanc. Le spectre IR de la phase lourde montre des bandes de vibration beaucoup plus intenses en raison de la plus forte concentration d'extractant et de nitrate d'uranyle dans cette solution. La bande de vibration de l'uranyle à 933 cm^{-1}, celles des nitrates à 746, 1028, 1271 et 1520 cm^{-1} ainsi que celle du groupement carbonyle lié (1566 cm^{-1}) sont très intenses. Au contraire, la bande de vibration du groupement C=O libre n'est pas visible. L'absence de la bande de vibration correspondant au C=O libre dans les phases lourde et légère est étonnante. En effet, les rapports $[L]_{org}/[UO_2^{2+}]_{org}$ sont de 2,7 et 4,1 respectivement dans la phase lourde et légère. Avec de tels rapports, on s'attendrait à avoir des monoamides libres (non liés à un uranyle) comme c'était le cas pour la solution MOEHA 0,5 mol/L – U 0,19 mol/L. Pour cette solution, le rapport $[L]_{org}/[UO_2^{2+}]_{org}$ est de 2,6 et la bande de vibration du C=O libre est toujours visible. L'absence de la bande de vibration dans les solutions après démixtion n'est pas expliquée. Il est possible que les concentrations mesurées dans la phase lourde soient moins précises en raison de la plus grande difficulté à doser cette solution très visqueuse, ce qui n'était pas le cas de la phase légère.

La position des bandes de vibration des nitrates étant la même dans les 3 solutions, il est probable que les nitrates existent aussi sous plusieurs modes de coordination (monodenté, bidenté et pontant).

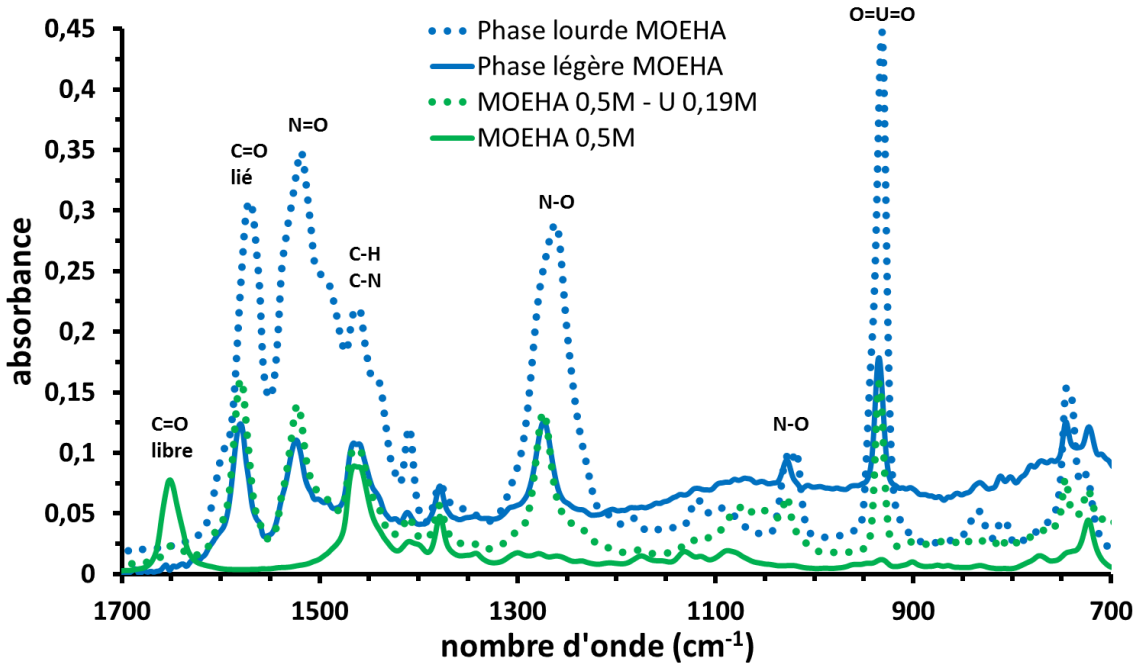


Figure 61 : Spectres infrarouges de la solution de MOEHA 0,5 mol/L avant et après extraction de nitrate d'uranyle et des phases légère et lourde de MOEHA.

Nombre d'onde	Attribution
1649	Vibration de valence du C=O libre
1577/1566	Vibration de valence du C=O lié
1520	Vibration de valence symétrique des nitrates (N=O)
1456	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1370	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1271	Vibration de valence antisymétrique des nitrates (N-O)
1028	Vibration de valence symétrique des nitrates (N-O)
933	Vibration de valence antisymétrique de l'uranyle
746	Vibration de déformation plane des nitrates
720	Vibration des CH_2

Tableau 19 : Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres IR des phases légère et lourde et sur la solution MOEHA 0,5 mol/L – U 0,19 mol/L.

I.3.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

Les spectres ESI-MS des phases lourde et légère de MOEHA ont été enregistrés après dilution dans CH_3CN/H_2O (figure 62). Les différents pics observés sur les spectres et les ions associés sont répertoriés dans le tableau 20.

L'étude des spectres des phases légère et lourde montre une très forte similitude, on y retrouve les mêmes ions. Des ions LH^+, LK^+, L_2Li^+, L_3Li^+, L_4Ca^{2+}, L_3Zn^{2+} et L_4Zn^{2+} ont été identifiés et correspondent à des adduits formés entre le monoamide (sous forme de monomère ou d'agrégat) et les ions H^+, K^+, li^+, Ca^{2+} et Zn^{2+}. Les ions K^+ et Ca^{2+} sont souvent observés sur les spectres de masse. Les ions Li+ proviennent des sels de fond de la phase aqueuse et de petites quantités ont pu être extraites en phase organique. Par contre, la présence de Zn^{2+} n'est pas courante, il est probable que cet ion était présent dans les solvants de dilution.

Des ions contenant de l'uranyle, $[UO_2L_x]^{2+}$ (x = 3 ou 4) et $[UO_2L_xNO_3]^+$ (x = 2 ou 3) ont également été détectés. Ces ions ont été identifiés lors de l'étude de l'extraction du nitrate d'uranyle par le MOEHA.

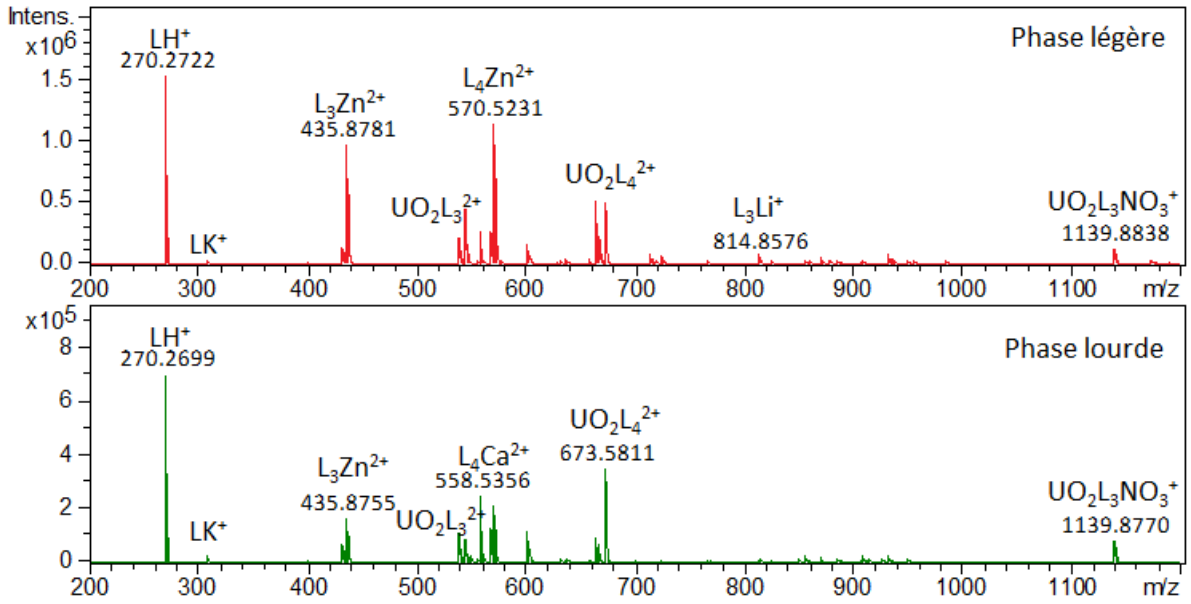


Figure 62 : Spectres ESI-MS des phases légère (haut – rouge) et lourde (bas – vert) de MOEHA. Dilution 10000 pour la phase légère et dilution 100000 pour la phase lourde dans CH_3CN/H_2O (50/50% vol), ionisation positive et isCID 25 eV.

m/z		**Espèces**
Phase légère	Phase lourde	
270,2	270,2	LH^+
308,2	308,2	LK^+
435,9	435,9	L_3Zn^{2+}
538,9	538,9	$[UO_2L_3]^{2+}$
545,5	545,5	L_2Li^+
558,5	558,5	L_4Ca^{2+}
570,5	570,5	L_4Zn^{2+}
673,6	673,6	$[UO_2L_4]^{2+}$
814,8	/	L_3Li^+
870,6	870,6	$[UO_2L_2NO_3]^+$
1139,8	1139,8	$[UO_2L_3NO_3]^+$

Tableau 20 : Identification des ions correspondants aux pics observés sur les spectres ESI-MS des phases légère et lourde de MOEHA. L = MOEHA.

D'un point de vue qualitatif, les espèces observées dans les deux solutions sont similaires. Ceci peut être due à la dilution des échantillons avant analyse. Ces ions sont ceux observés après extraction de nitrate d'uranyle par le MOEHA 0,5 mol/L. Il n'y a pas de différence importante à l'échelle moléculaire entre une phase organique issue d'un système biphasique et une phase organique issue d'un système triphasique. Néanmoins, il faut être prudent dans les conclusions car les solutions sont diluées avant analyse et les espèces sont identifiées après transfert en phase gaz.

I.3.4) Caractérisation DXPA

L'étude par la diffusion des rayons X aux petits angles de ces solutions a pour objectif de comparer l'organisation supramoléculaire de ces solutions. Les intensités diffusées aux petits angles (figure 63 - a) des phases lourde et légère montrent la présence du pic solvant à 1,42 $Å^{-1}$.

Pour la phase légère, on observe une remontée de l'intensité aux petits angles comme il avait été observé avec les solutions de MOEHA 0,5 mol/L après extraction de nitrate d'uranyle. Cette remontée indique très certainement la présence d'agrégats en solution.

Pour la phase lourde, on peut voir une chute importante de l'intensité diffusée aux petits angles, accompagnée de l'apparition d'une bosse aux moyens angles (0,6-0,9 $Å^{-1}$). Le pic à 0,4 $Å^{-1}$ provient de la fenêtre de kapton, difficile à soustraire à cause de la forte fluorescence de la solution. Le profil d'intensité de cette solution présente des similitudes avec celui observé pour les solutions concentrées de monoamides (1,5 mol/L et contenant 0,44 mol/L de nitrate d'uranyle). La forte diminution de l'intensité aux petits angles peut être interprétée par l'apparition d'interactions répulsives entre les agrégats très nombreux.

La comparaison des intensités diffusées de la phase légère et lourde montre certaine similarité avec respectivement les intensités diffusées des solutions de MOEHA 0,5 mol/L et 1,5 mol/L après extraction de nitrate d'uranyle. La comparaison des intensités est présentée sur la figure *64*. Dans le cas de la phase légère, les intensités diffusées présentent une remontée aux petits angles comme dans la solution de MOEHA 0,5 mol/L après extraction de nitrate d'uranyle. On observe une différence entre les intensités dans la région des moyens angles (0,2 et 1 $Å^{-1}$). Cette différence pourrait provenir de la soustraction de la fluorescence de l'uranium qui ne serait pas optimale dans un des cas ou d'une mauvaise mesure sur une des solutions (modification de la solution lors du stockage avant analyse). Pour la phase lourde, on observe une similarité avec la solution de MOEHA 1,5 mol/L entre 0,6 et 0,9 $Å^{-1}$, par contre aux petits angles, l'intensité mesurée pour la phase lourde diminue fortement (et est assez bruitée), là où elle continuait de croitre dans le cas de la solution de MOEHA 1,5 mol/L. En raison de la forte concentration d'uranyle dans la phase lourde il est plus difficile d'obtenir une bonne mesure des intensités diffusées.

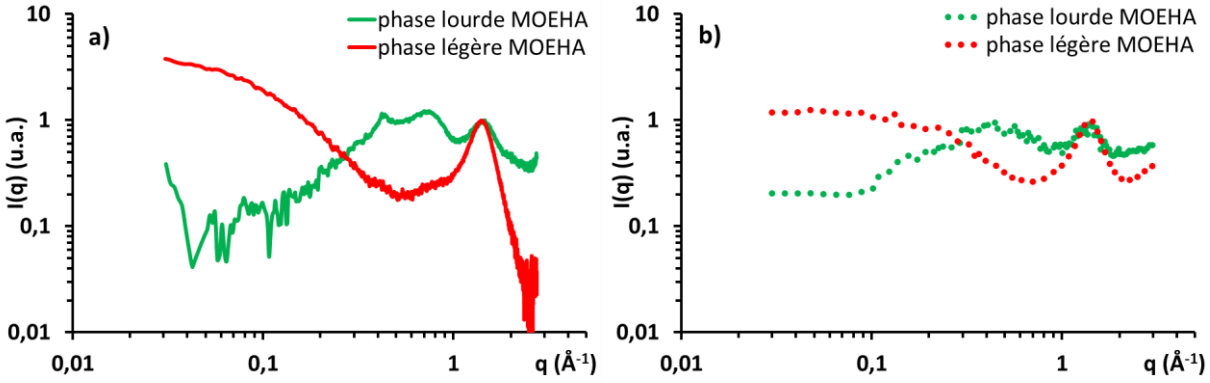


Figure 63 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (a) et calculées (b) des phases légère et lourde de MOEHA.

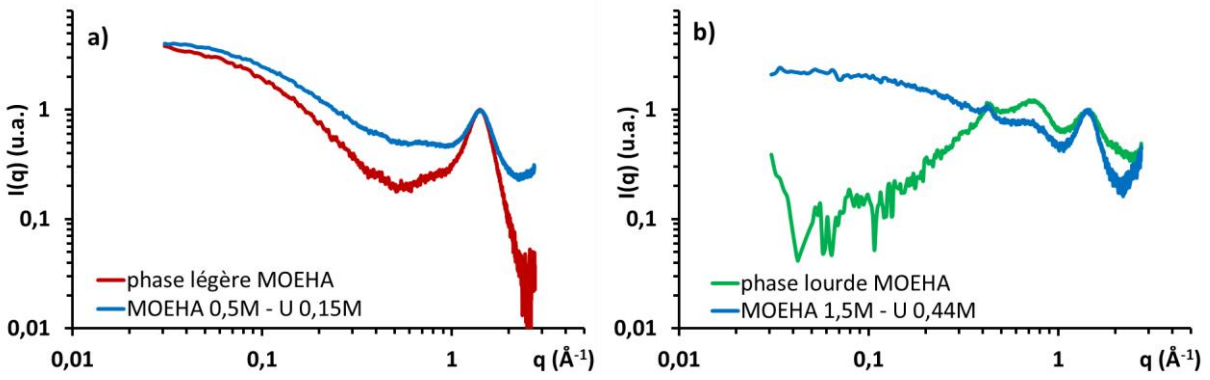


Figure 64 : Comparaison des intensités diffusées aux petits angles expérimentales de la phase légère et de la solution de MOEHA 0,5 mol/L – U 0,15 mol/L (a) et de la phase lourde et de la solution de MOEHA 1,5 mol/L – U 0,44 mol/L (b).

I.3.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

Les intensités diffusées aux petits et grands angles théoriques ont été calculées à partir des trajectoires calculées (figure 63-b). On observe pour la phase légère une remontée de l'intensité aux petits angles qui se termine par un plateau et non par une remontée continue comme sur la courbe expérimentale. Cette différence peut provenir d'une boite de simulation de taille trop réduite et donc ne contenant pas assez de cations pour reproduire les intensités aux petits angles. Pour la simulation de la phase lourde, la bosse observée sur la courbe expérimentale est reproduite mais décalée vers les plus petits q (0,5 vs 0,8 $Å^{-1}$ expérimentalement). Ce phénomène avait déjà été observé dans la partie précédente pour les solutions à 1,5 mol/L de monoamide. Le pic était décalé sur les courbes calculées par rapports aux expérimentales. Ceci peut être expliqué entre autres par la soustraction de la fluorescence de l'uranium sur les intensités expérimentales qui n'est pas optimale car probablement non constante sur la toute la gamme de q. De plus dans ces solutions très concentrées, le signal diffusé est faible (forte absorption) et la fluorescence est très forte. De plus les simulations sont plus difficiles dans ces solutions très concentrées car dépendante du point de départ. Malgré la complexité des solutions, les simulations permettent de calculer des I(q) théoriques qui sont en accord avec les profils observés sur les I(q) expérimentaux.

Afin d'obtenir une meilleure description des structures de ces solutions, les fonctions de distribution radiale centrées sur l'uranium ont été calculées pour les atomes d'oxygène du MOEHA et de l'eau, les atomes d'azote des nitrates et les autres atomes d'uranium. Les résultats sont reportés dans le tableau 21. Les graphiques complets des RDF sont présentés en annexe 5 (figure A.16 et 17).

	[L] (mol/L)	[UO_2] (mol/L)	Pic	(U, $O_{c=o}$)		(U, O_{eau})		(U, N_{nit})		(U, U)		(U, O_{tot})	
Phase				d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
légère	0,41	0,10	**1er**	2,43	0,9	2,40	0,1	2,79	1,0	5,83	1,1	2,40	5,1
			2ème	4,29	0,7	-	-	3,56	2,1	6,76	0,5	-	-
Lourde	2,67	0,98	**1er**	2,43	1,4	2,40	0,05	2,79	1,3	5,83	0,7	2,40	5,4
			2ème	4,29	0,5	-	-	3,56	1,5	6,76	0,3	-	-

Tableau 21 : Environnement moyen des atomes d'uranium calculés à partir des RDF. $O_{c=o}$ est l'oxygène de MOEHA et O_{eau} est l'oxygène de l'eau. Le premier atome entre parenthèse est celui sur lequel est centré la RDF, N est le nombre du deuxième atome intégré à partir de la RDF pour la distance correspondante.

- Phase légère

Concernant la phase légère, d'après la RDF (U, U), deux distances de corrélation existent entre les atomes d'uraniums : un premier pic à 5,83 Å dont l'intégration est 1,1 et un second pic à 6,76 Å dont l'intégration est 0,5. Au total chaque atome d'uranium à en moyenne 1,6 autre uranium dans son environnement proche. Cette valeur indique la présence d'espèces polymétalliques. Le pourcentage de cations uranyles connectés à d'autres cations au sein d'un rayon de 7 Å (fin des pics de la RDF) a été calculé. Les résultats sont présentés dans le tableau *22* et montrent que pour la phase légère, la majorité des cations (84%) est impliquée dans des espèces polymétalliques : 32% des cations sont liés seulement à un autre cation, 42% sont liés à deux autres cations et 10% sont liés à 3 autres uranyles.

Nombre de connexion	**0**	**1**	**2**	**3**
Phase légère	16	32	42	10
Phase lourde	32	45	20	3

Tableau 22 : Pourcentages de cations uranyles ayant de 0 à 3 connexions avec d'autres cations uranyles dans les simulations des phases légère et lourde de MOEHA

La forte proportion d'espèces polymétalliques se vérifie par les résultats de la RDF (U, N_{nit}) qui indique que chaque uranyle possède en moyenne 2,1 nitrates à 3,56 Å (monodenté ou pontant) dans sa sphère de coordination. Le nombre moyen de nitrates bidentés par uranium est plus faible (N = 1 à 2,79 Å).

L'intégration du pic de la RDF (U, O_{tot}) donne une valeur moyenne de N = 5,1. Ce nombre, très proche de 5 est cohérent avec la présence d'une majorité de structures polymétalliques car nous avons vu précédemment que dans ces agrégats, le nombre de coordination de l'uranium est 5.

La RDF (U, $O_{C=O}$), montre qu'il y a peu de molécules de MOEHA dans l'environnement de l'uranium. Pour les deux distances privilégiées (2,43 et 4,29 Å) l'intégrale totale donne N = 1,6. Cette valeur, inférieure à 2 est également cohérente avec la présence d'agrégats en solution. Comme expliqué précédemment, dans les agrégats, la stœchiométrie des ligands diminue par rapport à la stœchiométrie de 2 observée dans les complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$.

Enfin la RDF (U, O_{eau}) indique que la quantité d'eau par uranium est faible (N = 0,1), ce qui s'explique par le faible rapport $[H_2O]_{org}/[U]_{org}$ de la solution qui est de 0,02.

Les résultats des RDF de la phase légère (MOEHA 0,4 mol/L – U 0,1 mol/L) sont proches de ceux obtenus dans la partie précédente lors de l'étude de la solution de MOEHA 0,5 mol/L – U 0,15 mol/L. Ces solutions possédant des concentrations similaires de ligand et de nitrate d'uranyle, on pouvait s'attendre à ce que les RDF soit semblable. Les structures que l'on observe dans la phase légère sont également similaires à celles observées dans les solutions obtenues par extraction simple. La solution est majoritairement composée de cations uranyles liés par des nitrates pontants (figure 66), La seule différence est que dans la phase légère, les agrégats sont de taille un peu plus réduite, ce qui est cohérent car la phase légère est légèrement moins concentrée en uranium.

- Phase lourde

Concernant la phase lourde, les fonctions de distribution radiale indiquent qu'il y a peu d'uranium en interaction les uns avec les autres. Au total, pour les deux distances de corrélation (5,83 et 6,76Å), un uranium a en moyenne 1 autre uranium dans son environnement. Cette baisse de l'interaction entre les atomes d'uranium est confirmée par les valeurs du tableau 22 dans lequel on peut voir une augmentation de la proportion de cations formant des complexes monométalliques (32%). Toutefois, les uranyles restent majoritairement impliqués dans des structures polymétalliques. Cependant leur taille est réduite car les cations sont essentiellement connectés à un seul autre cation (45%). De plus les pourcentages de cation ayant 2 ou 3 connexions avec d'autres cations sont relativement bas (20 et 3%). Des exemples de structures sont présentés sur la figure 66.

La diminution de la taille et du nombre des agrégats se confirme au regard des résultats de la RDF (U, N_{nit}). En effet, elle montre une quantité à peu près équivalente de nitrates bidentés (1,3 à 2,79 Å) et de nitrates pontants ou monodentés (1,5 à 3,56 Å) dans la sphère de coordination de l'uranium.

De même, le nombre de coordination moyen de l'uranium est de 5,4. Cette augmentation est liée à l'augmentation de la quantité de complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ dans lesquelles, le nombre de coordination de l'uranium est 6.

Le nombre moyen de MOEHA dans la première sphère de coordination de l'uranium (2,43 Å) est de 1,4. Cette valeur se rapproche de 2 et est en augmentation par rapport à la phase légère (0,9) où la proportion des complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ était moindre.

Enfin, il y a en moyenne très peu d'eau par uranium (0,05).

Les résultats des RDF de la phase lourde de MOEHA sont proches de ceux de la solution de MOEHA 1,5 mol/L après extraction de 0,44 mol/L de nitrate d'uranyle, étudiée dans la partie

précédente. On retrouve le même phénomène de réduction de la taille des agrégats et de multiplication de leur nombre lors de l'augmentation à la fois de la concentration de monoamide et de cation.

Les résultats de l'étude des trajectoires calculées par dynamique moléculaire sont observables sur les figures suivantes. On observe sur la figure 65 que dans le cas de la phase légère (a), il y a bien une minorité de complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ (bleu) et que les agrégats (vert) sont très présents. Dans la boite de simulation de la phase lourde (b), on observe que celle-ci est saturée en complexes et agrégats.

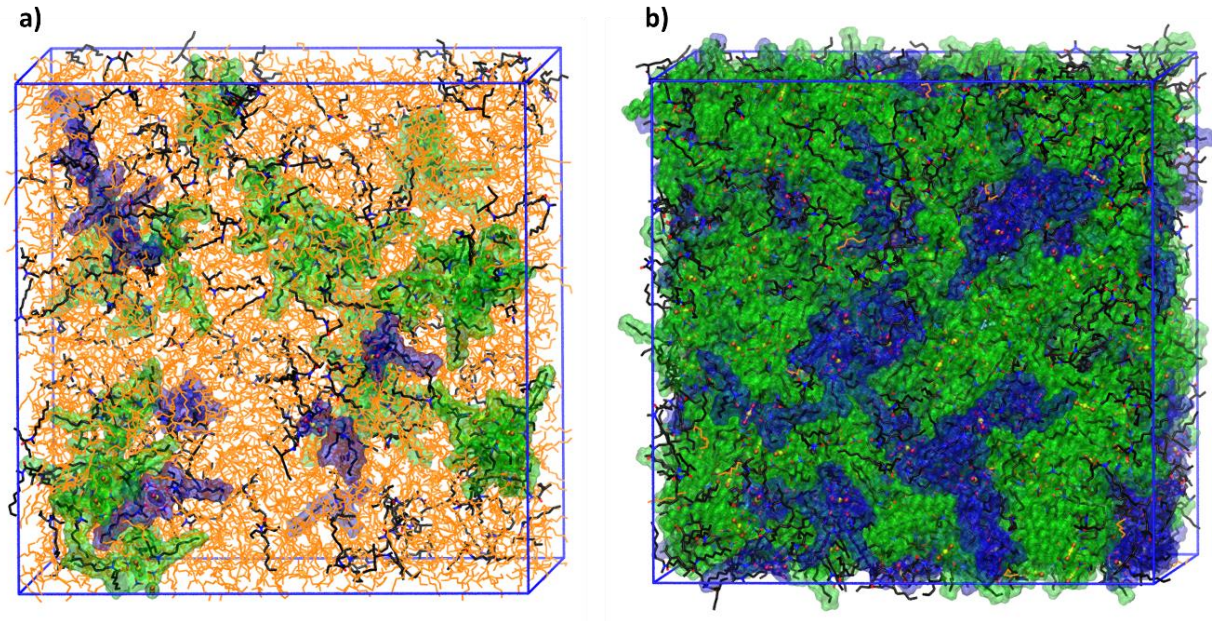


Figure 65 : Prises de vues des boites de simulation de la phase légère (a) et de la phase lourde (b) de MOEHA. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les espèces monométalliques sont surlignées en bleu et les espèces polymétalliques sont surlignées en vert.

La figure 66 permet d'observer les structures types rencontrées dans ces simulations. On retrouve dans les 2 cas le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$. Ensuite dans les deux solutions, les uranyles sont majoritairement impliqués dans des d'agrégats polymétalliques. La différence est que dans la phase lourde, les agrégats sont plus petits mais extrêmement nombreux.

Phase légère	Phase lourde

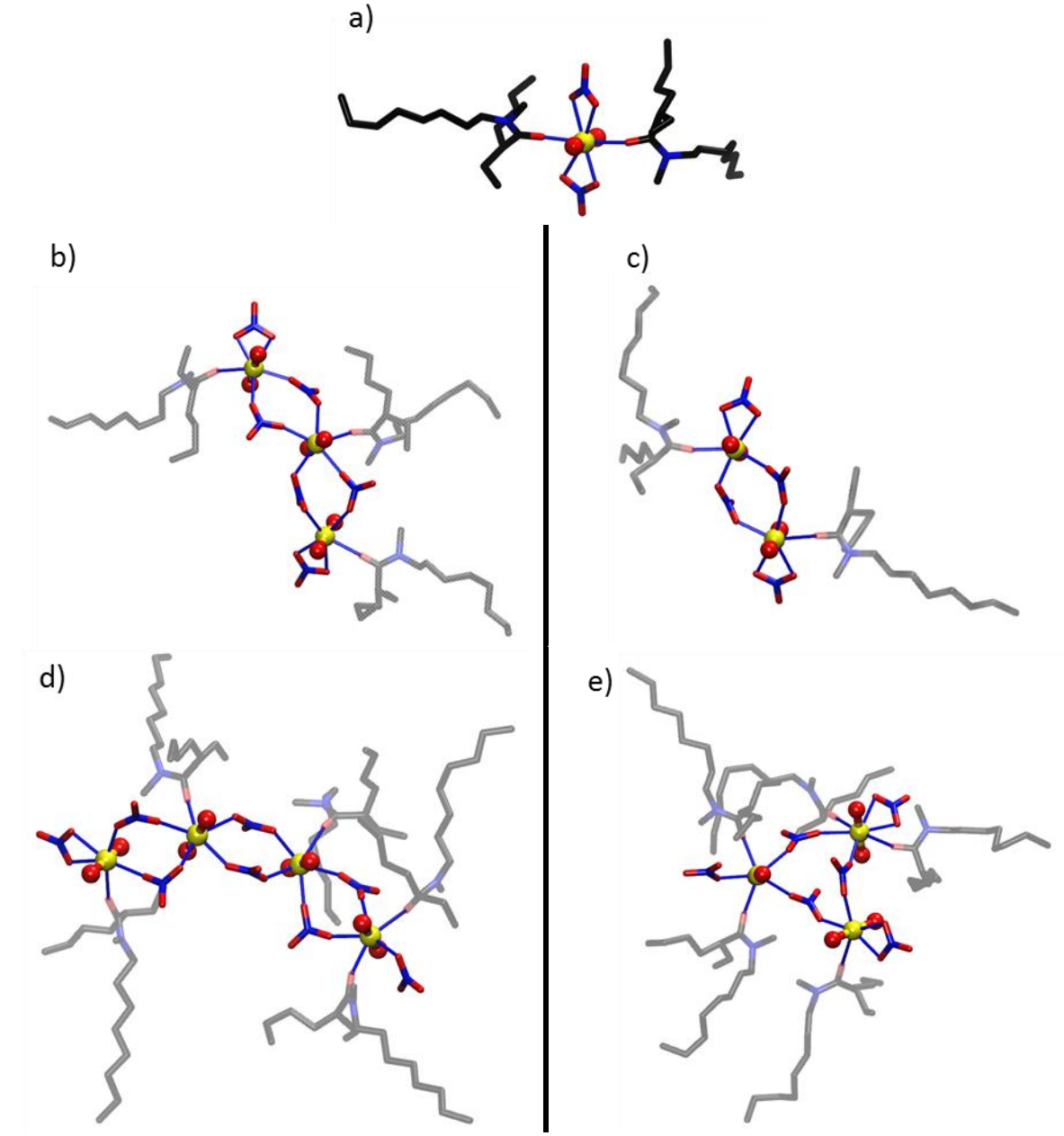


Figure 66 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation de la phase légère et de la phase lourde de MOEHA. Carbone en noir, azote en bleu, oxygène en rouge et uranium en jaune. Les traits bleus représentent les interactions entre les oxygènes et l'uranium. Pour une meilleure visibilité, les molécules de MOEHA dans les structures polymétalliques sont représentées légèrement transparentes.

I.3.6) Conclusion

L'extraction d'une forte concentration de nitrate d'uranyle par une solution de MOEHA 0,5 mol/L dans l'heptane conduit à une démixtion de la phase organique. Les deux phases organiques ont été caractérisées et comparées aux phases organiques issues d'un système biphasique.

La phase légère, contient du MOEHA (0,41 mol/L) et de l'uranium (0,1 mol/L) en concentration notable. Les concentrations mesurées sont proches des concentrations de la solution MOEHA 0,5 mol/L – U 0,15 mol/L étudiée au chapitre précédent. La caractérisation expérimentale (IR, ESI-MS, DXPA) et l'analyse des simulations de dynamique moléculaire confirme l'analogie de cette solution avec celle d'une phase organique de MOEHA obtenue par extraction liquide/liquide (sans démixtion). Cette solution est en majorité constituée de petits agrégats ; les complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ sont minoritaires.

La phase lourde de MOEHA est très concentrée et ne contient quasiment plus d'heptane. La caractérisation expérimentale et l'analyse des simulations de dynamique moléculaire ont montrées que cette solution se rapproche d'une solution de MOEHA 1,5 mol/L dans l'heptane après extraction de 0,44 mol/L de nitrate d'uranyle avec la présence de nombreux complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ et de petits agrégats polymétalliques. Cependant la phase lourde contient une plus forte proportion d'espèces polymétalliques que la solution de MOEHA 1,5 mol/L en raison de la forte concentration de nitrate d'uranyle.

Cette étude montre que lorsqu'on augmente la concentration d'uranium, une troisième phase se forme et par conséquence, la majeure partie des molécules d'heptane est expulsée. La solution ne contient quasiment plus que des molécules de MOEHA et du nitrate d'uranyle. De ce fait elle se retrouve très concentrée en ligand et cation et le volume de phase lourde formée est très faible en comparaison du volume de phase légère. Cette dernière contient une quantité non négligeable de ligand et de nitrate d'uranyle. Ces résultats sont cohérents avec les études réalisées par L. Martinet[74]. En effet, dans le cas de l'extraction de soluté avec le malonamide DMDBTDMA, il a été montré qu'après démixtion, les solutions organiques d'un système triphasique avaient la même morphologie que les phases organiques issues d'un système biphasique de même composition.

Une perspective intéressante serait de faire une extraction de nitrate d'uranyle à partir d'une solution de MOEHA pur (sans heptane) puis de comparer l'organisation à celle de la phase lourde après démixtion.

II) Extraction par le DMDOHEMA

Après la caractérisation des solutions d'extraction de monoamide, cette troisième partie porte sur l'étude de l'extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par le malonamide DMDOHEMA dans l'heptane. L'objectif est de mettre en évidence d'éventuelles différences au niveau de l'organisation des solutions engendrées par l'utilisation d'un extractant possédant deux fonctions amides. La molécule de DMDOHEMA dans un alcane est étudiée généralement pour l'extraction des An(III) et Ln(III) mais cette famille de molécule possède de très bonnes propriétés extractantes vis-à-vis de l'uranium (VI)[62, 66-69, 72]. Dans cette partie nous nous intéressons à l'extraction de nitrate d'uranyle par le DMDOHEMA en solution dans l'heptane.

II.1) Extraction d'eau

II.1.1) Composition des solutions expérimentales

Pour cette partie, il a été choisi d'étudier deux concentrations de DMDOHEMA dans l'heptane : 0,6 et 0,75 mol/L. La première concentration a été choisie car elle correspondant à la concentration généralement envisagée dans les procédés. La deuxième concentration a été choisie afin de disposer en solution d'une concentration de fonction amide équivalente à celle des solutions de monoamide à 1,5 mol/L étudiées précédemment. Les solutions ont été contactées avec de l'eau pure puis caractérisées expérimentalement. Les compositions des solutions d'extractions expérimentales et des boites de simulation associées sont présentées dans le tableau 23.

	Expériences			**Simulations**			
	Concentration (mol/L)		ρ_{exp} (g/cm^3)	ρ_{calc} (g/cm^3)	Nombre de molécules		
	L	H_2O			Heptane	L	H_2O
DMDOHEMA	0,6	0,185	0,759	0,762	2000	263	80
	0,75	0,257	0,778	0,782	2000	369	125

Tableau 23 : Composition des solutions organiques après extraction de nitrate d'uranyle, des boites de simulation associées et des masses volumiques expérimentales (ρ_{exp}) et calculées (ρ_{calc}) correspondantes. L est l'extractant.

La quantité d'eau extraite en phase organique augmente avec la concentration de malonamide dans l'heptane. La concentration d'eau en phase organique après extraction est plus importante que dans le cas des monoamides et le rapport $[H_2O]_{org}/[L]_{org}$ est d'environ 0,3. Les solutions de DMDOHEMA sont beaucoup plus hydratées que les solutions de monoamides où le rapport $[H_2O]_{org}/[L]_{org}$ était inférieur à 0,13 (pour une solution de MOEHA 1 ,5 mol/L dans l'heptane). Ces résultats avaient déjà été observés pour une solution de DMDOHEMA 0,6 mol/L dans l'heptane[3]

II.1.2) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

Les solutions de DMDOHEMA après extraction d'eau ont été analysées par ESI-MS. Ces solutions sont organisées en petits agrégats même en l'absence de cations métalliques[47]. Les résultats de cette analyse devraient permettre d'obtenir des informations sur l'aptitude de ces molécules à s'associer en phase gaz[167, 168].

On observe sur le spectre de masse (figure 67), la présence d'ions contenant de 2 à 5 molécules de DMDOHEMA. Les différents ions observés et leurs attributions sont présentés dans le tableau 24. On observe les ions L_2Ca^{2+}, LK^+, L_3Mg^{2+}, L_4Ca^{2+}, L_2K^+ et L_5Ca^{2+}. Ce sont des adduits formés avec K^+, Li^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} comme cela est très souvent observé en ESI-MS[132].

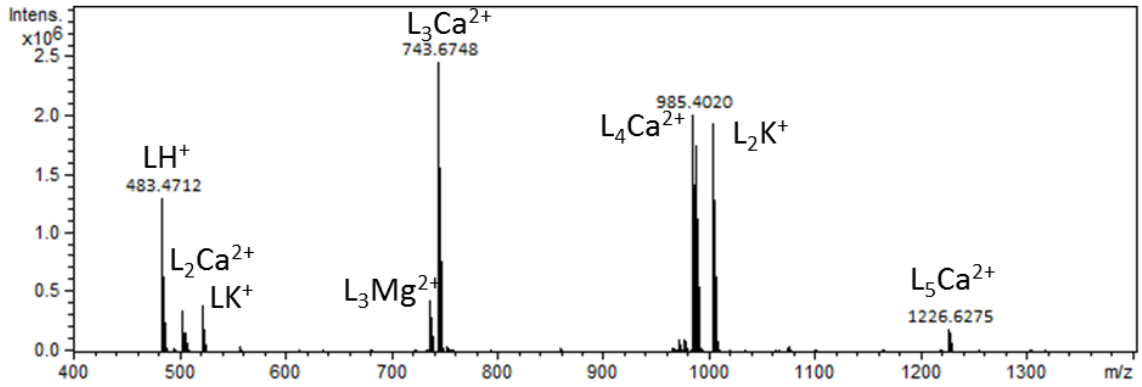


Figure 67 : Spectre ESI-MS de la solution de DMDOHEMA 0,75 mol/L dans l'heptane après contact avec une phase aqueuse. Dilution 10^4 dans CH_3CN/H_2O (50/50 % vol), ionisation positive, isCID 10 eV.

m/z	Espèces
483,5	LH^+
502,4	L_2Ca^{2+}
521,4	LK^+
735,7	L_3Mg^{2+}
743,7	L_3Ca^{2+}
971,9	L_2Li^+
976,9	L_4Mg^{2+}
985,4	L_4Ca^{2+}
987,9	L_2Na^+
1003,9	L_2K^+
1226,6	L_5Ca^{2+}

Tableau 24 : Identification des ions sur le spectre ESI-MS de la solution de DMDOHEMA 0,75 mol/L dans l'heptane. L = DMDOHEMA

Les ions observés en phase gaz montrent l'aptitude du DMDOHEMA à s'associer pour former des agrégats contenant 2 à 5 molécules.

II.1.3) Caractérisation DXPA

Afin d'étudier l'organisation moléculaire et supramoléculaire des solutions organiques de DMDOHEMA dans l'heptane après extraction d'eau, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées. Les intensités diffusées de ces solutions sont présentées sur la figure 68.

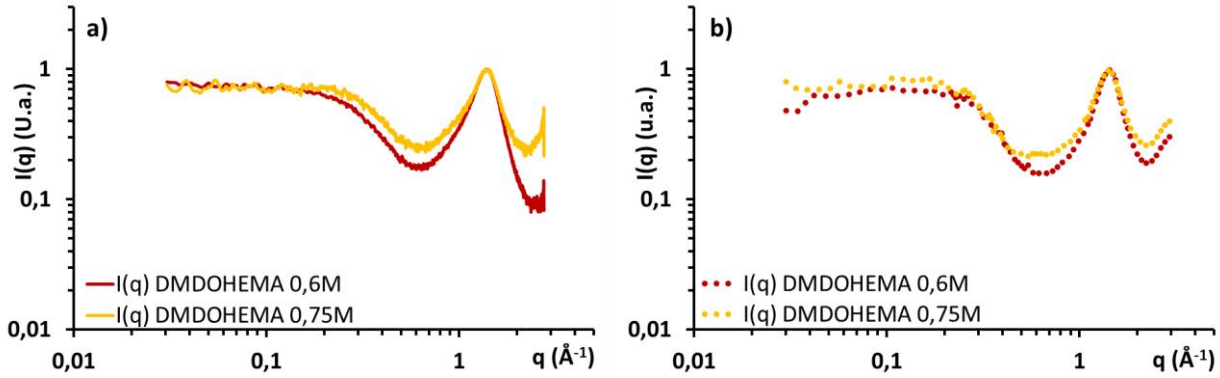


Figure 68 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (a) et calculées (b) pour les solutions de DMDOHEMA dans l'heptane après extraction d'eau.

Les intensités expérimentales (figure 68 – a) pour les deux concentrations d'extractant sont similaires. On observe le pic solvant à 1,42 $Å^{-1}$ et une remontée du signal à partir de 0,5 $Å^{-1}$ suivi de l'apparition d'un plateau.

Cette augmentation de l'intensité aux petits angles indique la formation d'agrégats denses en solution capables de créer un contraste électronique suffisamment important pour être détecté. L'augmentation de la concentration de diamide n'entraine pas d'augmentation de l'intensité du signal. Toutefois comme les deux concentrations étudiées sont relativement proches, il est possible que la différence ne soit pas assez importante pour entrainer une modification notable de l'intensité diffusée. A la différence des monoamides où un pic de corrélation apparaissait aux moyens angles, ici, la présence d'un plateau aux plus petits angles est la conséquence de la formation d'objets plus denses et surtout de taille finie, après contact avec une phase aqueuse. On retrouve les données de la littérature sur les études d'extraction d'eau par le DMDOHEMA[3], c'est-à-dire la présence d'un plateau aux petits angles indiquant la formation d'agrégats.

II.1.4) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

L'organisation des solutions de DMDOHEMA après extraction d'eau a été explorée plus en détail grâce à l'étude des trajectoires calculées. Les intensités diffusées aux petits angles théoriques ont été calculées (figure 68 – b). La comparaison avec les I(q) expérimentaux montre une très bonne reproduction du signal à la fois pour le pic solvant et pour le plateau aux petits angles, validant la représentativité des simulations.

Les fonctions de distribution radiale ont été calculées pour déterminer les distances caractéristiques entre les espèces en solution. Comme les molécules de DMDOHEMA possèdent deux oxygènes de fonction carbonyle, les RDF ont été calculés non pas en utilisant ces oxygènes comme référence mais plutôt le carbone situé entre les deux fonctions amides. Il sera appelé « carbone central » ou « C_c ». En effet il est plus simple d'interpréter les résultats des RDF pour la caractérisation de l'agrégation si les atomes pris en considération sont uniques dans la molécule. Les résultats de l'analyse des fonctions de distribution radiale sont répertoriés dans le tableau 25. Le graphique de la RDF (C_c, C_c) est présenté sur la figure 69. Les graphiques complets des autres RDF sont disponibles en annexe 6 (figure A.18 et 19).

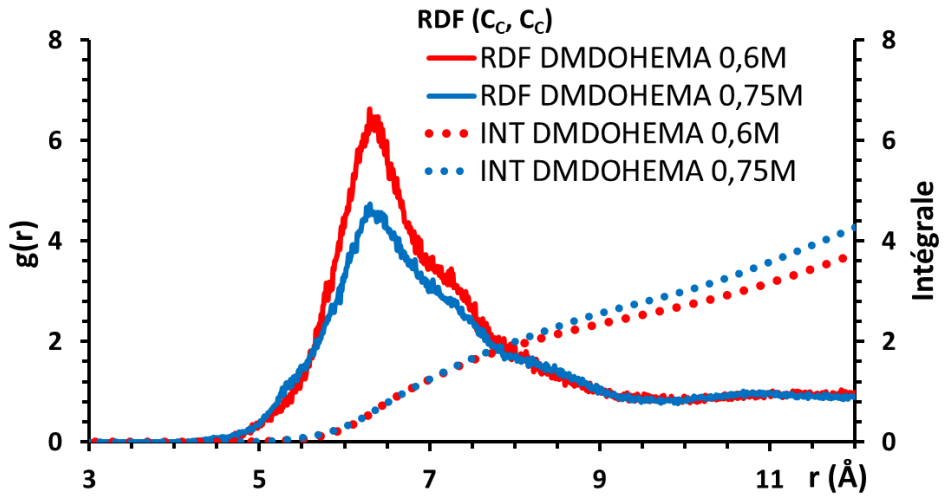


Figure 69 : Fonctions de distribution radiale et intégrales centrées sur le carbone central de DMDOHEMA par rapport aux carbones centraux de DMDOHEMA pour les solutions de DMDOHEMA 0,6 (rouge) et 0,75 mol/L (bleu) dans l'heptane. RDF en trait plein et intégrale en pointillé.

	[L] (mol/L)	[H_2O] (mol/L)	Pic	(C_c, C_c)		(C_c, O_{eau})		(O_{eau}, O_{eau})	
				d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
DMDOHEMA	0,6	0,185	**1er**	6,4	2,4	4,8	0,6	2,8	0,6
			2ème	-	-	-	-	-	-
	0,75	0,257	**1er**	6,4	2,7	4,8	0,8	2,8	0,9
			2ème	-	-	-	-	-	-

Tableau 25 : Environnement moyen des atomes calculés à partir des RDF pour des solutions de DMDOHEMA dans l'heptane. C_c est le carbone central de DMDOHEMA, O_{eau} est l'oxygène de l'eau. Le premier atome entre parenthèse est celui sur lequel est centré la RDF, N est le nombre du deuxième atome intégré à partir de la RDF pour la distance correspondante.

Les résultats de l'étude des RDF montrent que les carbones centraux des molécules de DMDOHEMA ont une forte probabilité d'être distants de 6,4 Å les uns des autres. Pour cette distance, une molécule a respectivement en moyenne 2,4 et 2,7 « voisins » pour une concentration de 0,6 mol/L et 0,75 mol/L. Ces nombres indiquent que les molécules de diamide sont impliquées dans des agrégats allant du dimère au trimère et éventuellement dans des espèces plus grandes. De plus, le pic de corrélation de la RDF (C_c, C_c) est large, confirmant une certaine dispersité de taille des agrégats comme on peut le voir sur la figure 71.

La RDF (C_c, O_{eau}) montre que les oxygènes des molécules d'eau sont situés le plus probablement à 4,8 Å des carbones centraux des DMDOHEMA. L'augmentation de la concentration de diamide entraine l'augmentation du nombre de molécule d'eau en interaction avec une molécule de DMDOHEMA. Il y a respectivement pour les concentrations de 0,6 mol/L et 0,75 mol/L, 0,6 et 0,8 molécules d'eau par diamide.

La distance la plus probable entre les oxygènes de deux molécules d'eau est 2,8 Å. Pour la concentration de 0,6 mol/L chaque molécule d'eau est liée en moyenne, d'après l'intégration de la RDF, à 0,6 molécule d'eau (à 2,8 Å). Pour la concentration de 0,75 mol/L elles sont liées

en moyenne à 0,9 molécules à cette distance. Cela signifie que dans le cas de la solution la plus concentrée, presque toutes les molécules d'eau sont liées à au moins une autre molécule d'eau. L'augmentation de la concentration d'eau en phase organique entraine une augmentation du nombre d'agrégats polyhydratés. La figure 71 – c représente des agrégats de ce type.

Afin de connaitre plus précisément la répartition des DMDOHEMA dans chacun des types d'agrégats dans les boites de simulation, le nombre de DMDOHEMA présent autour d'un DMDOHEMA au sein d'un rayon de 9,2 Å (fin du pic RDF (Cc, Cc) a été calculé pour toutes les molécules et sur toute la trajectoire. Les résultats (tableau 26) permettent de déterminer le pourcentage de molécules sous forme de monomères (aucune connexion avec d'autre DMDOHEMA) qui sont de 9 et 6% respectivement pour les concentrations de 0,6 et 0,75 mol/L. Ensuite, ils permettent de déterminer le pourcentage de molécules ayant d'une à cinq connexions avec d'autres DMDOHEMA. Cependant même si ce calcul donne un ordre de grandeur de la répartition des diamides (la majorité à 1, 2 ou 3 connexions) il ne permet pas de définir le pourcentage impliqué dans des dimères, trimères etc. En effet si les objets ne sont pas vraiment sphériques mais allongés dans certains cas, le comptage des voisins situés dans une sphère est biaisé. Par exemple, un diamide ayant 2 connexions peut être impliqué dans un trimère ou bien dans une espèce plus grande mais ne comptant que 2 connexions car situé en bout de l'espèce.

[DMDOHEMA] (mol/L)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
0,6	9	22	35	22	9	3
0,75	6	22	31	26	12	3

Tableau 26 : Pourcentage moyen de molécules de DMDOHEMA ayant de 0 à 5 connexions avec d'autre DMDOHEMA dans un rayon de 9,2 Å centré sur le carbone central de la molécule pour des solutions de DMDOHEMA dans l'heptane.

L'étude visuelle des boites de simulation (figure 71) a montré qu'un nombre important de diamide était impliqué dans des agrégats non sphériques. Un moyen de pouvoir déterminer leur répartition au sein des différentes espèces est de compter visuellement le nombre de dimères, trimères etc. sur plusieurs pas de la simulation pour obtenir une statistique correcte. Les résultats sont reportés dans le tableau 27. On retrouve le même pourcentage de diamides formant des monomères que dans le tableau précédent. Ensuite on remarque que le pourcentage de DMDOHEMA impliqué dans des dimères (10 et 7%) est bien inférieur au pourcentage de ligand ayant une seule connexion (22%). C'est également le cas en ce qui concerne les trimères et tétramères où leur nombre est plus faible que le nombre de diamide ayant 2 ou 3 connexions. Par contre on note un nombre de ligand impliqué dans des pentamères et hexamères supérieur au nombre ayant 4 ou 5 connexions. Cela confirme que dans ce cas, le nombre de connexion entre DMDOHEMA ne permet pas de remonter à leur répartition dans les espèces car ceux situés aux extrémités ont un nombre de connexion plus faible. Toutefois, ces résultats concordent sur le fait que l'organisation de la solution est très polydisperses car une large variété d'espèces est présente du dimère jusqu'à des agrégats contenant une dizaine de diamides.

[DMDOHEMA] (mol/L)	Monomère	Dimère	Trimère	Tétramère	Pentamère	Hexamère	7-11
	%	%	%	%	%	%	%
0,6	9	10	9	8	10	9	45
0,75	7	7	8	5	7	10	56

Tableau 27 : Pourcentage de molécules de DMDOHEMA impliqués dans les différentes espèces pour des solutions de DMDOHEMA dans l'heptane.

Les résultats du tableau permettent d'estimer un nombre d'agrégation moyen (N_{ag}) pour ces solutions : 5,9 pour la solution de 0,6 mol/L, et 6,6 pour la solution de 0,75 mol/L. Les résultats sont cohérents avec les études expérimentales par VPO[47] montrant qu'en fonction de la concentration, des agrégats contenant jusqu'à 10 molécules de DMDOHEMA pouvaient être formés : deux tailles moyennes étaient proposées $N_{ag} = 4$ et $N_{ag} = 10$. Néanmoins, le traitement des données par VPO ne permettait pas de prendre en compte la polydispersité des agrégats et seuls des N_{ag} moyens étaient obtenus. La dynamique moléculaire permet d'avoir une meilleure représentation des espèces en phase organique et notamment de la polydispersité des espèces.

La figure 70 montre des prises de vues des boites de simulation des deux solutions étudiées. Afin de visualiser la répartition des espèces, les espèces allant du monomère à l'hexamère sont surlignées en violet et les agrégats plus grands (de 7 à 11 DMDOHEMA) sont surlignés en vert. On observe que l'augmentation de la concentration de DMDOHEMA favorise la formation des agrégats de grande taille. Les structures caractéristiques observées dans ces boites sont présentées sur la figure 71. En raison de la multitude d'espèces, seulement un échantillon de celles-ci peut être présenté toutefois elles ont été choisies de manière à être représentatives des solutions.

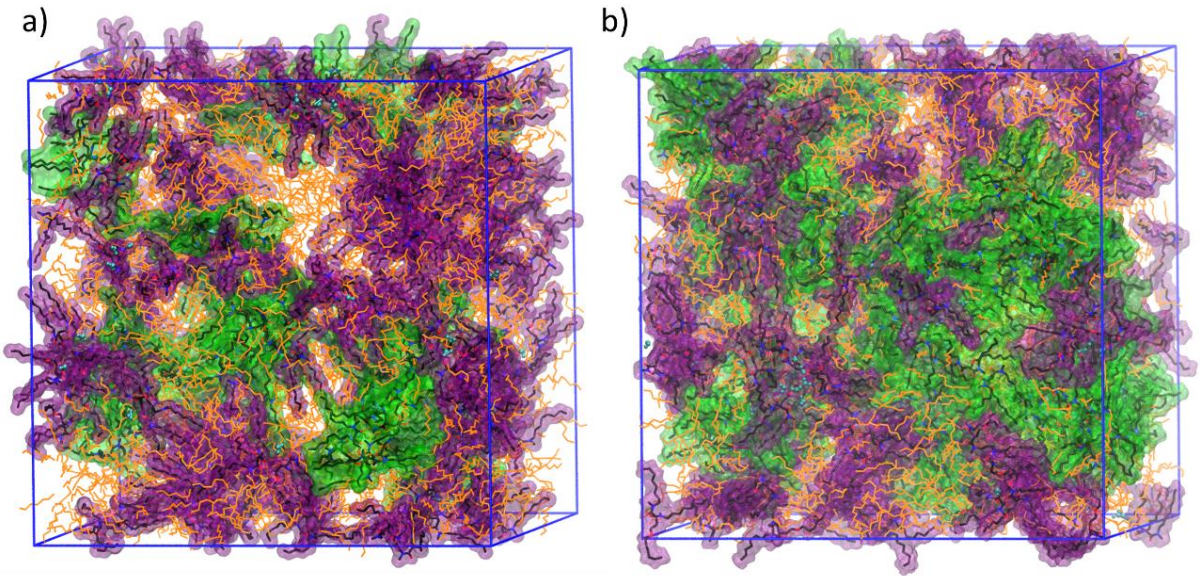


Figure 70 : Prises de vues des boites de simulation de DMDOHEMA, a) DMDOHEMA 0,6 mol/L, b) DMDOHEMA 0,75 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les espèces allant du monomère à l'hexamère sont surlignées en violet. Les espèces d'ordre supérieur sont surlignées en vert.

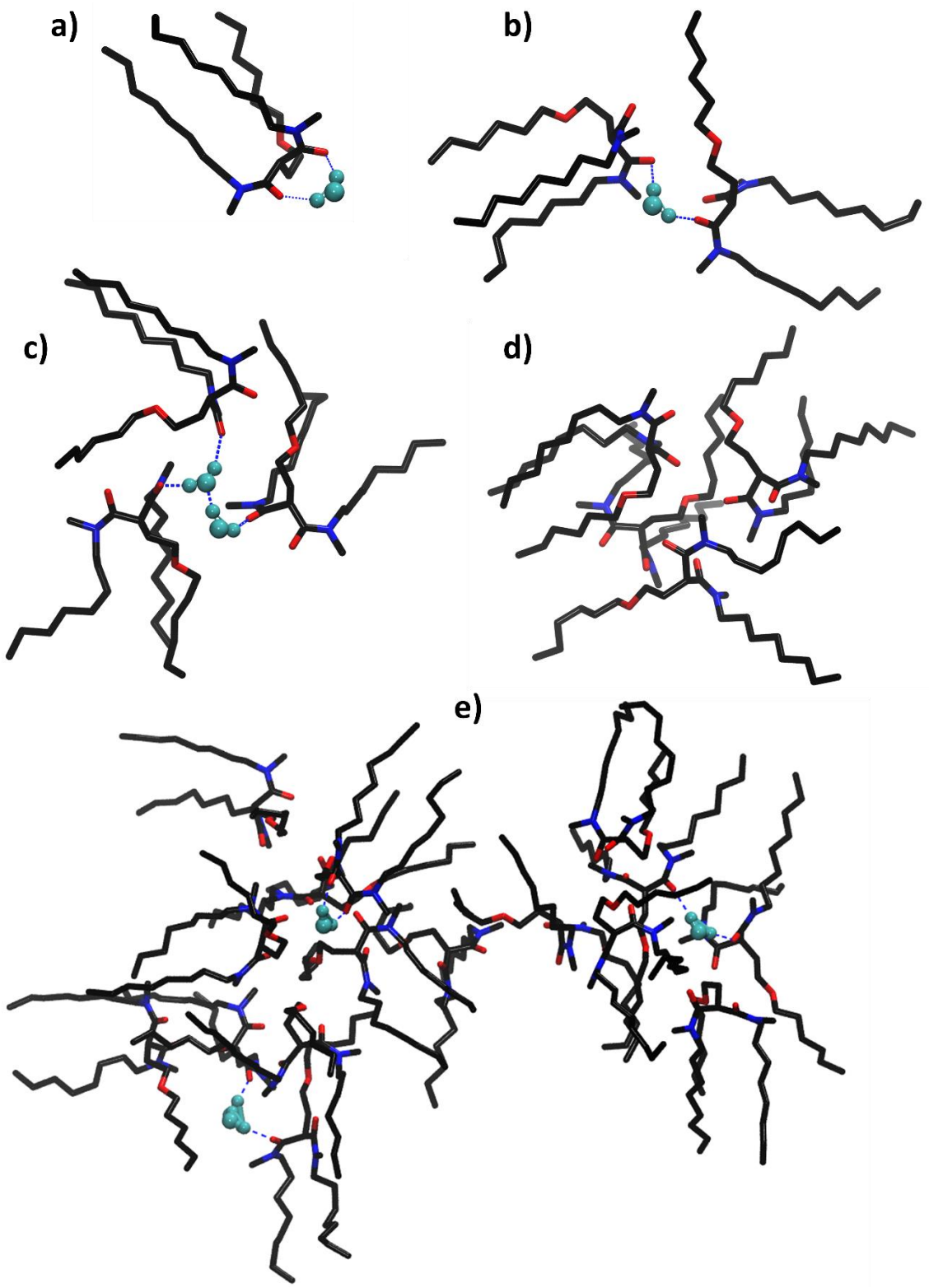


Figure 71 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation de DMDOHEMA après extraction d'eau. Azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de DMDOHEMA ne sont pas représentés, Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogènes. a : monomère, b : dimère, c : trimère, d : tétramère et e : large agrégat.

II.1.5) Conclusion

Cette étude de l'extraction d'eau par le DMDOHEMA a permis de mettre en évidence que les solutions de DMDOHEMA dans un alcane sont fortement organisées après un simple contact avec de l'eau. De plus cette organisation est complexe car une large variété d'espèce est présente allant du monomère jusqu'à de gros agrégats pouvant contenir une dizaine ou plus de diamides.

Par rapport aux études antérieures réalisées par VPO[47] et montrant l'existence d'agrégats moyens composés de 4 et 10 molécules dont les proportions varient avec la concentration, les simulations de dynamique moléculaire permettent d'accéder à une spéciation plus précise en tenant compte de la polydispersité des espèces. Par rapport aux solutions de monoamide, les solutions de DMDOHEMA sont beaucoup plus organisées. Cette organisation des solutions avec la présence de nombreux agrégats explique la capacité des solutions de DMDOHEMA à extraire des quantités significatives d'eau. Cela avait été observé par Méridiano[75], en effet, plus les agrégats sont gros et plus la quantité d'eau qu'ils sont capables de solvater augmente.

II.2) Extraction de nitrate d'uranyle

La concentration de nitrate d'uranyle de la solution aqueuse correspond à la concentration visée en phase organique (de 0,05 à 0,2 mol/L) car le DMDOHEMA à une très forte capacité d'extraction du nitrate d'uranyle[62, 66-68, 76]. Le tableau 28 résume ces conditions expérimentales.

Solution	Phase aqueuse initiale	Phase organique initiale	V_{org}/V_{aq}
DMDOHEMA 0,6M U 0,048M	$UO_2(NO_3)_2$ 0,05M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	DMDOHEMA 0,6M dans heptane	1/1
DMDOHEMA 0,6M U 0,098M	$UO_2(NO_3)_2$ 0,1M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M		1/1
DMDOHEMA 0,75M U 0,090M	$UO_2(NO_3)_2$ 0,1M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	DMDOHEMA 0,75M dans heptane	1/1
DMDOHEMA 0,75M U 0,19M	$UO_2(NO_3)_2$ 0,2M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M		1/1

Tableau 28 : Composition des phases aqueuses et organiques et rapports de volumes utilisés lors des expériences d'extraction de nitrate d'uranyle par DMDOHEMA dans l'heptane.

II.2.1) Composition des solutions expérimentales

Deux solutions de DMDOHEMA (0,6 et 0,75 mol/L dans l'heptane) ont été choisies comme pour l'étude d'extraction d'eau. Pour chaque concentration étudiée, nous avons préparé deux solutions contenant des concentrations de nitrate d'uranyle différentes pour déterminer l'impact de l'augmentation de la concentration de soluté sur l'organisation. Les concentrations de nitrate d'uranyle étudiées sont inférieures à celles de l'étude avec les monoamides car le DMDOHEMA en solution dans l'heptane forme facilement des troisièmes phases quand la concentration d'uranium est élevée. Lors du contact de la phase organique avec la phase

aqueuse la plus concentrée en uranium (dernière ligne des tableau 28 et tableau 29), il y a eu formation d'un petit précipité (limite de 3ème phase) qui a entrainé une légère diminution de la concentration d'extractant dans la solution. La phase organique a été centrifugée et analysée Les concentrations mesurées expérimentalement et les compositions des boites de simulation correspondantes sont répertoriées dans le tableau 29.

	Expériences				**Simulations**					
	Concentration (mol/L)			ρ_{exp}	ρ_{calc}	Nombre de molécules				
	L	H_2O	UO_2	(g/cm^3)	(g/cm^3)	heptane	L	H_2O	UO_2	NO_3
DMDOHEMA	0,6	0,17 (0,18)	0,048	0,783	0,776	2025	264	73	20	40
	0,6	0,17 (0,18)	0,098	0,806	0,792	2025	264	72	43	86
	0,75	0,23 (0,26)	0,090	0,824	0,810	2000	369	108	43	86
	0,71	0,20 (0,26)	0,190	0,861	0,836	2000	349	91	88	176

Tableau 29 : Composition des solutions organiques après extraction de nitrate d'uranyle par le DMDOHEMA dans l'heptane et des boites de simulation associées. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations d'eau en phase organique mesurées précédemment, après contact avec de l'eau pure. L est l'extractant.

Les données expérimentales montrent que l'extraction de nitrate d'uranyle s'accompagne d'une légère diminution de la concentration d'eau en phase organique. En effet pour la solution à 0,6 mol/L, après extraction de 0,098 mol/L de nitrate d'uranyle, la concentration d'eau passe de 0,18 à 0,17 mol/L (l'écart étant minime, il peut également provenir de l'incertitude expérimentale). Dans le cas de la solution à 0,75 mol/L de DMDOHEMA, la concentration d'eau diminue de 0,26 à 0,23 mol/L après extraction de 0,09 mol/L de nitrate d'uranyle. On peut en déduire qu'il n'y a pas co-extraction d'eau avec l'extraction de nitrate d'uranyle. Ce comportement est différent de l'extraction de nitrate de lanthanide par le DMDOHEMA où de l'eau est co-extraite en phase organique lors de l'extraction de cation Ln(III) comme Eu(III) ou Nd(III).

II.2.2) Caractérisation IR

Les spectres infrarouges des solutions de DMDOHEMA 0,75 et 0,71 mol/L avant et après extraction de nitrate d'uranyle ont été enregistrés (figure 72).

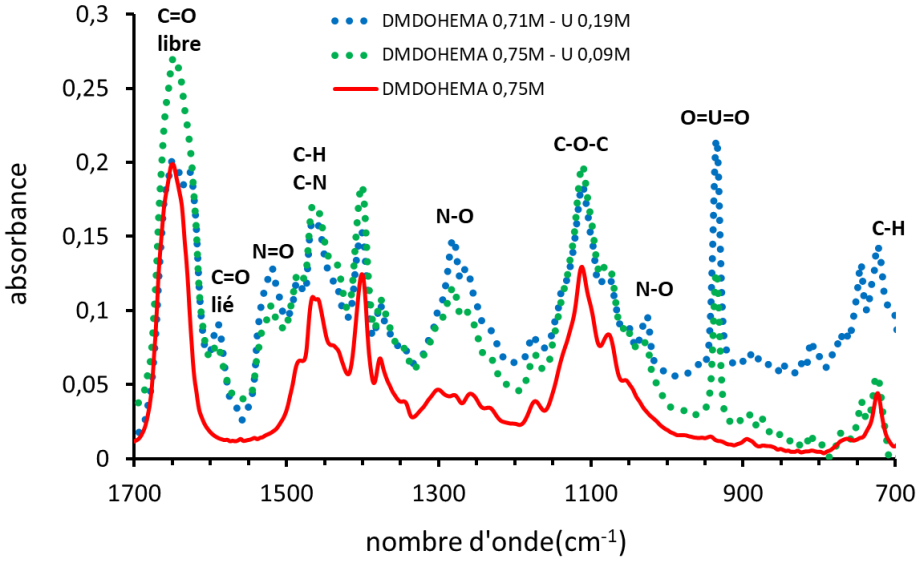


Figure 72 : Spectres infrarouges des solutions de DMDOHEMA 0,71 et 0,75 mol/L dans l'heptane avant et après extraction de nitrate d'uranyle

Après extraction de nitrate d'uranyle, on observe l'apparition de nouvelles bandes de vibration à 747, 930, 1025, 1260-1300 et 1516 cm^{-1}. La bande de vibration à 930 cm^{-1}, attribué à l'uranyle, confirme sa présence en phase organique. Les bandes situées à 743, 1025, 1278 et 1516[67, 78, 84] correspondent aux bandes de vibration des nitrates et confirment que les nitrates sont co-extraits avec l'uranyle. La bande de vibration de la fonction C=O libre située vers 1660 cm^{-1} s'élargit avec l'extraction de l'uranyle et l'apparition à 1588 cm^{-1} d'une bande C=O lié attribuée aux fonctions C=O liées à l'uranyle est observée. Les bandes et leurs attributions sont répertoriées dans le tableau 30.

Fréquence	Attribution
1660	Vibration de valence du C=O libre
1588	Vibration de valence du C=O lié
1516	Vibration de valence symétrique des nitrates (N=O)
1456	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1413-1370	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1278	Vibration de valence antisymétrique des nitrates (N-O)
1120	Elongation C-O-C
1025	Vibration de valence symétrique des nitrates (N-O)
930	Vibration de valence antisymétrique de l'uranyle
743	Vibration de déformation plane des nitrates
720	Vibration des CH_2

Tableau 30 : Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres IR des solutions de DMDOHEMA 0,71 et 0,75 mol/L dans l'heptane

Les bandes de vibration des groupements nitrates et de l'uranyle sont très proches de celles observées après extraction de nitrate d'uranyle par les monoamides. Les bandes de vibration des groupements C=O des malonamides sont décalées par rapport à celles des monoamides. Par contre, l'écart Δν entre les bandes C=O libre et C=O lié reste le même (78 cm^{-1}) que celui observé pour les solutions de DEHBA. Cela indique que la force des interactions entre l'uranyle et le groupement carbonyle de la fonction amide est du même ordre de grandeur. Si l'on compare les spectres IR des solutions de DMDOHEMA 0,75 mol/L avec les spectres IR des solutions de monoamides 1,5 mol/L (annexe 4), on a alors la même « concentration » de fonction amide en solution. Sur les spectres IR des solutions de DMDOHEMA, après extraction d'uranyle, l'intensité de la bande de vibration de C=O lié est faible tandis que la bande du C=O libre reste intense. Par contre, sur les spectres IR des solutions de monoamides, l'intensité de la bande de vibration du C=O lié est intense après extraction d'uranyle. Ceci peut s'expliquer par les concentrations de nitrate d'uranyle plus faibles dans les solutions de DMDOHEMA (0,19 vs 0,44 mol/L pour la solution de MOEHA) donc moins de groupements C=O sont liés.

II.2.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

L'analyse des solutions d'extraction par cette méthode permet d'obtenir des informations sur les complexes et agrégats en solution. Un exemple de spectre est présenté figure 73. Les spectres de différentes solutions présentent les mêmes pics, ce qui signifie que les mêmes espèces sont formées. Les échantillons étant dilués avant analyse, cela peut expliquer la similarité entre les solutions. L'ensemble des ions observés est reporté dans le tableau 31. Des adduits de type L_xM avec x allant de 1 à 4 et M étant un cation alcalin ou alcalino-terreux sont formés. On observe la présence d'ions contenant de l'uranyle : de type $L_xUO_2^{2+}$ avec x allant de 2 à 5 et de type $L_2UO_2OH^+$ ou $L_2UO_2NO_3^+$

Contrairement à ce qui a été observé après extraction de nitrate d'uranyle par les phases organiques de monoamides, seulement des ions avec un seul cation uranyle sont identifiés. Ceci peut indiquer que la solution ne contient pas ou peu d'espèces polymétalliques. Toutefois, comme expliqué précédemment, les nitrates peuvent être éliminés lors du passage en phase gaz donc l'absence d'espèces polymétalliques, peut provenir soit de leur absence de la solution de départ ou bien de leur faible proportion qui ne permet pas de les détecter en phase gaz.

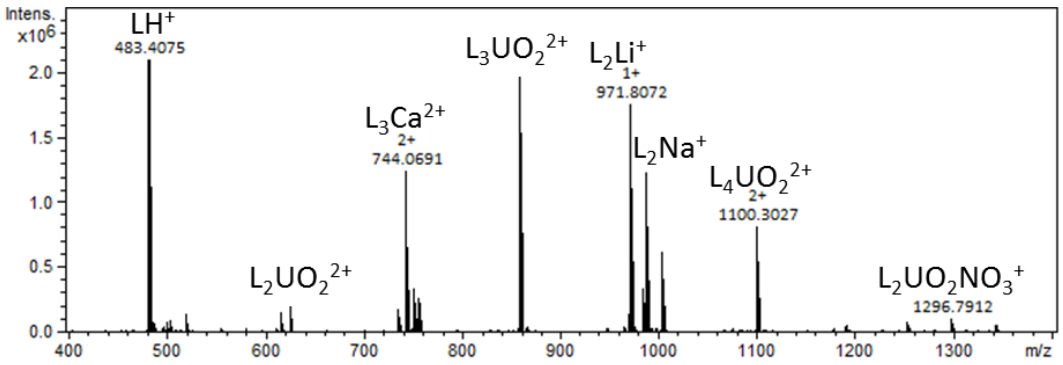


Figure 73 : Spectre ESI-MS de la solution de DMDOHEMA 0,75 mol/L dans l'heptane après extraction de 0,09 mol/L de nitrate d'uranyle. Dilution 100 dans éthanol puis dilution 100 dans CH_3CN/H_2O (50%/50%), isCID = 25 eV.

m/z	Espèces
483,5	LH^+
617,4	$L_2UO_2^{2+}$
743,7	L_3Ca^{2+}
858,7	$L_3UO_2^{2+}$
971,9	L_2Li^+
985,4	L_4Ca^{2+}
987,9	L_2Na^+
1003,9	L_2K^+
1099,9	$L_4UO_2^{2+}$
1251,9	$L_2UO_2OH^+$
1296,9	$L_2UO_2NO_3^+$
1341,5	$L_5UO_2^{2+}$

Tableau 31 : Identification des ions correspondants aux pics observés sur les spectres ESI-MS dans les solutions de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle. L = DMDOHEMA

Pour obtenir des informations sur la stabilité des ions en phase gaz, les spectres de fragmentation MS^2 (figure 74) des ions de type $L_xUO_2^{2+}$ montrent la perte successive de plusieurs molécules de DMDOHEMA (L) de $L_5UO_2^{2+}$ à $L_2UO_2^{2+}$. La fragmentation de l'ion $L_2UO_2^{2+}$ se fait par la rupture d'une liaison C-O du malonamide (pic de m/z = 381). Cet ion correspond à une molécule de DMDOHEMA dont la chaine centrale OC_6H_{13} a été rompue. Ces résultats indiquent que les interactions malonamide-U sont plus importantes dans l'ion $L_2UO_2^{2+}$ que dans les ions $L_xUO_2^{2+}$ ($x > 2$). On peut imaginer que dans les ions $L_xUO_2^{2+}$ deux malonamides sont probablement en interaction plus forte avec l'uranyle que les autres DMDOHEMA.

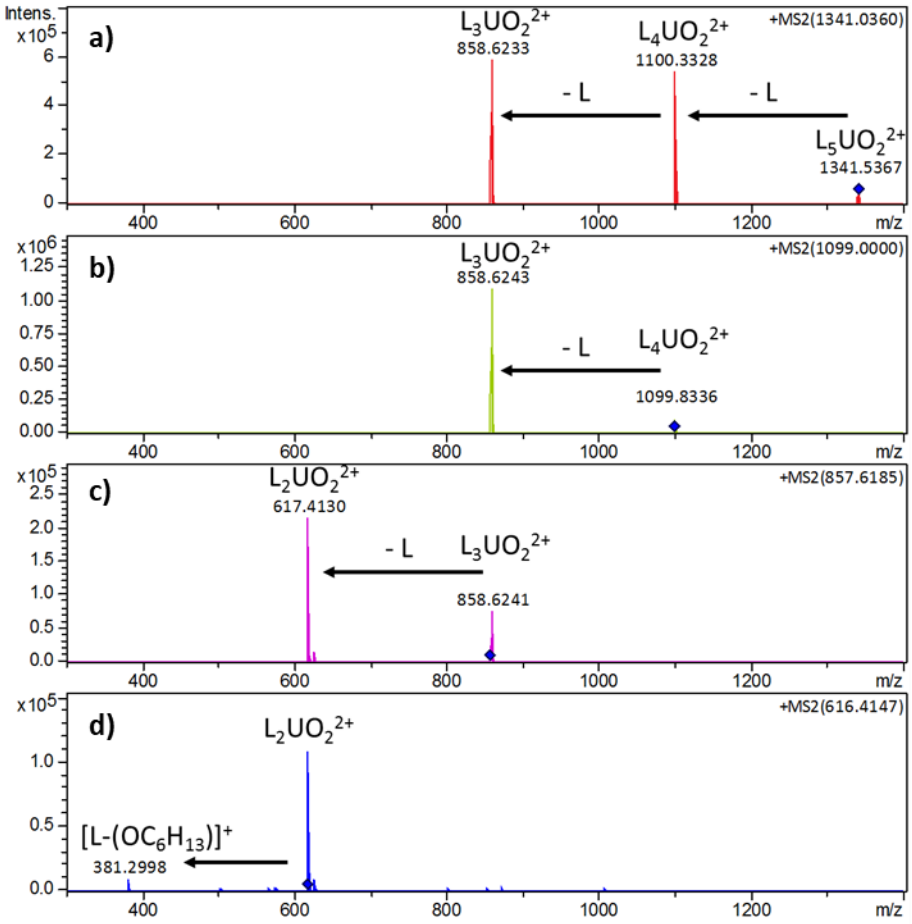


Figure 74 : Spectres de fragmentation MS^2 des ions du types $L_xUO_2^{2+}$ pour une solution de DMDOHEMA 0,75 mol/L dans l'heptane après extraction de 0,09 mol/L de nitrate d'uranyle. Dilution 100 dans éthanol puis dilution 100 dans CH_3CN/H_2O (50%/50%). a : $L_5UO_2^{2+}$, b : $L_4UO_2^{2+}$, c : $L_3UO_2^{2+}$ et d : $L_2UO_2^{2+}$.

II.2.4) Caractérisation DXPA

L'étude de l'organisation supramoléculaire des solutions d'extraction a d'abord été investiguée par l'étude de la diffusion de rayons X aux petits angles (figure 75 – a). Les courbes expérimentales montrent la présence du pic solvant à 1,42 $Å^{-1}$. Les intensités des quatre solutions sont similaires. On observe une remontée de l'intensité à partir de 0,4 $Å^{-1}$ qui tends vers la formation d'un quasi-plateau aux petits angles. L'intensité mesurée aux petits angles augmente lorsque la concentration de diamide et/ou d'uranyle augmente. La présence d'un plateau indique la présence d'objets de tailles finies.

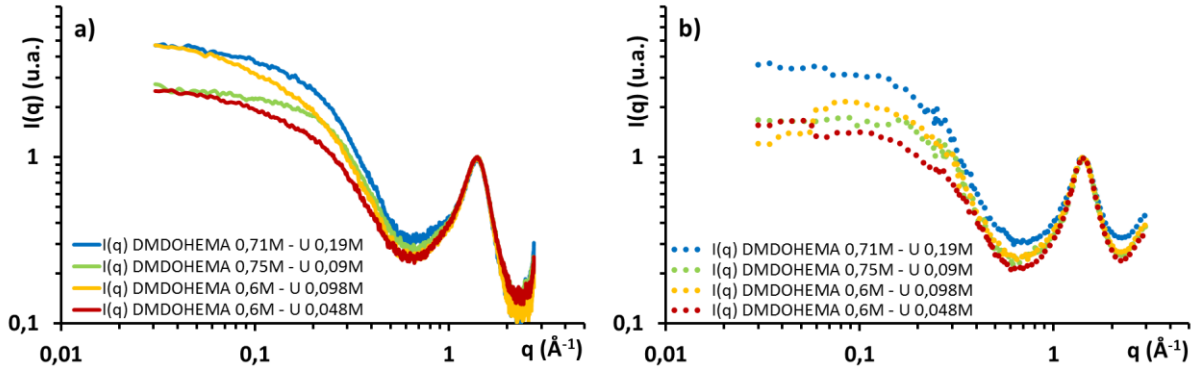


Figure 75 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (a) et calculées (b) pour les solutions de DMDOHEMA dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle.

II.2.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

Les boites de simulation construites et équilibrées à partir des données expérimentales ont permis de calculer les intensités diffusées aux petits angles (figure 75 – b). Les I(q) calculés reproduisent plutôt bien les I(q) expérimentaux. En effet, le pic solvant est bien reproduit. Ensuite la remontée de l'intensité aux petits angles ainsi que l'apparition du plateau sont également reproduites. Enfin, concernant l'intensité maximale de chaque courbe, on retrouve par le calcul l'ordre expérimental. La représentativité des simulations est confirmée par la similitude entre les données expérimentales et calculées.

L'environnement de l'uranyle dans ces solutions simulées a été déterminé à partir des RDF centrées sur l'uranium et pour les carbones centraux de DMDOHEMA (U, C_c), les oxygènes de l'eau (U,O_{eau}), tous les oxygènes (U, O_{tot}), les azotes des nitrates (U, N_{nit}) et les autres uraniums (U, U). Les résultats sont présentés dans le tableau 32, le graphique présentant les RDF (U, U) est présenté sur la figure 76 et les graphiques complets des autres RDF sont disponibles en annexe 7 (figure A.20 à 23).

[L] (mol/L)	[UO_2] (mol/L)	Pic	(U, C_c)		(U, O_{eau})		(U, N_{nit})		(U, U)		(U, O_{tot})	
			d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
0,6	0,048	**1er**	3,92	0,4	2,43	0,5	2,79	0,6	5,8	0,5	2,40	5,2
		2ème	4,58	0,9	-	-	3,56	1,9	6,64	0,2	-	-
		3ème	6,48	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-
0,6	0,098	**1er**	3,92	0,1	2,43	0,8	2,79	0,6	5,33	0,2	2,40	5,1
		2ème	4,55	1,1	-	-	3,56	1,8	5,83	0,3	-	-
		3ème	6,48	1,5	-	-	-	-	6,65	0,2	-	-
0,75	0,090	**1er**	3,92	0,3	2,43	0,8	2,79	0,8	5,65	0,2	2,40	5,3
		2ème	4,55	0,8	-	-	3,56	1,4	-	-		
		3ème	6,48	1,8	-	-	-	-	-	-		
0,71	0,190	**1er**	3,92	0,2	2,43	0,5	2,79	0,5	5,33	0,5	2,40	5,1
		2ème	4,55	0,9	-	-	3,56	2,2	5,83	0,3	-	-
		3ème	6,48	1,4	-	-	-	-	6,58	0,4	-	-

Tableau 32 : Environnement moyen des atomes d'uranium calculés à partir des RDF pour les solutions de DMDOHEMA dans l'heptane après extraction d'uranium. C_c est le carbone situé entre les deux fonctions amides, O_{eau} est l'oxygène de l'eau, N_{nit} est l'azote du nitrate.

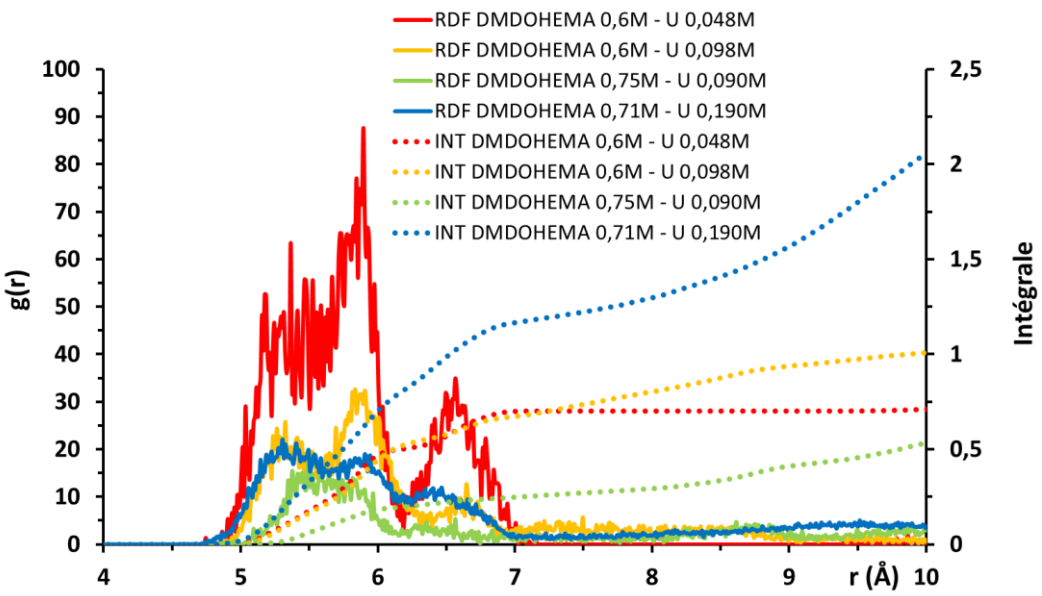


Figure 76 : Fonctions de distribution radiale (traits pleins – axe de gauche) et intégrales (traits pointillés – axe de droite) centrées sur l'atome d'uranium par rapport aux atomes d'uranium des solutions de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle

L'étude de la RDF (U, U) montre plusieurs pics dépendant des concentrations étudiées. Pour les trois solutions : DMDOHEMA 0,6 mol/L – U 0,048 et 0,098 mol/L et DMDOHEMA 0,71 mol/L – U 0,19 mol/L (figure 76, courbes rouge, jaune et bleue), on observe 3 pics distincts à 5,33 ; 5,83 et aux alentours de 6,6 Å. Pour la dernière solution (DMDOHEMA 0,75 mol/L – U 0,090 mol/L), les pics sont moins définis (courbe verte). Toutefois ceux-ci sont situées à des valeurs de r similaires : 5,65 ; 5,8 et 6,64 Å. Pour cette dernière solution, il est difficile de distinguer si 2 pics sont réellement présents à 5,3 et 5,8 Å. L'intégrale totale des RDF est comprise entre 0,2 et 1,2. La probabilité qu'un atome d'uranium soit lié à un ou plusieurs autres atomes d'uranium est dépendante du rapport $[L]_{org}/[UO_2]_{org}$, la formation d'espèces polymétalliques est favorisée quand la valeur de ce rapport diminue (c'est-à-dire que la concentration d'uranium augmente).

Comme précédemment lors de l'étude de l'extraction d'uranyle par les monoamides, le comptage du nombre d'uranium au sein d'un rayon de 7 Å (fin du pic de la RDF) autour de chaque atome d'uranium permet de déterminer le pourcentage de cation impliqué dans des espèces polymétalliques (tableau 33). Pour la solution DMDOHEMA 0,6 mol/L – U 0,048 mol/L, 53% des uranyles forment des complexes monométalliques ; 28% sont liés à un seul autre uranyle et 19% sont liés à deux autres cations (figure 79). Pour la même concentration de DMDOHEMA, l'augmentation de la concentration d'uranium à 0,098 mol/L entraine la diminution du pourcentage de cation dans des complexes monométalliques (48%). Le pourcentage d'uranyle ayant 1 seule connexion augmente à 42% tandis que le pourcentage ayant 2 connexions diminue à 7%. Enfin, une faible proportion d'uranyle ayant 3 connexions apparait (3%). Si l'on s'intéresse à la solution DMDOHEMA 0,75 mol/L – U 0,090 mol/L, on remarque qu'une large majorité de cation uranyle est présente sous forme monométallique (78%). Les pourcentages de cation ayant 1 ou 2 connexions avec d'autre uranyles sont respectivement de 19 et 3%. L'augmentation de la concentration de nitrate d'uranyle à

0,19 mol/L entraine une forte diminution du pourcentage de cation dans des complexes monométalliques (36%). A l'inverse, les pourcentages de ceux ayant 1 (38%), 2 (17%) et 3 (7%) connexions augmentent. Enfin une faible proportion d'uranyles connectés à 4 autres uranyles apparait (1%). Des structures illustrant ces différentes espèces sont présentées sur la figure 79.

Nombre de connexion	$[L]_{org}/[UO_2]_{org}$	0	1	2	3	4
DMDOHEMA 0,6M – U 0,048M	12,5	53	28	19	0	0
DMDOHEMA 0,6M – U 0,098M	6,1	48	42	7	3	0
DMDOHEMA 0,75M – U 0,090M	8,3	78	19	3	0	0
DMDOHEMA 0,71M – U 0,190M	3,7	36	38	17	7	1

Tableau 33 : pourcentage d'uranium ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres uraniums pour les solutions de DMDOHEMA dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle.

Les résultats du tableau 33 montre un comportement différent de la solution DMDOHEMA 0,75M – U 0,090M car elle présente la plus forte proportion d'espèces monométalliques alors que son rapport $[L]_{org}/[UO_2]_{org}$ n'est pas le plus élevé des quatre solutions. Pour les trois autres solutions, la proportion d'espèces monométalliques diminue avec la diminution du rapport $[L]_{org}/[UO_2]_{org}$. Cette différence n'est pour l'instant pas expliquée.

Ensuite, l'étude de la RDF (U, N_{nit}) montre toujours la présence d'un pic correspondant aux nitrates bidentés (2,79 Å) et un pic correspondant aux nitrates monodentés/pontants (3,56 Å). Le nombre moyen de nitrate bidenté est assez faible (de 0,5 à 0,8). C'est logiquement la solution contenant le plus d'espèces monométalliques (DMDOHEMA 0,75 mol/L – U 0,090 mol/L) qui en a le nombre moyen le plus élevé. C'est aussi dans celle-là que les atomes d'uranium ont le moins de nitrates monodentés/pontants dans leur sphère de coordination (1,4). Les trois autres solutions ont des nombres moyens de nitrates monodentés/pontants plus élevés (de 1,8 à 2,2) en accord avec la plus forte proportion d'atomes d'uranium impliqués dans des espèces polymétalliques. C'est dans la solution la plus concentrée en nitrate d'uranyle que les uraniums ont le plus de nitrates monodentés/pontants (2,2).

Le nombre de coordination moyen des uranyles donné par la RDF (U, O_{tot}) varie de 5,1 à 5,3. Ces valeurs (proche de 5) correspondent plutôt à des espèces dans lesquelles une grande majorité des groupements uranyles seraient impliqués dans des complexes polymétalliques (comme dans le cas des monoamides). Toutefois, au regard des pourcentages d'uranium dans des complexes monométalliques (de 36 à 78%), on pourrait s'attendre à un nombre de coordination moyen plus élevé (plus proche de 6 dans certains cas). L'observation des boites de simulation montre qu'au sein des complexes monométalliques, l'uranium n'a pas toujours un nombre de coordination de 6 mais plus souvent de 5. En effet, la présence de molécule d'eau ou de DMDOHEMA bidenté diminue l'espace disponible dans le plan équatorial de l'uranyle (figure 79 – a et b). Il en résulte que les deux nitrates n'ont pas la place suffisante pour se lier à l'uranium de façon bidentée, soit un, soit les deux nitrates ont un mode de coordination monodenté avec l'uranium. Ce phénomène explique aussi le faible nombre de nitrates bidentés observé ci-dessus avec la RDF (U, N_{nit}).

La RDF (U, C_c) (figure 77) présente trois distances caractéristiques : la première à 3,92 Å, a une valeur d'intégration faible pour chaque solution (de 0,1 à 0,4), la deuxième à 4,55 Å, dont l'intégrale donne une valeur de N proche de 1 (0,8 à 1,1) et la dernière à 6,48 Å, dont l'intégration donne une valeur N encore plus élevée (de 1,4 à 1,8). Au total, chaque cation

uranyle à environ 3 molécules de DMDOHEMA dans son environnement. Les plus proches (première et deuxième distances) sont celles liées à l'uranyle alors que les plus éloignées sont situées en seconde sphère.

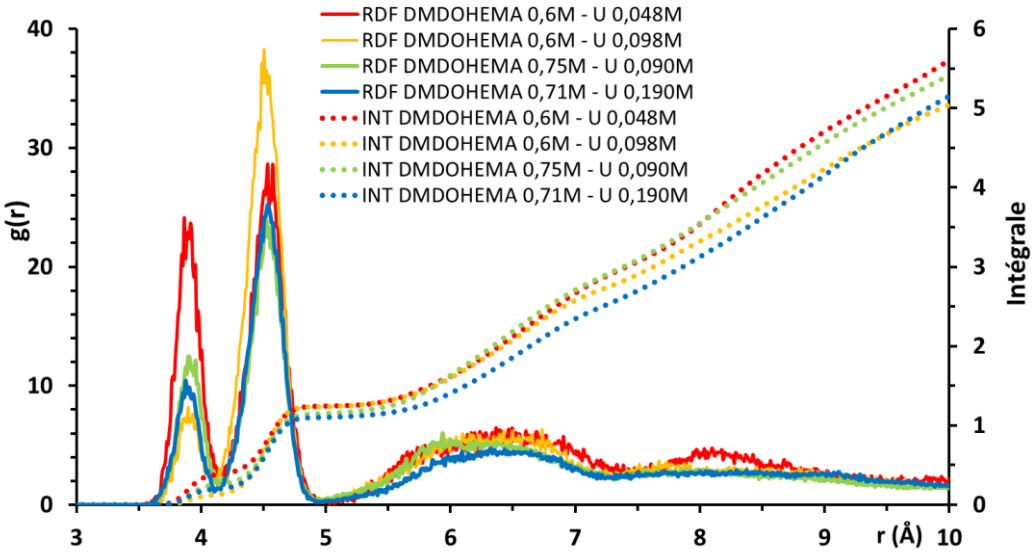


Figure 77 : Fonctions de distribution radiale (traits pleins – axe de gauche) et intégrales (traits pointillés – axe de droite) centrées sur l'atome d'uranium par rapport aux atomes de carbone centraux des solutions de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle

Enfin, la RDF (U, O_{eau}) montre que certains uraniums ont une molécule d'eau liée en première sphère (de 0,5 à 0,8 molécule d'eau par uranium) (figure 79 – b, c et d). Ces valeurs sont plus élevées que dans le cas de l'extraction de nitrate d'uranyle par les monoamides. Il y a plus d'eau extraite avec les solutions de diamide avant extraction d'uranyle et quasiment pas de relargage d'eau lors de l'extraction. Les molécules d'eau non liées à un uranyle sont solvatées par les molécules de malonamide dans des agrégats.

Les résultats sont visualisables sur la figure 78 où sont représentées les boites de simulation des solutions de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle. Les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert. Ensuite, la figure 79 montre une sélection de complexes et agrégats caractéristiques observables dans les simulations.

Le zoom des structures présentes dans les boites de simulation permet de mettre en évidence que dans les complexes monométalliques, le cation est lié à 1 ou 2 diamides mono ou bidentés, à 2 nitrates mono ou bidentés et parfois à une molécule d'eau. Comme expliqué précédemment, la présence d'eau ou de DMDOHEMA bidenté dans la sphère de coordination de l'uranium engendre une diminution du nombre de coordination de l'uranium qui diminue à 5 ou oscille entre 5 et 6, c'est-à-dire qu'au cours du temps, un nitrate ou un diamide va passer de monodenté à bidenté et inversement en fonction des répulsions locales entre les molécules dans la première sphère de coordination de l'uranium. On observe des petits agrégats contenant de 2 à 5 uranyles liés par des nitrates pontants et solvatés par le DMDOHEMA. Celui-ci pouvant être en première sphère, lié à l'uranium ou bien en seconde sphère, lié à une molécule d'eau.

Cette spéciation est cohérente avec les données SWAXS expérimentale ou la présence d'une remontée de l'intensité aux petits angles correspond à cette multitude de complexes et petits agrégats en interaction les uns avec les autres.

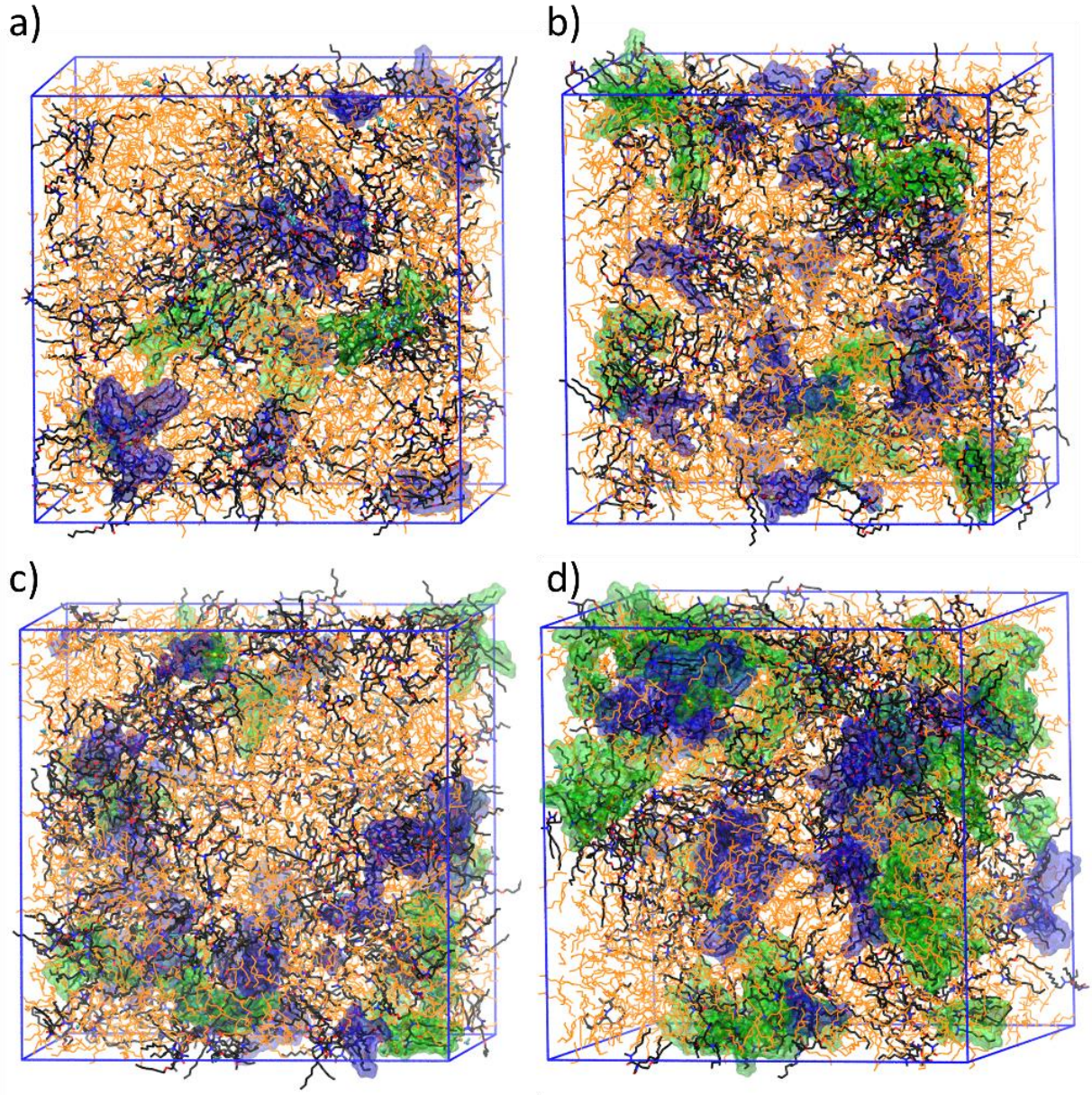


Figure 78 *:* Prises de vues des boites de simulation de DMDOHEMA (L), a) L 0,6 mol/L – U 0,048 mol/L, b) L 0,5 mol/L – U 0,098 mol/L, c) L 0,75 mol/L – U 0,090 mol/L et d) L 0,71 mol/L – U 0,19 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les agrégats monométalliques sont surlignés en bleu et les polymétalliques sont surlignés en vert.

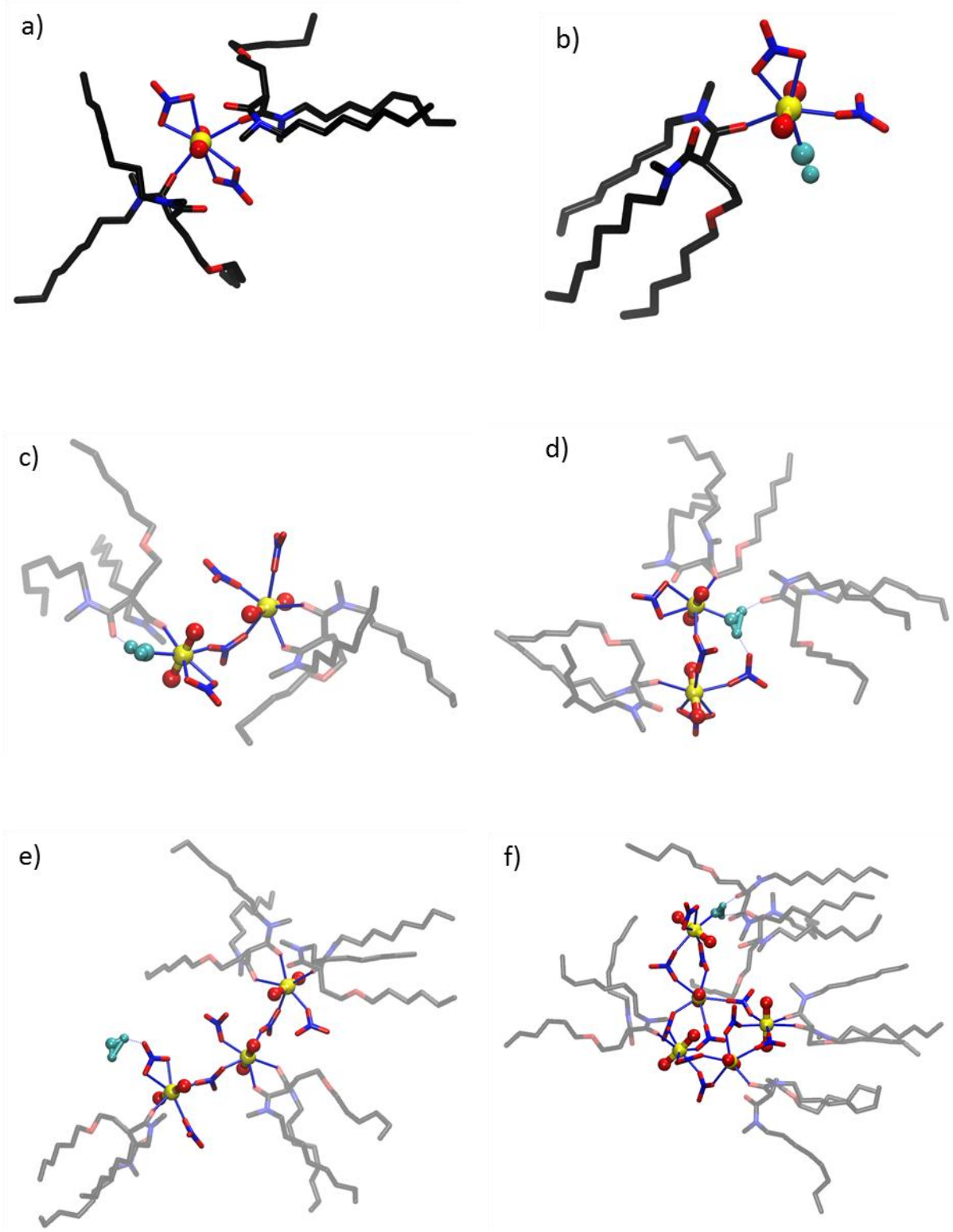


Figure 79 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle. Uranium en jaune, azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de DMDOHEMA ne sont pas représentés, Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits pleins en bleu foncé représentent les interactions entre les oxygènes et les uraniums. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Pour une meilleure lisibilité, les molécules de DMDOHEMA dans les structures polymétalliques sont représentées légèrement transparentes.

Les résultats expérimentaux obtenus par IR et ESI-MS sont également en accord avec les résultats des simulations. Sur les spectres IR après extraction de nitrate d'uranyle, on pouvait observer que la bande de vibration correspondant au groupement C=O libre était encore intense et on retrouve dans les simulations que de nombreuses fonctions C=O ne sont pas liées à un uranyle. De plus, la complexation entre le DMDOHEMA et l'uranyle a lieu par la fonction carbonyle. Ensuite, la présence de complexes monométalliques avait été détecté par ESI-MS (ions $L_xUO_2^{2+}$, $L_2UO_2OH^+$ et $L_2UO_2NO_3^+$). Enfin, la plus faible proportion dans certains cas d'agrégats polymétalliques et leur petite taille peut expliquer qu'ils n'aient pas été détectés par ESI-MS, les ponts nitrates étant facilement rompus, conduisant par recombinaison aux ions $L_2UO_2OH^+$ et $L_xUO_2^{2+}$ (avec $x > 3$). La présence d'un groupement OH^- peut provenir de la présence d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination de l'uranyle qui lors de l'ionisation conduit à l'espèce $L_2UO_2OH^+$.

II.2.6 Conclusion

Les résultats obtenus pour cette étude de l'extraction de nitrate d'uranyle par le diamide DMDOHEMA dans l'heptane ont mis en évidence que les cations sont essentiellement solvatés sous la forme de complexes monométalliques contenant 2 nitrates, 1 ou 2 DMDOHEMA et parfois une molécule d'eau. Le nombre de coordination de l'uranium au sein de ces complexes varie de 5 à 6 à cause du manque de place dans le plan équatorial de l'uranyle induit par la présence du DMDOHEMA. Les solutions contiennent également des agrégats bi et trimétalliques, les agrégats d'ordre supérieur (tétra et pentamétalliques) sont beaucoup plus rares et présents uniquement dans les solutions les plus concentrées de nitrate d'uranyle (rapport $[L]_{org}/[UO_2^{2+}]_{org}$ petit).

Par rapport aux solutions de monoamide après extraction de nitrate d'uranyle, on observe des différences dans l'organisation des solutions. Premièrement les solutions de DMDOHEMA contiennent beaucoup plus d'eau que les solutions de monoamide. De ce fait, les cations uranyles ont une plus forte probabilité d'avoir une molécule d'eau dans leur sphère de coordination. L'un des effets de la présence d'eau et de diminuer le nombre de coordination dans les complexes monométalliques. Deuxièmement, les structures formées sont différentes. Pour des solutions de composition équivalente (en extractant et nitrate d'uranyle), on observait dans les solutions de monoamide, la formation de larges agrégats polymétalliques pouvant parfois contenir jusqu'à une dizaine de cations. Ici, avec le DMDOHEMA, les structures formées sont d'une taille plus réduite avec en général seulement 2 ou 3 uranyles impliqués. Les agrégats contenant plus d'uranyles sont rares et présents seulement dans les solutions les plus concentrées. L'idée initiale était de comparer les solutions de DMDOHEMA 0,75 mol/L avec les solutions de monoamides 1,5 mol/L (même concentration de fonction amide). A cause des plus faibles quantités de nitrate d'uranyle qu'il est possible d'extraire dans les solutions de DMDOHEMA, la comparaison n'est pas vraiment possible. Une perspective possible pour réaliser cette comparaison serait de réaliser l'extraction d'une plus faible concentration d'uranyle (≈ 0,2 mol/L) par un monoamide dilué à 1,5 mol/L dans l'heptane.

Par rapport à l'extraction de nitrate de lanthanide par le DMDOHEMA, l'extraction de nitrate d'uranyle présente des similitudes. Dans le cas des lanthanides, les complexes formés sont de petite taille, contenant un ou deux cation lanthanide[84]. On retrouve de même des agrégats d'assez petite taille lors de l'extraction de nitrate d'uranyle.

III) Conclusion du chapitre

Ce chapitre portant sur l'extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par les monoamides DEHBA et MOEHA et par le diamide DMDOHEMA en solution dans l'heptane a permis de comparer l'influence de la structure, de la concentration de l'extractant et de la concentration de soluté sur l'organisation des solutions.

Après contact avec de l'eau, les solutions de monoamide sont essentiellement composées de monomères mais leur proportion diminue lorsque la concentration d'extractant augmente au profit de l'apparition de dimères. Par exemple, à 0,5 mol/L, les monoamides sont à environ 90% sous forme de monomère. Cette proportion diminue à 30-40% dans les solutions à 2 mol/L. Les dimères sont soit liés par des interactions dipôle-dipôle (courte distance) soit par des molécules d'eau (longue distance). Ces derniers sont les plus présents dans le cas des deux monoamides, les dimères à courte distance étant quasiment absents des solutions de MOEHA. De plus les solutions de MOEHA (de concentration >1,5 mol/L) contiennent une proportion non négligeable de trimère et tétramère.

L'organisation des solutions de DMDOHEMA après extraction d'eau est très différente, Les solutions sont fortement organisées, au contraire des monoamides, les monomères et dimères sont très peu présents alors que de larges agrégats (N allant de 3 à plus de 10) sont majoritaires. Pour une concentration donnée en fonction amide, la proportion d'agrégats $(amide)_n$ avec $n \geq 2$ augmente dans l'ordre DEHBA < MOEHA < DMDOHEMA. Cet ordre suit celui de la concentration d'eau extraite en phase organique et confirme le lien observé dans la littérature[47, 75] entre l'état d'agrégation et les concentrations d'eau extraites.

L'extraction de nitrate d'uranyle par les monoamides a mis en avant deux comportements en fonction de la concentration de ligand. A faible concentration de nitrate d'uranyle (0,03 mol/L), seuls des complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ sont formés. A 0,5 mol/L de monoamide, les solutions sont organisées sous forme de larges agrégats contenant des cations uranyles liés par des nitrates pontants. Dans ces structures, le nombre de coordination de l'uranium est 5. Le complexe $UO_2(NO_3)_2L_2$ observé à faible concentration d'uranyle (nombre de coordination 6) est très minoritaire. L'augmentation de la concentration d'uranium en phase organique entraine une augmentation de la taille des agrégats. Dans des solutions de monoamide 1,5 mol/L, l'organisation est dépendante de la structure de la molécule. Pour les solutions de DEHBA, les complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ deviennent majoritaires et on observe une diminution importante de la taille des agrégats. Pour des solutions de MOEHA, la taille des agrégats diminue également au profit de l'augmentation de la proportion de complexes $UO_2(NO_3)_2L_2$ mais les espèces polymétalliques restent majoritaires en solution.

Concernant l'extraction de nitrate d'uranyle par les solutions de DMDOHEMA, les complexes monométalliques sont généralement majoritaires mais ceux-ci n'ont pas une stœchiométrie unique. En effet, dans le plan équatorial, le nombre de coordination de l'uranyle varie entre 5 et 6 (plus souvent 5 car les nombres moyens de coordination de l'uranyle sont compris entre 5,1 et 5,3 selon la solution). L'uranium est lié à 1 ou 2 malonamides (monodenté ou bidenté), 2 nitrates (monodenté ou bidenté) et parfois à une molécule d'eau. Une augmentation de la concentration d'uranium en phase organique conduit à la formation d'agrégats polymétalliques. Les plus fréquents étant ceux contenant 2 ou 3 atomes d'uranium mais certains peuvent contenir jusqu'à 5 uraniums dans les solutions ayant le rapport $[L]_{org}/[UO_2^{2+}]_{org}$ le plus petit. Les agrégats restent néanmoins de petite taille.

La différence d'organisation entre les différents systèmes chimiques peut s'expliquer par la différence d'encombrement autour de la fonction amide. Plus l'encombrement près de la fonction C=O est important, moins les agrégats sont gros (nombre d'uranyle par agrégat). L'encombrement stérique autour du groupement C=O augmente dans l'ordre MOEHA < DEHBA < DMDOHEMA, et le nombre d'uranyle par agrégat diminue en suivant l'ordre inverse.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau 34.

Soluté extrait	Espèces	Système		
		DEHBA	MOEHA	DMDOHEMA
H_2O	Monomère	Majoritaire % ↘ quand [L] ↗	Forte présence % ↘ quand [L] ↗	Peu présent
	Dimère	Forte présence % ↗ quand [L] ↗	Forte présence % ↗ quand [L] ↗	Peu présent
	Ordre supérieur	Peu présent	Trimère à partir de [L] > 1 mol/L Tétramère à partir de [L] > 1,5 mol/L	Majoritaire (N_{ag} = 3 à ≈10)
$UO_2(NO_3)_2$	Complexe monométallique $UO_2(NO_3)_2L_2$	[L] = 0,5 mol/L : [U] faible : majoritaire [U] élevé : minoritaire [L] = 1,5 mol/L : majoritaire	[L] = 0,5 mol/L : [U] faible : majoritaire [U] élevé : minoritaire [L] = 1,5 mol/L : minoritaire mais % ↗	Majoritaire $UO_2(NO_3)_2L_x$ (x = 1 ou 2)
	Agrégat polymétallique	[L] = 0,5 mol/L : [U] élevé : majoritaire ($N_{U/ag}$ = 2 à ≈10) [L] = 1,5 mol/L : minoritaire taille ↘	[L] = 0,5 mol/L : [U] élevé : majoritaire ($N_{U/ag}$ = 2 à ≈10) [L] = 1,5 mol/L : majoritaire mais % et taille ↘	Minoritaire sauf pour solution avec rapport [L]/[UO_2] petit ($N_{U/ag}$ = 2 à 5)

Tableau 34 : Résumé des résultats du chapitre sur extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par DEHBA, MOEHA et DMDOHEMA dans l'heptane.

Pour mieux comprendre les phénomènes de 3ème phase (démixtion d'une phase organique en deux phases distinctes), des phases organiques obtenues après démixtion ont été caractérisées et comparées à des phases organiques obtenues par extraction simple (système biphasique). La phase lourde est essentiellement composée de MOEHA et de nitrate d'uranyle. La séparation de phase a lieu par attraction des agrégats et par l'expulsion des molécules d'heptane formant ainsi une phase très concentrée. Cette phase se compose d'une multitude de petits agrégats.

Dans les conditions étudiées, la phase légère possède des concentrations de ligand et cation proches de la solution avant démixtion. Les solutions issues d'un système triphasique ont une organisation analogue aux phases organiques provenant d'un système biphasique de même composition.

Chapitre 4 : EXTRACTION D'EAU ET DE NITRATE DE NEODYME PAR DES PHASES ORGANIQUES A BASE DE TODGA

Le chapitre précédent portait principalement sur l'étude de l'extraction de nitrate d'uranyle. Ce chapitre concerne l'extraction de lanthanide(III) dans le cadre de la deuxième étape d'un procédé EURO-GANEX[14, 15]. Dans cette déclinaison du procédé GANEX, après diminution de la charge d'uranium par un monoamide dans la première étape, la seconde, utilise un mélange TODGA 0,2 mol/L – DMDOHEMA 0,5 mol/L pour l'extraction et la séparation des actinides et lanthanides (III). Le diglycolamide TODGA[17, 94] est une molécule permettant une très bonne extraction des cations au degré d'oxydation III[101, 108, 111, 112]. Cependant, le TODGA présente un inconvénient majeur dans le cadre du développement d'un procédé industriel : cette molécule forme très facilement une troisième phase après extraction de faibles quantités de solutés[17, 111]. Afin d'éviter ce problème, le TODGA est utilisé en mélange avec d'autres molécules, par exemple le DMDOHEMA dans le cadre du procédé EURO-GANEX. Dans ce cas, le DMDOHEMA joue le rôle de co-extractant. Un autre type de mélange avec le TODGA a également été étudié, c'est le cas du mélange TODGA-octanol dans le procédé I-SANEX[23, 169]. Dans cette configuration, l'octanol joue le rôle de modificateur de phase, il aide à la solubilisation des complexes. Les deux mélanges évoqués permettent d'inhiber la démixtion de phase qui a lieu avec le TODGA dans un alcane lors de l'extraction d'un sel métallique.

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier des solutions de TODGA 0,2 mol/L et des mélanges TODGA 0,2 mol/L – octanol 0,32 mol/L et TODGA 0,2 mol/L – DMDOHEMA 0,5 mol/L dans un alcane afin de déterminer l'impact d'un co-extractant ou d'un modificateur de phase sur l'organisation des solutions après extraction d'eau et de nitrate de néodyme. L'organisation structurale de solutions de TODGA dans l'heptane a été caractérisée. Ensuite, cette organisation a été comparée à celles des solutions contenant un mélange TODGA-octanol ou TODGA-DMDOHEMA dans l'heptane.

Le deuxième objectif de ce chapitre est d'étudier la structure de phases organiques après démixtion d'une solution de TODGA dans l'heptane contenant de forte concentration de nitrate de néodyme. Après séparation de phase, l'organisation des phases a été comparée à celle des systèmes non démixés.

Dans ce chapitre on s'intéressera à l'extraction d'eau et de nitrate de néodyme par les solutions de TODGA, TODGA - octanol et TODGA - DMDOHEMA dans l'heptane. Puis la caractérisation structurale de phases organiques après démixtion sera comparée à celle de phases organiques obtenues par extraction.

I) Caractérisation des phases organiques issues d'un système biphasique

Dans ce chapitre, afin d'être représentatif des conditions de fonctionnement des procédés (EURO-GANEX et I-SANEX) les concentrations choisies pour les études expérimentales sont TODGA 0,2 mol/L, TODGA 0,2 mol/L + octanol 5%v (soit 0,32 mol/L) et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane. On peut constater que l'ajout de seulement 5% en volume d'octanol équivaut à une concentration d'octanol de 0,32 mol/L, dépassant la concentration de TODGA (0,2 mol/L). Par conséquent, dans ces solutions, le TODGA n'est plus le composant majoritaire. Cet effet est exacerbé dans le cas du mélange TODGA-DMDOHEMA où la concentration du malonamide (0,5 mol/L) est 2,5 fois plus grande que la concentration de TODGA. Le DMDOHEMA, ajouté pour avoir une meilleure solubilité des complexes, devient en fait l'extractant « principal » de la solution.

I.1) Extraction d'eau

Les phases organiques de TODGA 0,2 mol/L ont été contactées avec de l'eau pure. Après séparation, leur composition a été déterminée et utilisée pour la construction des boites de simulation par dynamique moléculaire.

I.1.1) Composition des solutions expérimentales

Le tableau 35 regroupe les compositions des solutions expérimentales et des boites de simulation correspondantes.

Expériences			**Simulations**					
Concentration (mol/L)		ρ_{exp}	ρ_{calc}	Nombre de molécules				
ligands	H_2O	(g/cm^3)	(g/cm^3)	heptane	T	D	octanol	H_2O
TODGA 0,2	0,060	0,717	0,712	3000	106	0	0	30
TODGA 0,2 octanol 0,32	0,085	0,722	0,715	2750	94	0	144	41
TODGA 0,2 DMDOHEMA 0,5	0,251	0,781	0,782	2000	100	245	0	122

Tableau 35 : Composition des solutions d'extraction expérimentales et des boites de simulation associées pour des solutions à base de TODGA dans l'heptane. T est le TODGA et D est le DMDOHEMA.

Après contact avec une phase aqueuse d'eau pure, la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane extrait 0,06 mol/L d'eau. Des concentrations d'eau en phase organique de 0,085 et 0,251 mol/L sont obtenues pour les solutions de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane contenant respectivement 0,32 mol/L d'octanol et 0,5 mol/L de DMDOHEMA. La présence d'octanol augmente légèrement la concentration d'eau extraite. Au vu de l'augmentation des concentrations d'eau en présence de DMDOHEMA, on pourrait se demander si un effet

synergique vis-à-vis de l'extraction d'eau existe comme c'est le cas pour d'autres systèmes extractants (par exemple HDEHP-DMDOHEMA[129, 170] ou TOPO-HDEHP[171, 172]).

Dans le chapitre précédent, il a été montré qu'une solution de DMDOHEMA 0,6 mol/L dans l'heptane extrayait 0,185 mol/L d'eau après contact avec une phase aqueuse d'eau pure. Si on additionne les concentrations d'eau extraites par la solution de TODGA 0,2 mol/L et celle de la solution de DMDOHEMA 0,6 mol/L, on obtient une concentration de 0,245 mol/L qui est très proche de la valeur obtenue pour le mélange TODGA 0,2 mol/L-DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane (0,251). Bien que les concentrations de DMDOHEMA ne soient pas exactement les mêmes dans les deux solutions (0,5 ici vs 0,6 dans le chapitre précédent), on peut en déduire qu'il n'y a pas d'effet synergique vis-à-vis de l'extraction d'eau.

I.1.2) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray a été utilisée car elle donne des indications sur l'association des molécules en phase gaz[168, 173, 174]. Les spectres de masse ESI-MS des différentes solutions étudiées après contact avec de l'eau pure ont été enregistrés. La figure 80 présente les différents spectres obtenus. Les différents ions observés et leurs attributions sont résumés dans le tableau 36. Pour la suite, la molécule de TODGA sera noté T et celle de DMDOHEMA sera notée D.

Le spectre ESI-MS de la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane montre la présence d'espèces de type T_xH^+ (avec x = 1 ou 2), T_xNa^+ (avec x = 1 ou 2), T_xK^+ (avec x = 1 ou 2) et T_xCa^{2+} (avec x = 3 à 5). La présence d'adduits avec ces cations est couramment observée avec cette technique lors du passage de la solution en phase gaz[123, 132, 173, 175], et plus spécifiquement avec les échantillons faiblement acides. Ces espèces sont similaires à ce qui était observé dans le chapitre précédent lors de l'extraction d'eau par une solution de DMDOHEMA. Si l'on considère la phase gaz comme un milieu apolaire, on peut à partir des ions observés avoir des informations sur l'aptitude des molécules à s'associer et à former des agrégats[167, 168]. La présence d'ions contenant de 2 à 5 ligands suggère la présence d'agrégats contenant 2 à 5 molécules de ligand.

Dans le cas du mélange TODGA 0,2 mol/L - octanol 0,32 mol/L dans l'heptane, seuls les ions T_xH^+ (avec x = 1 ou 2), T_xNa^+ (avec x = 1 ou 2) et T_xK^+ (avec x = 1 ou 2) sont détectés. Ceci pourrait suggérer qu'en présence d'octanol, les agrégats formés en solution ne contiendraient que deux molécules de TODGA. Il est possible que des molécules d'octanol remplace des molécules de TODGA au sein des agrégats et que lors de l'ionisation et du transfert des espèces en phase gaz, les molécules d'octanol soient libérées.

Dans le cas du mélange TODGA 0,2 mol/L - DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane, des ions ne contenant qu'un seul des deux ligands T_xH^+ (avec x = 1 ou 2), T_xNa^+ (avec x = 1 ou 2), T_xK^+ (avec x = 1 ou 2), DH^+, D_xNa^+ (avec x = 1 ou 2) et D_xK^+ (avec x = 1 ou 2) ainsi que des ions mixtes contenant les deux ligands TODGA et DMDOHEMA (TDH^+, $TDNa^+$ et TD_2Ca^{2+}) sont observés. Seuls des ions contenant au maximum 3 ligands sont observés. Ceci pourrait suggérer que la présence de DMDOHEMA conduit à la formation d'agrégats plus petits que lorsque le TODGA est seul en solution et qu'on ait existence de différents types d'agrégats : agrégats à base de TODGA, de DMDOHEMA et mixtes. Au vu de l'abondance relativement comparable

des ions T_2Na^+, D_2Na^+ et $TDNa^+$ (figure 80 – c), il semblerait que la répartition soit statistique et qu'il n'y ait pas un agrégat préférentiel.

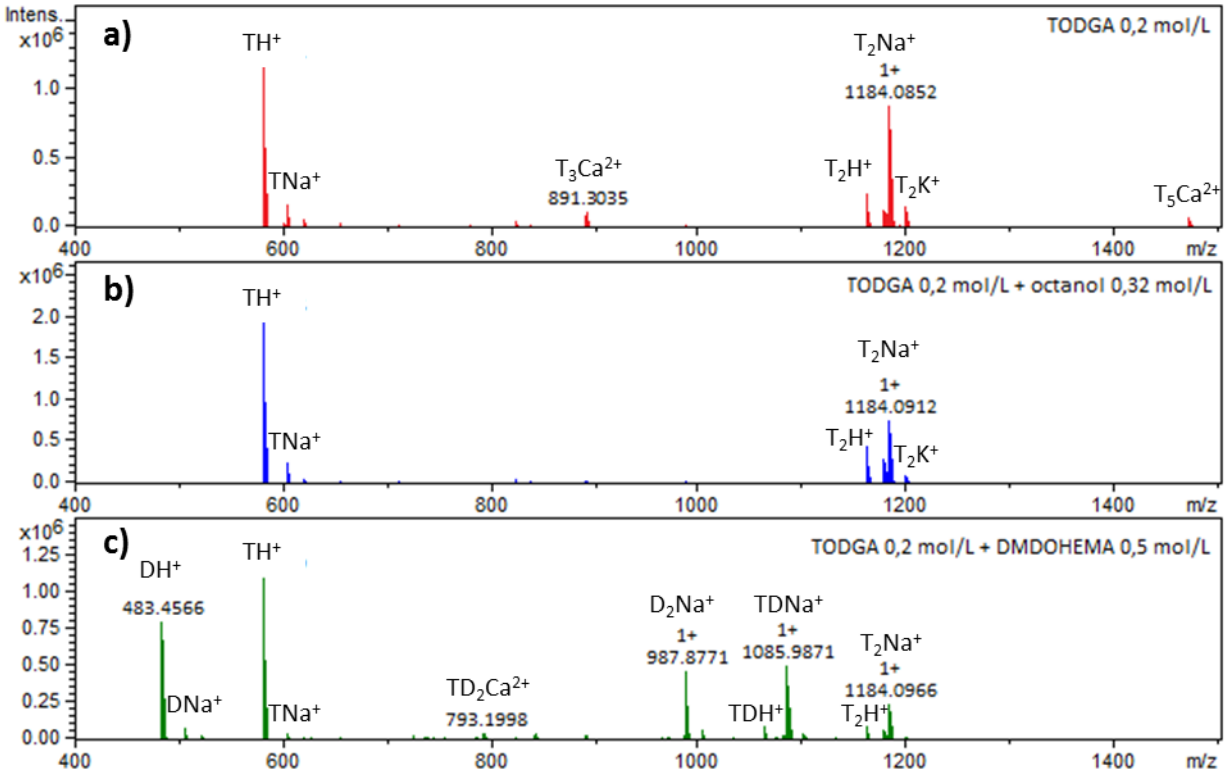


Figure 80 : Spectres ESI-MS des solutions de TODGA 0,2 mol/L (a), TODGA 0,2 mol/ + octanol 0,32 mol/L (b) et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L (c) dans l'heptane après extraction d'eau. Dilution 10000 dans CH_3CN/Eau 50%/50%, isCID 25 eV.

m/z			Espèces
TODGA	TODGA Octanol	TODGA DMDOHEMA	
/	/	483,4	DH^+
/	/	505,4	DNa^+
/	/	521,4	DK^+
581,6	581,6	581,6	TH^+
603,5	603,5	603,5	TNa^+
619,5	619,5	619,5	TK^+
/	/	792,7	TD_2Ca^{2+}
890,8	/	/	T_3Ca^{2+}
/	/	987,9	D_2Na^+
/	/	1003,8	D_2K^+
/	/	1064,4	TDH^+
/	/	1085,4	$TDNa^+$
1162,1	1162,1	1162,1	T_2H^+
1181	/	/	T_4Ca^{2+}
1184,1	1184,1	1184,1	T_2Na^+
1200,1	1200,1	/	T_2K^+
1471,3	/	/	T_5Ca^{2+}

Tableau 36 : Identification des ions correspondant aux pics observés sur les spectres ESI-MS des solutions de TODGA et mélanges dans l'heptane. T = TODGA et D = DMDOHEMA.

I.1.3) Caractérisation par DXPA

Les intensités diffusées aux petits angles des 3 solutions étudiées ont été mesurées afin d'identifier d'éventuelles différences dans l'organisation supramoléculaire de ces solutions.

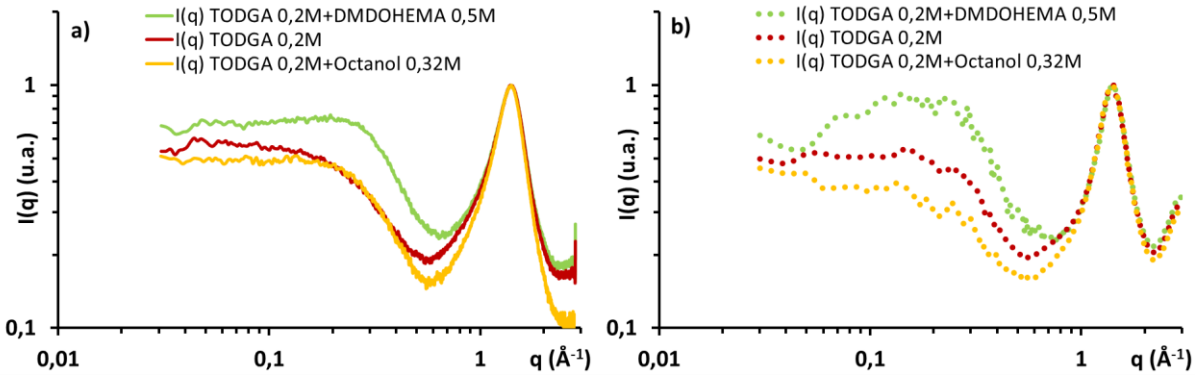


Figure 81 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (a) et calculées (b) des solutions de TODGA 0,2 mol/L, TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

Les intensités expérimentales des trois solutions (figure 81 – a) présentent des différences et confirment que ces solutions ne sont pas des solutions moléculaires simples, ce qui est cohérent avec l'existence d'agrégats suggérée par les analyses ESI-MS. On retrouve le pic solvant à

1,42 $Å^{-1}$. Une augmentation de l'intensité a lieu de 0,5 $Å^{-1}$ à 0,2 $Å^{-1}$ et se termine par l'apparition d'un plateau. La solution TODGA 0,2 mol/L - DMDOHEMA 0,5 mol/L (vert) présente l'intensité la plus élevée. La courbe de la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane (rouge) possède une intensité légèrement supérieure aux petits angles par rapport à la courbe de la solution de TODGA contenant 0,32 mol/L d'octanol (jaune).

La similarité dans la forme des intensités suggère une forme d'objets en solution semblable pour les 3 solutions avec une légère variation de taille ou de contraste électronique, à l'origine des écarts entre les intensités des plateaux. Les profils d'intensité mesurés sont aussi semblables à ceux obtenus lors de l'extraction d'eau par le DMDOHEMA dans l'heptane. On pourrait donc retrouver en solutions des espèces similaires, c'est-à-dire des agrégats polydisperses.

I.1.4) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

Les études expérimentales ont montré une certaine organisation des solutions d'extraction après contact avec de l'eau pure. Les simulations de ces solutions par dynamique moléculaire ont été employées pour explorer plus précisément leur organisation. Les I(q) théoriques calculées à partir des simulations (figure 81 – b) reproduisent correctement les I(q) expérimentaux. Le pic solvant est situé à la bonne position et la formation du plateau aux petits angles est également reproduite. Les I(q) calculées conservent l'ordre expérimental des intensités (TODGA - DMDOHEMA > TODGA > TODGA - octanol). La validité des simulations est donc vérifiée par cette similitude entre les intensités diffusées.

Les fonctions de distribution radiale ont été calculées pour déterminer les distances caractéristiques entre les espèces en solution. La molécule de TODGA possède comme le DMDOHEMA, deux oxygènes de fonction carbonyle donc dans les RDF nous n'avons pas considéré cet atome mais plutôt l'oxygène central situé entre les deux fonctions, qui lui, est unique dans la molécule. Pour la suite, il sera appelé « oxygène central » ou « O_c ». Dans toutes les solutions, les distances de corrélation entre les molécules de TODGA (O_c, O_c), de TODGA et d'eau (O_c, O_{eau}) et entre molécules d'eau (O_{eau}, O_{eau}) ont été calculées. Dans les mélanges, les distances de corrélation entre TODGA et DMDOHEMA (O_c, C_c) ou entre TODGA et octanol (O_c, O_{oct}) ainsi que celles entre DMDOHEMA (C_c, C_c) ou entre octanol (O_{oct}, O_{oct}) ont été calculées. Les résultats de l'analyse des RDF sont présentés dans le tableau 37. La RDF (O_c, O_c) est présentée sur la figure 82. Les graphiques complets des autres RDF sont disponibles en annexe 8 (figure A.24 à 26).

[ligand]$_{org}$ (mol/L)	[H_2O]$_{org}$ (mol/L)	Pic	(O_C, O_C)		(O_C, O_{eau})		(O_{eau}, O_{eau})	
			d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
TODGA 0,2	0,060	**1er**	4,50	0,7	3,00	0,05	2,77	0,8
		2ème	6,80	0,7	4,50	0,3	-	-
		3ème	-	-	5,78	0,2	-	-

[ligand]$_{org}$ (mol/L)	[H_2O]$_{org}$ (mol/L)	Pic	(O_C, O_C)		(O_C, O_{eau})		(O_{eau}, O_{eau})		(O_C, O_{oct})		(O_{oct}, O_{oct})		(O_{oct}, O_{eau})		(O_{oct}, O_C)	
			d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
TODGA 0,2 Octanol 0,32	0,085	**1er**	4,50	0,5	3,00	0,03	2,77	0,9	3,0	0,03	2,77	0,6	2,77	0,3	3,0	0,05
		2ème	6,80	0,5	4,50	0,4	-	-	4,50	1,0	4,50	0,7	-	-	4,50	1,0
		3ème	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[ligand]$_{org}$ (mol/L)	[H_2O]$_{org}$ (mol/L)	Pic	(O_C, O_C)		(O_C, O_{eau})		(O_{eau}, O_{eau})		(O_C, C_C)		(C_C, C_C)		(C_C, O_{eau})		(C_C, O_C)	
			d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
TODGA 0,2 D 0,5	0,251	**1er**	4,50	0,4	3,00	0,02	2,77	0,9	5,67	1,3	6,36	1,4	4,65	0,9	5,67	0,5
		2ème	6,80	1,6	4,50	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		3ème	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			-

Tableau 37 : Environnement moyen des atomes calculés à partir des RDF. Haut : TODGA 0,2 mol/L dans heptane, milieu : TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans heptane et bas : TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans heptane. O_C est l'oxygène central de TODGA, C_C est le carbone central de DMDOHEMA, O_{eau} est l'oxygène de l'eau et O_{oct} est l'oxygène de l'octanol. D est le DMDOHEMA. Le premier atome entre parenthèse est celui sur lequel est centré la RDF, N est le nombre du deuxième atome intégré à partir de la RDF pour la distance correspondante.

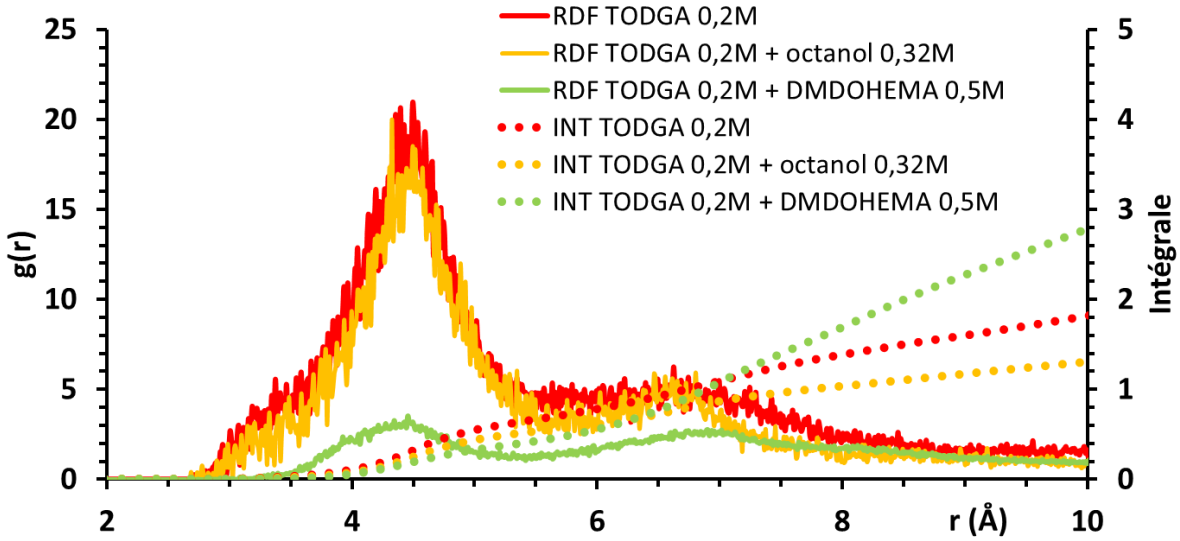


Figure 82 : Fonctions de distribution radiale (trait plein – axe de gauche) et intégrales (traits pointillés – axe de droite) centrées sur l'oxygène centrale de TODGA par rapport aux oxygènes centraux de TODGA (RDF O_c,O_c) pour les solutions de TODGA 0,2 mol/L (rouge), TODGA 0,2 mol/L + octanol (jaune) 0,32 mol/L et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L (vert) après extraction d'eau.

- Solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane

Deux distances de corrélation entre les atomes d'oxygène centraux de TODGA (4,50 et 6,80 Å) sont observées, dont l'intégration de chacune correspond à 0,7 TODGA. La présence de deux distances de corrélation peut suggérer l'existence d'agrégats contenant plusieurs molécules de TODGA dont certaines seraient en interactions avec d'autres à courte et plus longue distance.

La RDF (O_C, O_{eau}) montre 3 distances de corrélation. La première, courte (3 Å) (dont l'intégration correspond à 0,05 molécules) correspond à des molécules d'eau directement en interaction avec l'oxygène central de la molécule de TODGA. La deuxième distance (4,50 Å) correspond aux molécules d'eau liées à un oxygène du groupement carbonyle, l'intégration est de 0,3. Enfin la distance la plus longue (5,78 Å) correspond à des molécules d'eau faisant parti de l'agrégat et liées à une autre molécule d'eau ou de TODGA.

Enfin, la RDF (O_{eau}, O_{eau}) montre que la distance la plus probable entre les oxygènes des molécules d'eau est 2,77 Å. La valeur de l'intégration pour cette distance, 0,8 indique que certaines molécules d'eau sont en interaction avec une autre molécule d'eau.

A l'instar des études précédentes avec les monoamides ou le DMDOHEMA, le nombre de connexions entre les molécules au sein des agrégats a été déterminé par le comptage du nombre de TODGA au sein d'un rayon de 8 Å (fin du 2ème pic de la RDF O_c, O_c) autour de chaque TODGA (tableau 38). Environ 26% des molécules sont sous forme de monomère, 36% et 30% possèdent respectivement 1 et 2 contacts avec d'autre TODGA. Enfin, une faible proportion (8%) est en interaction avec 3 ou 4 autres molécules de TODGA (exemple de structure figure *84*). L'étude visuelle de la boite de simulation montre que les agrégats sont d'assez petite taille, en accord avec le faible nombre de connexions entre molécules de TODGA. De ce fait, les pourcentages moyens de connexions calculés sont une bonne indication de la répartition des molécules de TODGA au sein des différentes espèces. Environ un quart (26%) des molécules est sous forme de monomère, environ un tiers d'entre elle est sous forme de dimère ; un autre tiers est sous forme de trimère et les molécules restantes forment des objets de plus grande taille, tétramère et éventuellement pentamère.

[TODGA] (mol/L)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**
0,2	26	36	30	7	1

Tableau 38 : pourcentage moyen de molécules de TODGA ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres TODGA dans un rayon de 8 Å centré sur l'oxygène central de la molécule dans une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane.

La figure 83 présente une prise de vue de la boite de simulation où les monomères de TODGA sont surlignés en violet et les agrégats sont surlignés en vert. La figure 84 présente une sélection représentative de structures observables dans la boite de simulation c'est-à-dire des exemples de monomère, dimère, trimère et tétramère.

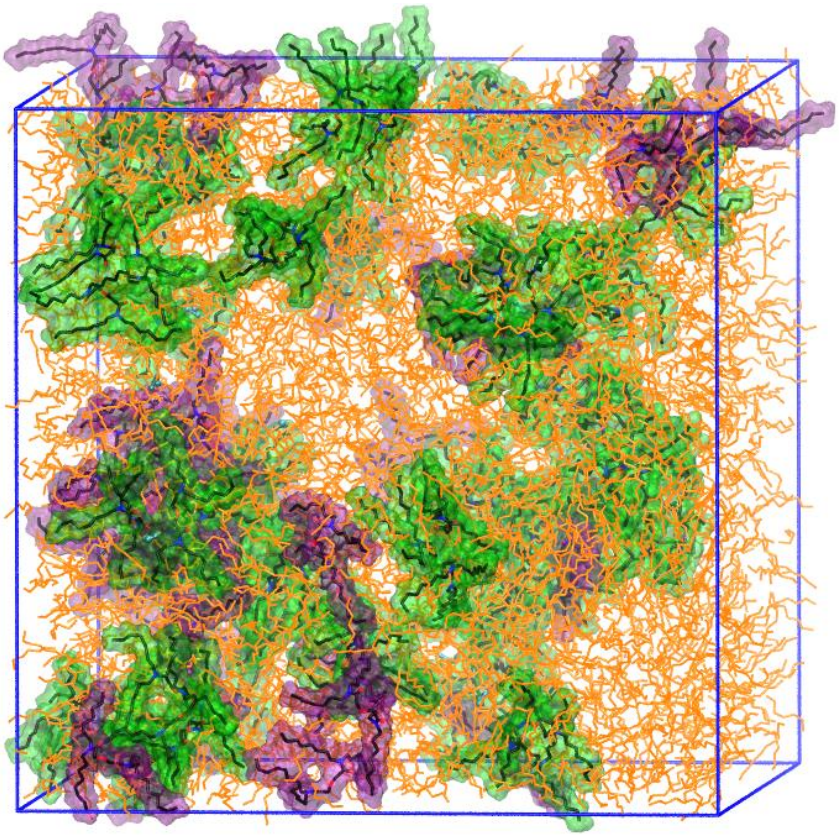


Figure 83 : Prise de vue de la boite de simulation de la solution TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les monomères sont surlignés en violet et les agrégats sont surlignés en vert.

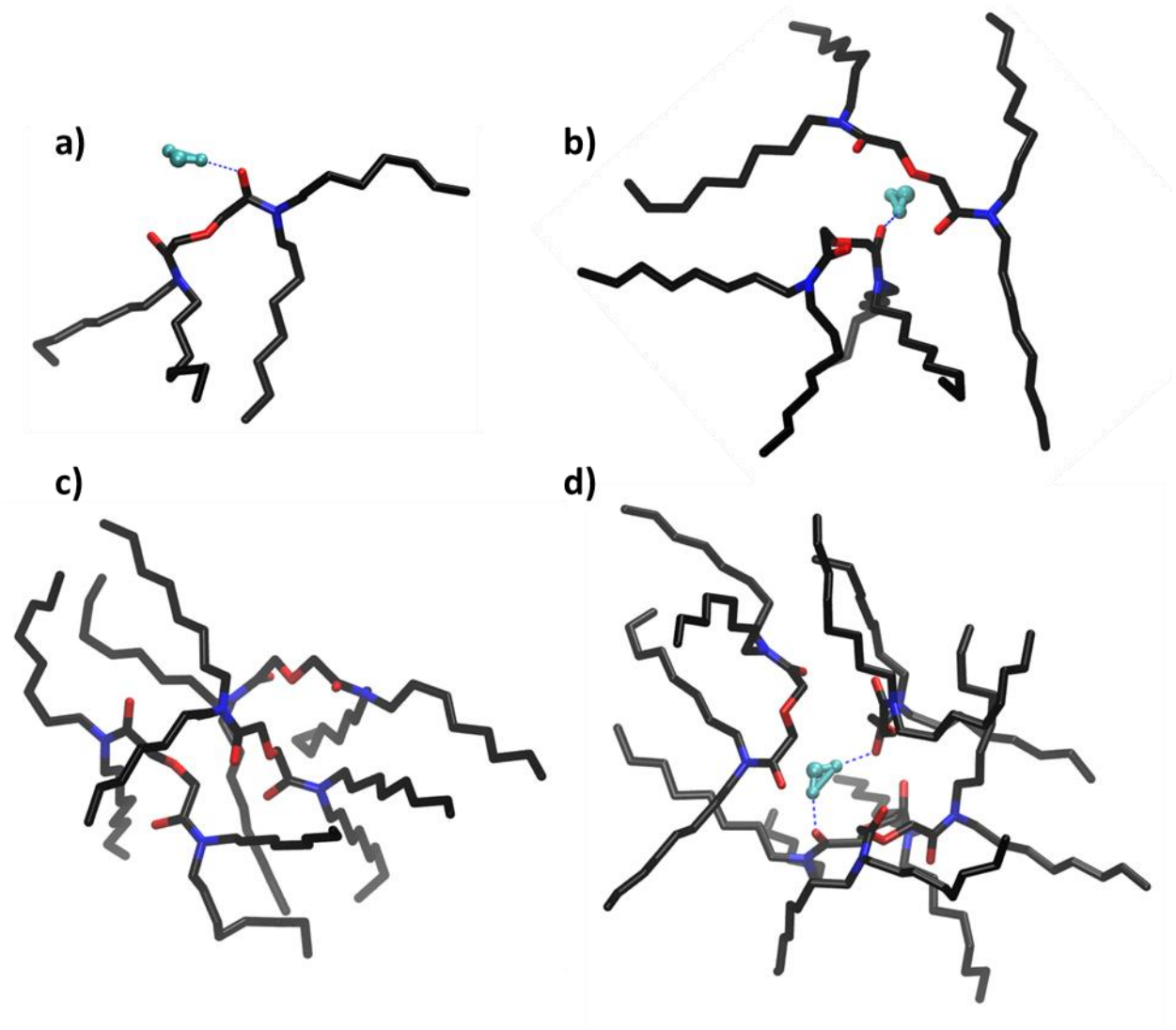


Figure 84 : Structures représentatives observées dans la boite de simulation de la solution TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau. Carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules d'eau sont représentées en bleu clair. Les traits bleus pointillés représentent les liaisons hydrogènes. a : monomère, b : dimère, c : trimère et d : tétramère.

- Solution de TODGA 0,2 mol/L – octanol 0,32 mol/L dans l'heptane

La RDF (O_C, O_C) présente les deux pics à 4,50 et 6,80 Å comme dans le cas de la solution précédente ne contenant pas d'octanol mais les intégrations correspondantes (0,5) sont plus faibles. Cette diminution peut être expliquée par le remplacement de molécules de TODGA par des molécules d'octanol dans les agrégats (des structures de ce type sont visibles sur la figure *86*).

La RDF (O_C, O_{eau}) ne présente plus que deux distances de corrélation. La première, à courte distance (3 Å) correspond aux molécules d'eau liées directement à l'oxygène central du TODGA. La valeur de l'intégration pour cette distance est faible (N = 0,03) indiquant que cette interaction n'est pas privilégiée. Le second pic est observé à 4,5 Å et l'intégration correspondante est N = 0,4. Les molécules d'eau sont principalement en interaction avec les

oxygènes des fonctions carbonyles. Le nombre de molécule d'eau par TODGA augmente légèrement pour cette distance lorsque 0,32 mol/L d'octanol est présent dans la solution.

Le nombre N de molécule d'eau à une distance de 2.77 Å d'une autre molécule d'eau donné par la RDF (O_{eau}, O_{eau}), augmente légèrement (de 0,8 à 0,9) en présence d'octanol. Ceci indique qu'il y a plus d'agrégats contenant 2 molécules d'eau ou plus.

Deux distances de corrélation entre les oxygènes centraux de TODGA et les oxygènes des molécules d'octanol (O_C, O_{oct}) sont observées. La première distance à 3,0 Å dont la valeur de l'intégration est faible (0,03), correspond aux molécules d'octanol qui sont en interaction avec l'oxygène central du TODGA. Le fait que le nombre N de l'intégration soit faible indique que cette interaction n'est pas favorisée. En effet, pour une distance de 4,50 Å, il y a un deuxième pic de corrélation qui lui à une valeur d'intégration de N = 1. Il correspond aux molécules d'octanol en interaction avec les oxygènes des fonctions carbonyles. En moyenne, chaque molécule de TODGA est en interaction avec une molécule d'octanol. La RDF inverse (O_{oct}, O_C), donne les même distances et valeurs d'intégration (exemple de structure sur la figure 86).

Les oxygènes des molécules d'octanol ont une forte probabilité d'être distants de 2,77 Å. A cette distance, l'intégration de la RDF (O_{oct}, O_{oct}) donne une valeur de 0,6 octanol par octanol. La RDF présente un second pic, moins intense et plus large aux alentours de 4,50 Å. L'intégration correspondant à cette distance donne une valeur N = 0,7. Ce pic indique qu'il y a une corrélation à un peu plus longue distance entre les molécules d'octanol.

Enfin la RDF (O_{oct}, O_{eau}) indique qu'il y a 0,3 molécule d'eau par octanol à une distance de 2,77 Å. Les interactions entre les molécules d'octanol et les molécules d'eau sont légèrement moins probables que les interactions entre les molécules d'eau et les molécules de TODGA (0,4 molécule d'eau par TODGA).

Le comptage du nombre de contact entre molécules de TODGA pour un rayon de 8 Å montre, que le nombre de molécules de TODGA dans les agrégats est plus faible lorsque l'octanol est présent dans la solution. En effet, le pourcentage de molécule de TODGA n'ayant pas de contact avec une autre molécule de TODGA est de 40% (au lieu de 26% sans octanol) ; le pourcentage de molécules de TODGA ayant 1 seul contact est de 38% (36% sans octanol), et les pourcentages de molécules de TODGA ayant 2 ou 3 contacts avec une autre molécule diminue respectivement à 16 et 5% (contre 30 et 7% sans octanol). Enfin le pourcentage de TODGA avec 4 contacts avec d'autres TODGA, reste très faible et inchangé à 1%. L'augmentation du pourcentage de ligand ayant peu de contact entre eux (0 et 1), conjuguée à la diminution du pourcentage de ceux ayant un nombre de contact élevé (2 et 3), confirme la diminution du nombre de molécule de TODGA dans les agrégats, remplacées par des molécules d'octanol. Ce comptage ne prend pas en compte les molécules d'octanol donc une molécule de TODGA qui n'a pas d'interaction avec d'autres molécules de TODGA peut quand même faire partie d'un agrégat contenant des molécules d'octanol.

[TODGA] (mol/L)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**
0,2	40	38	16	5	1

Tableau 39 : pourcentages moyens de molécules de TODGA ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres TODGA dans un rayon de 8 Å centré sur l'oxygène central de la molécule pour une solution de TODGA 0,2 mol/L – octanol 0,32 mol/L dans l'heptane.

Le même type de comptage a été effectué pour les molécules d'octanol en considérant les autres molécules d'octanol présentent dans un rayon de 6 Å, correspondant à la fin du deuxième pic de la RDF (O_{oct}, O_{oct}). Les résultats du tableau 40 montrent que 42% des molécules d'octanol n'ont pas d'interaction avec d'autres molécules d'octanol pour une distance de 6 Å. Ceux-ci participent très probablement à des agrégats avec les molécules de TODGA ne contenant qu'un seul octanol. Ensuite, 26% sont en interactions avec une seule autre molécule d'octanol, 15% avec deux molécules d'octanol, 12% avec 3 et enfin 5% sont en interaction avec 4 autres molécules. Les agrégats peuvent donc contenir jusqu'à 4 ou 5 molécules d'octanol.

[Octanol] (mol/L)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**
0,32	42	26	15	12	5

Tableau 40 : pourcentages moyens de molécules d'octanol ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres octanol dans un rayon de 6 Å centré sur l'oxygène de la molécule pour une solution de TODGA 0,2 mol/L – octanol 0,32 mol/L dans l'heptane.

La figure 85 présente une prise de vue instantanée de la boite de simulation où les monomères de TODGA ou d'octanol sont représentés en violet. Les monomères sont peu nombreux et les agrégats sont très majoritairement mixtes, composés de TODGA et d'octanol. La figure 86 rassemble une sélection d'agrégats représentatifs qui peuvent être observés dans la boite de simulation. On y voit que ceux-ci sont principalement mixtes et de taille et composition variées.

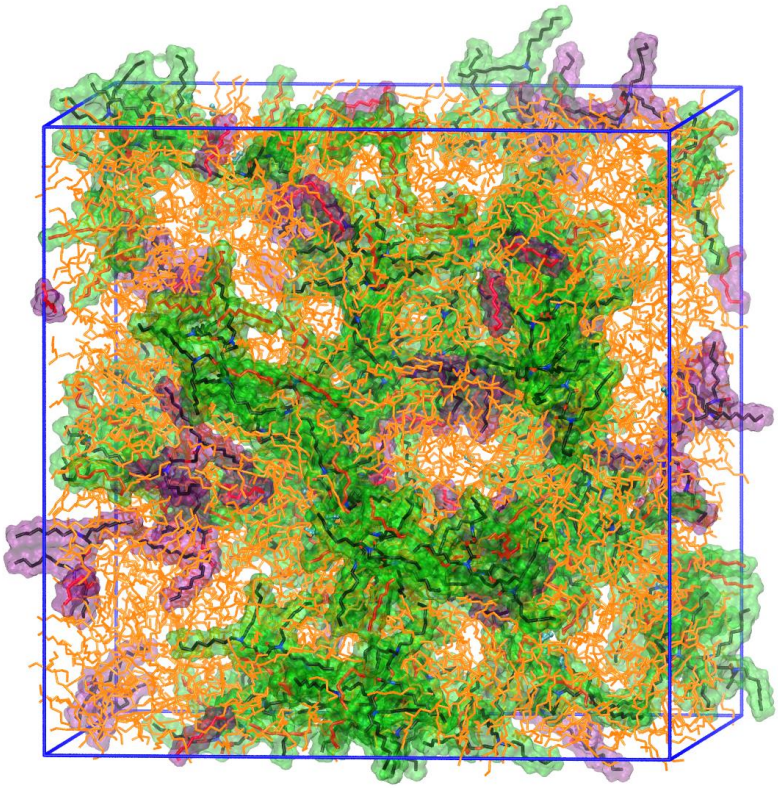


Figure 85 : Prise de vue de la boite de simulation de la solution TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules d'octanols sont en rouge. Les monomères de TODGA ou d'octanol sont surlignés en violet et les agrégats sont surlignés en vert

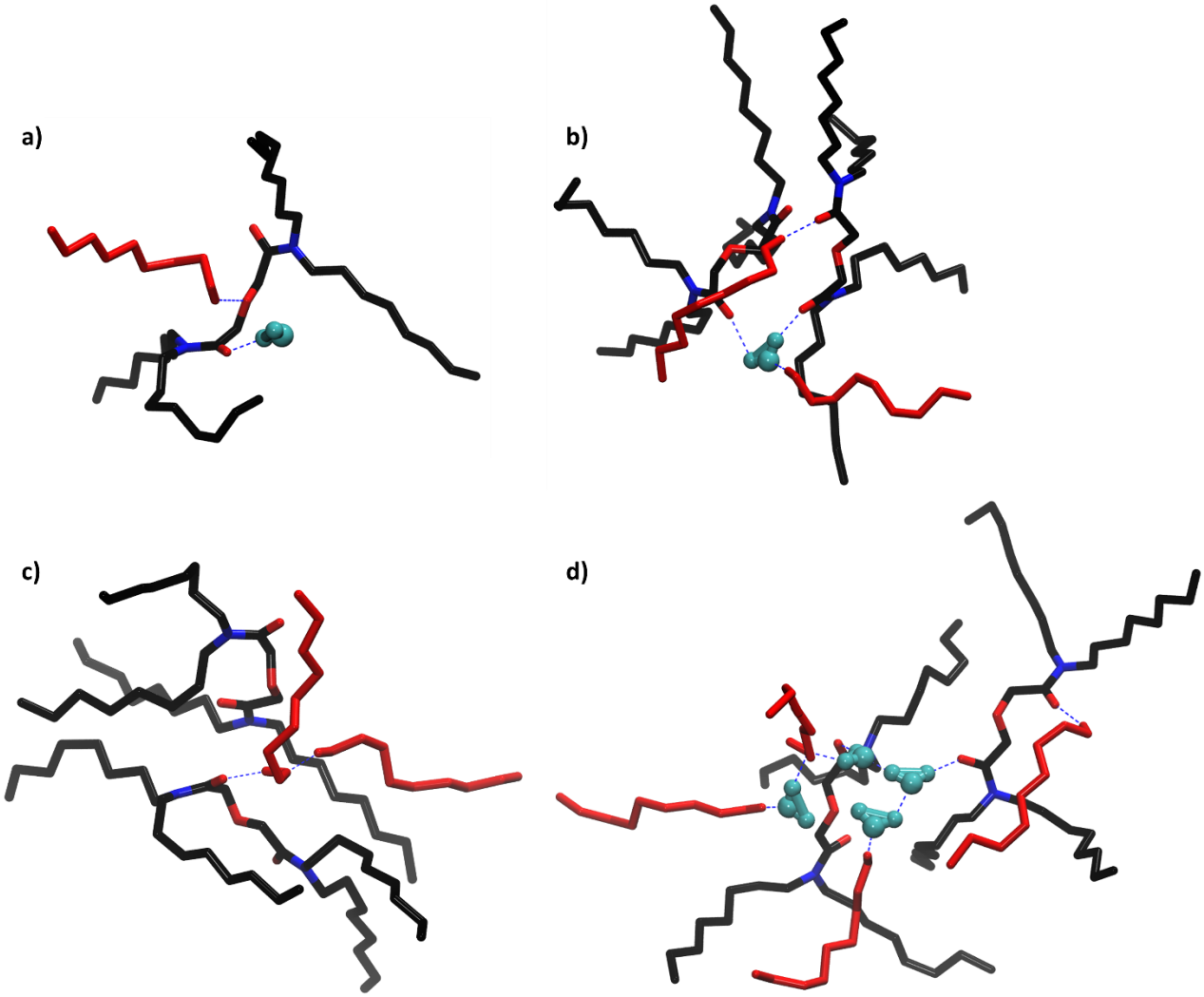


Figure 86 : Structures représentatives observées dans la boite de simulation de la solution TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau. Carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules d'octanol sont en rouge. Les molécules d'eau sont représentées en bleu clair. Les traits bleus pointillés représentent les liaisons hydrogènes. a : agrégat contenant une molécule d'octanol, de TODGA et d'eau, b : agrégat contenant 2 molécules d'octanol, 2 molécules de TODGA et une molécules d'eau, c : agrégats contenant 2 molécules d'octanol et deux molécules de TODGA sans eau et d : agrégats contenant 4 molécules d'octanol et 2 molécules de TODGA entourant 4 molécules d'eau.

- Solution de TODGA 0,2 mol/L – DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane

La RDF (O_C, O_C) présente les deux pics à 4,50 et 6,80 Å comme dans le cas des deux solutions précédentes. L'intégration du premier pic (4,50 Å), N = 0,4, est légèrement plus faible que dans la solution contenant de l'octanol. Par contre l'intégration du deuxième pic donne une valeur N = 1,6. La valeur moyenne totale de molécule de TODGA par TODGA (N = 2) est dans ce cas, la plus élevée des trois solutions. Le fait que l'intégration soit plus importante pour la plus grande distance suggère qu'en présence de DMDOHEMA, les molécules de TODGA ont tendance à être plus éloignées les unes des autres dans les agrégats. Ceci est dû à la présence

dans les agrégats de molécules de DMDOHEMA qui par leur taille et leur quantité importante, provoque une gêne stérique et éloigne les molécules de TODGA dans les agrégats (figure 88).

La RDF (O_C, O_{eau}) montre qu'il y a en moyenne presque une molécule d'eau par molécule de TODGA (N = 0,9) à une distance de 4,5 Å. Il s'agit des molécules d'eau liées à l'oxygène des groupements carbonyles. Cette solution possède la valeur la plus élevée. Ce résultat s'explique par la forte concentration d'eau extraite par cette solution par rapport aux deux précédentes (0,25 mol/L vs 0,06 et 0,08 mol/L).

Le nombre moyen de molécule d'eau située à 2,77 Å d'une autre molécule d'eau (N = 0,9) à indique que presque toutes les molécules d'eau sont liées à une autre molécule d'eau donc qu'il existe des agrégats polyhydratés.

Les carbones centraux des DMDOHEMA présentent une distance d'équilibre à environ 5,67 Å, avec les oxygènes centraux des TODGA (RDF O_c, C_c). L'intégration de ce pic donne une valeur de N = 1,3. Ce nombre indique l'existence d'agrégats mixtes TODGA - DMDOHEMA avec un nombre de DMDOHEMA par TODGA variable dans ceux-ci (figure 88 –b, c et d).

La distance d'équilibre entre les molécules de DMDOHEMA est de l'ordre de 6,36 Å (RDF C_c, C_c) avec une valeur d'intégration N = 1,4. Considérant la concentration de DMDOHEMA élevée dans cette solution (2,5 fois plus importante que la concentration de TODGA). Il existe des agrégats ne contenant que des molécules de DMDOHEMA (figure 88 – a). Ceci est confirmé par la RDF (C_C, O_C) qui montre qu'il y a en moyenne 0,5 molécule de TODGA par DMDOHEMA, confirmant ainsi que de 50% des DMDOHEMA ne sont pas en interaction avec des TODGA.

La RDF (C_C, O_{eau}) montre qu'il y a environ une molécule d'eau par molécule de DMDOHEMA (N = 0,9). Cette valeur est la même que pour le nombre de molécule d'eau par TODGA. Les molécules d'eau sont donc en interaction avec les molécules DMDOHEMA et de TODGA sans préférence.

Le comptage du nombre de contact entre molécules de TODGA pour un rayon de 8 Å montre une diminution du nombre de TODGA engagé dans les agrégats par rapport à la solution sans DMDOHEMA. En effet, 65% des molécules de TODGA n'ont pas d'autres molécules de TODGA au sein du rayon étudié. Dans le cas de la solution TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, seulement 26 % des TODGA était sous forme monomérique. Cette forte augmentation de la quantité de molécule de TODGA « sans interactions avec d'autres molécules de TODGA » est due à la présence de DMDOHEMA, qui va remplacer une partie des molécules de TODGA dans les agrégats. 27% des molécules de TODGA sont en interactions avec une autre molécule de TODGA, 7% avec 2 et enfin seulement 1% avec 3 autres molécules de TODGA. La forte proportion de molécules de DMDOHEMA dans la solution conduit à une diminution du nombre de molécules de TODGA dans les agrégats.

[TODGA] (mol/L)	0	1	2	3	4
0,2	65	27	7	1	0

Tableau 41 : pourcentages moyens de molécules de TODGA ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres TODGA dans un rayon de 8 Å centré sur l'oxygène central de la molécule pour une solution de TODGA 0,2 mol/L – DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane.

Le même calcul du nombre de contact entre molécule de DMDOHEMA a été effectué pour un rayon de 8 Å également. Les résultats du tableau 42 montrent que presque la moitié des molécules de DMDOHEMA sont en interaction avec un seul autre malonamide. Ensuite 25% sont en contact avec 2 autres molécules, 4% le sont avec 3 autres molécules et seulement 1 % avec 4 autres molécules. Enfin 23% des molécules de DMDOHEMA ne sont en interaction avec aucun autres DMDOHEMA. Pour une concentration de DMDOHEMA 0,6 mol/L dans l'heptane, il avait été montré dans le chapitre 3 que seulement 9% des molécules de DMDOHEMA étaient sous forme de monomère. En présence de 0,2 mol/L de TODGA, cette forte augmentation du nombre de DMDOHEMA avec 0 contact avec d'autres DMDOHEMA provient de la formation de complexes mixtes TODGA - DMDOHEMA ne contenant qu'une seule molécule de DMDOHEMA (figure 88).

[DMDOHEMA] (mol/L)	0	1	2	3	4
0,5	23	47	25	4	1

Tableau 42 : pourcentages moyens de molécules de DMDOHEMA ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres DMDOHEMA dans un rayon de 8 Å centré sur l'oxygène central de la molécule pour une solution de TODGA 0,2 mol/L – DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane.

La figure 87 montre que la quantité de monomère dans cette solution (violet) est très faible par rapport aux agrégats. La concentration totale d'extractant est relativement élevée (0,7 mol/L), ce qui explique la faible proportion des monomères. La figure 88 montre des structures représentatives des différents agrégats observés dans la solution. Des agrégats composés uniquement de DMDOHEMA existent en solution alors qu'aucun agrégat composé exclusivement de TODGA n'est observé. Ceci peut s'expliquer par la différence de concentration entre les deux molécules extractantes : la concentration de DMDOHEMA étant 2,5 fois plus élevée que celle de TODGA. Les molécules de TODGA participent à des structures mixtes avec les molécules de DMDOHEMA. La taille et le nombre de molécules dans ces agrégats varient, ils sont majoritairement composés de 3 à 6 molécules. Le nombre de molécules de DMDOHEMA dans ces agrégats est également en général plus élevé que le nombre de TODGA avec 1,5 à 2 fois plus de DMDOHEMA que de TODGA.

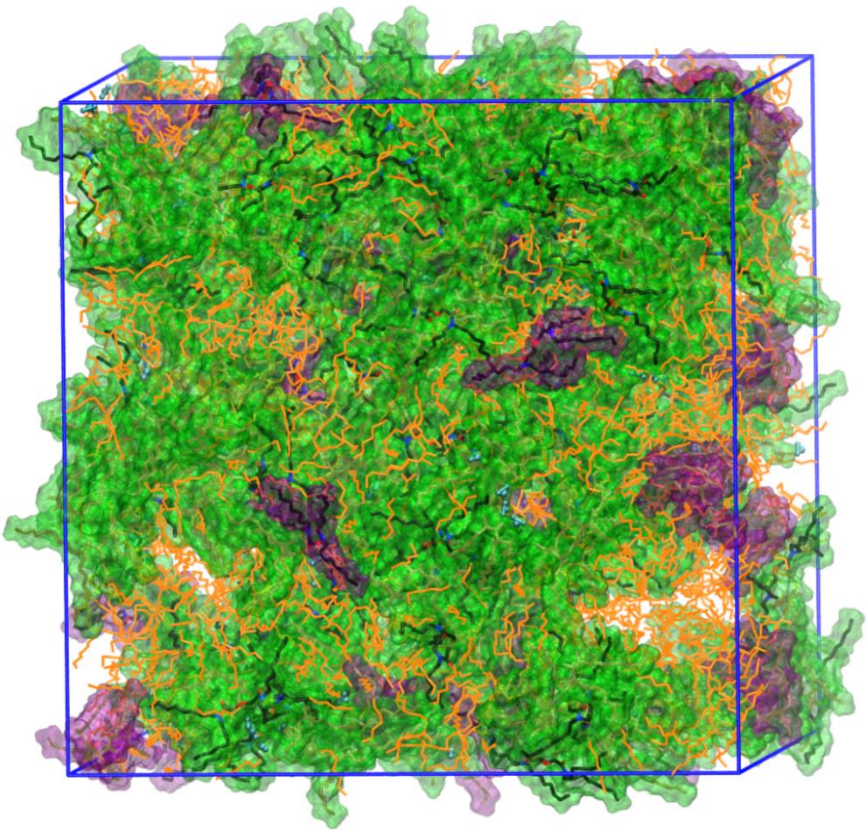


Figure 87 : Prise de vue de la boite de simulation de la solution TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules de DMDOHEMA sont en vert foncé. Les monomères de TODGA ou de DMDOHEMA sont surlignés en violet et les agrégats sont surlignés en vert.

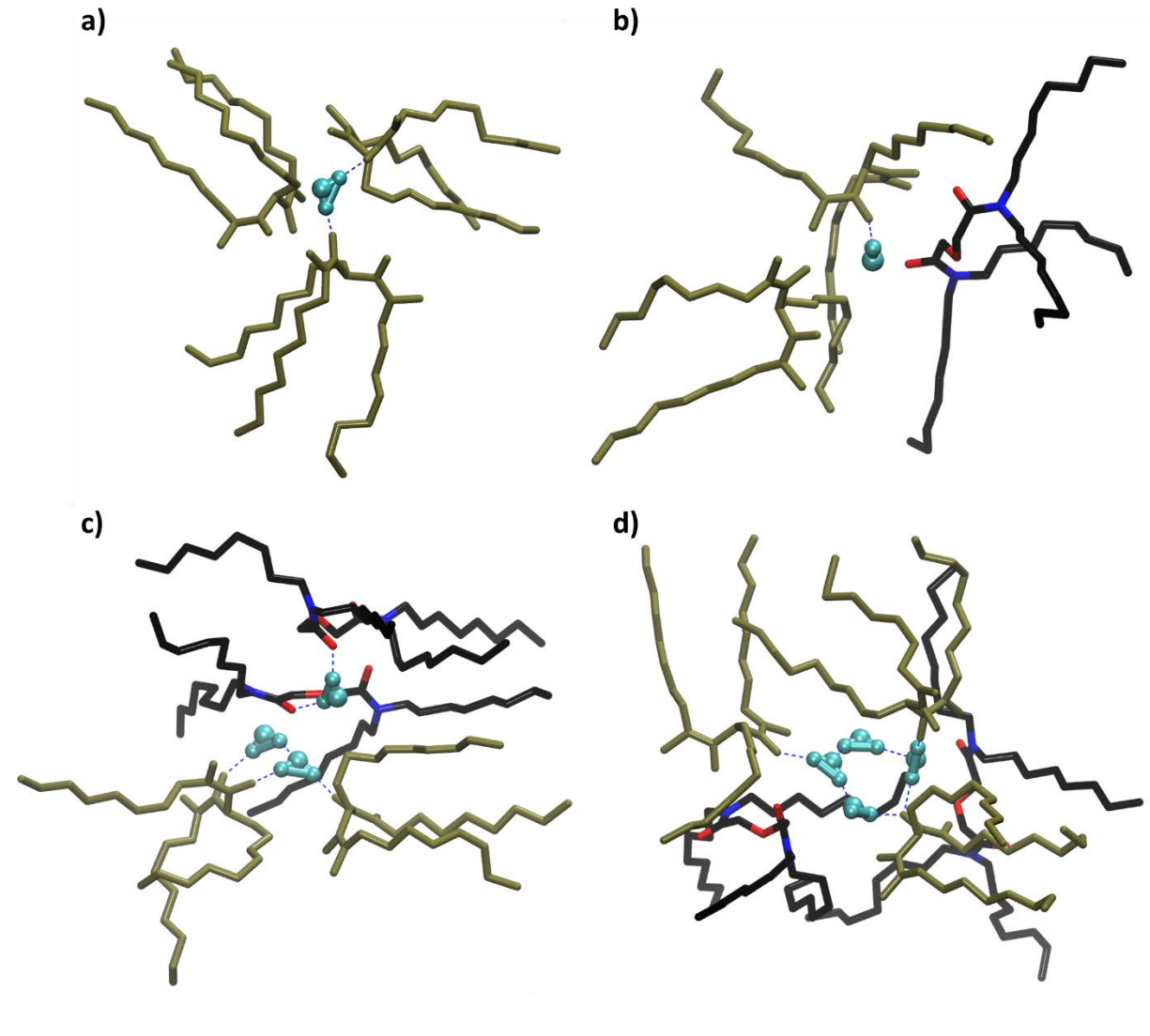


Figure 88 : Structures représentatives observées dans la boite de simulation de la solution TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau. Carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules de DMDOHEMA sont en vert foncé. Les molécules d'eau sont représentées en bleu clair. Les traits bleus pointillés représentent les liaisons hydrogènes. a : trimère de DMDOHEMA avec une molécule d'eau, b : agrégats contenant 1 molécule de TODGA, 1 molécule d'eau et 2 molécules de DMDOHEMA, c : agrégat contenant 2 molécules de TODGA et de DMDOHEMA et 3 molécules d'eau et d : agrégat contenant 2 molécules de TODGA, 3 molécules de DMDOHEMA et 4 molécules d'eau.

I.1.5) Conclusion

Après contact avec de l'eau, les solutions de TODGA 0,2 mol/L ; TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane ont été caractérisées expérimentalement et par simulation de dynamique moléculaire. D'un point de vue macroscopique, la présence d'octanol ou de DMDOHEMA dans une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane conduit à une augmentation de la concentration d'eau extraite sans qu'aucun effet synergique ne soit observé. La caractérisation de ces solutions par spectrométrie de masse à ionisation électrospray a mis en évidence en phase gaz la présence d'adduits pouvant contenir jusqu'à 5 molécules de TODGA et des espèces mixtes contenant les deux molécules

extractantes (DMDOHEMA et TODGA). Même si ces espèces ne sont observées qu'en phase gaz, ceci montre l'aptitude qu'ont ces molécules à s'associer et à former des agrégats en milieu apolaire. Les analyses par DXPA ont également confirmé la présence de systèmes organisés. Les simulations de dynamique moléculaire ont permis d'obtenir une description plus précise des structures en phase organique. Dans le cas de la solution de TODGA 0,2 mol/L, environ un quart des molécules d'extractant est sous forme de monomère. Les autres molécules sont réparties majoritairement dans des dimères et trimères. Une faible proportion de tétramère (7%) et pentamère (1%) est observée. Ces résultats sont relativement cohérents avec les données de S. Nave[92] et Yaita[93] qui ont étudié des solutions de TODGA dans l'heptane ou le dodécane après contact avec de l'eau ou une solution acide faiblement concentrée. Par analyse VPO, Yaita propose un mélange de monomères et de dimères alors que S. Nave montre qu'environ 50% des molécules de TODGA sont sous forme de monomères, le reste étant organisé sous forme de tétramères. Cependant, la polydispersité des agrégats n'avait pas été prise en compte. Lorsque de l'octanol est présent dans la solution, la formation d'agrégats mixtes contenant les deux molécules TODGA et octanol est observée. Les molécules d'octanol prennent la place des molécules de TODGA, ce qui engendre la diminution du nombre de TODGA dans les agrégats. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de B. Abecassis[113] qui a montré que l'ajout de 0,3 mol/L d'octanol à une solution de DMDOEHMA 0,7 mol/L dans le dodécane, ne modifie pas l'organisation de la solution mais entraine une légère augmentation du nombre d'agrégat. L'octanol à le rôle d'un co-surfactant. Dans le cas du mélange TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane, des espèces mixtes sont majoritairement formées. La présence d'une forte concentration de DMDOHEMA mène à la formation d'agrégats contenant uniquement du DMDOHEMA alors qu'il n'y a pas d'agrégats contenant exclusivement du TODGA. Cette observation est cohérente avec les intensités diffusées aux petits et grands angles qui montraient une intensité diffusée légèrement plus grande que pour la solution contenant seulement du TODGA. De plus les agrégats mixtes TODGA - DMDOHEMA contiennent entre 1,5 et 2 fois plus de molécules de DMDOHEMA que de molécules de TODGA. La forte augmentation de l'agrégation induit une plus grande concentration d'eau extraite en solution. La méthode d'analyse des agrégats par comptage qui est employée n'est pas optimale dans le cas des mélanges. L'une des perspectives de ces travaux serait d'améliorer la caractérisation des agrégats dans les simulations par le développement ou l'utilisation d'outils permettant de lister les connexions.

I.2) Extraction de nitrate de néodyme

L'étude de l'extraction de nitrate de néodyme par les solutions de TODGA 0,2 mol/L et les mélanges TODGA 0,2mol/L + octanol 0,32 mol/L et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane a été mené avec pour objectif de déterminer l'impact de l'ajout d'un modificateur de phase ou d'un co-extractant, sur l'organisation de ces solutions d'extraction. Pour chacune de ces solutions, plusieurs concentrations de néodyme ont été extraites afin de voir quel est l'influence de la concentration de néodyme sur la structure des phases organiques notamment à l'approche de la démixtion. Pour la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, la démixtion apparait pour une concentration de néodyme en phase organique d'environ 0,06 mol/L. Les deux concentrations étudiées sont relativement faibles. Pour les solutions

contenant 0,32 mol/L d'octanol ou 0,5 mol/L de DMDOHEMA, il est possible d'extraire des concentrations de néodyme en phase organique beaucoup plus importantes sans formation de 3ème phase. Pour comprendre le rôle de l'octanol et du DMDOHEMA sur l'inhibition de la 3ème phase, des solutions contenant la même concentration de néodyme ont été préparées et caractérisées. Enfin des solutions contenant une plus forte concentration de nitrate de néodyme (≈ 0,09 mol/L) ont été étudiées afin de déterminer si l'augmentation de la concentration de cation dans les mélanges entraine des modifications structurales des solutions. Les conditions expérimentales de réalisation de ces extractions, c'est-à-dire les ratios V_{org}/V_{aq} utilisés et les compositions des solutions aqueuses et organiques initiales sont reportées dans le tableau 43.

	Phase aqueuse initiale	**Phase organique initiale**	**V_{org}/V_{aq}**
TODGA 0,2M Nd 0,019M	$Nd(NO_3)_3$ 0,02M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	TODGA 0,2M dans heptane	1/1
TODGA 0,2M Nd 0,059M	$Nd(NO_3)_3$ 0,05M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M		1/1,28
TODGA 0,2M Octanol 0,32M Nd 0,063M	$Nd(NO_3)_3$ 0,05M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	TODGA 0,2M Octanol 0,32M dans heptane	1/1,28
TODGA 0,2M Octanol 0,32M Nd 0,079M			1/2
TODGA 0,2M DMDOHEMA 0,5M Nd 0,059M	$Nd(NO_3)_3$ 0,05M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	TODGA 0,2M DMDOHEMA 0,5M dans heptane	1/1,28
TODGA 0,2M DMDOHEMA 0,5M Nd 0,093M			1/2

Tableau 43 : Composition des phases aqueuses et organiques et rapports de volumes utilisés lors des expériences d'extraction de nitrate de néodyme par TODGA et ses mélanges

I.2.1) Composition des solutions expérimentales

Les compositions des solutions d'extraction de nitrate de néodyme par le TODGA 0,2 mol/L et les mélanges avec l'octanol (0,32 mol/L) et le DMDOHEMA (0,5 mol/L) sont répertoriées dans le tableau 44.

Expériences					Simulations						
Concentration (mol/L)			$N_{eau\ coex}$	ρ_{exp} (g/cm^3)	ρ_{calc} (g/cm^3)	Nombre de molécules					
ligands	$Nd(NO_3)_3$	H_2O				heptane	T	D	Oct	$Nd(NO_3)_3$	H_2O
TODGA 0,2	0,019	0,08 (0,06)	1	0,720	0,714	2750	93	0	0	9	38
	0,059	0,15 (0,06)	1,5	0,731	0,728	2500	86	0	0	25	64
TODGA 0,2 octanol 0,32	0,063	0,21 (0,08)	2	0,739	0,733	2750	94	0	144	31	41
	0,079	0,21 (0,08)	1,6	0,744	0,738	2750	94	0	144	39	41
TODGA 0,2 DMDOHEMA 0,5	0,059	0,38 (0,25)	2,2	0,798	0,798	2000	99	245	0	29	185
	0,093	0,41 (0,25)	1,7	0,809	0,807	2200	109	270	0	50	220

Tableau 44 : Composition des solutions d'extraction expérimentales et des boites de simulation associées. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations d'eau en phase organique mesurées précédemment, après contact avec de l'eau pure. $N_{eau\ coex}$ correspond au nombre de molécule d'eau extraite par néodyme ($([H_2O]_{Nd} - [H_2O]_{sans\ Nd})/[Nd]$)). T est le TODGA, D est le DMDOHEMA et Oct est l'octanol.

Comme dans le cas de l'extraction de lanthanide par un malonamide, l'extraction de nitrate de néodyme engendre l'augmentation de la quantité d'eau en phase organique. Il y a, selon les solutions, co-extraction de 1 à 2,2 molécules d'eau par néodyme.

La concentration maximale de nitrate de néodyme qu'il a été possible d'extraire par la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, est d'environ 0,059 mol/L. Au-delà, la phase organique se scinde en une phase légère et une phase lourde. Dans le cas du mélange avec l'octanol, il est possible d'extraire jusqu'à environ 0,079 mol/L de nitrate de néodyme. C'est la concentration maximale en néodyme que peut extraire la solution de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans l'heptane et il n'y a pas formation d'une 3ème phase. On a dans ce cas un rapport $[TODGA]_{org}/[Nd]_{org}$ égal à 2,5. La solution TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane peut quant à elle, extraire une quantité de néodyme plus importante. Dans notre cas, nous avons extrait jusqu'à 0,093 mol/L de néodyme mais ce n'est pas la charge maximale de néodyme que peut extraire cette solution. Le DMDOHEMA permet d'extraire des quantités de néodyme plus importantes.

Ces solutions ont été caractérisées par spectroscopie infra-rouge et UV-visible et par spectrométrie ESI-MS afin de déterminer si des modifications apparaissent à l'échelle moléculaire en fonction de la solution d'extraction utilisée.

I.2.2) Caractérisation IR

Les spectres infrarouges des différentes solutions de TODGA avant et après extraction de nitrate de néodyme ont été enregistrés (figure 89). Les bandes de vibration et leurs attributions sont répertoriées dans le tableau 45.

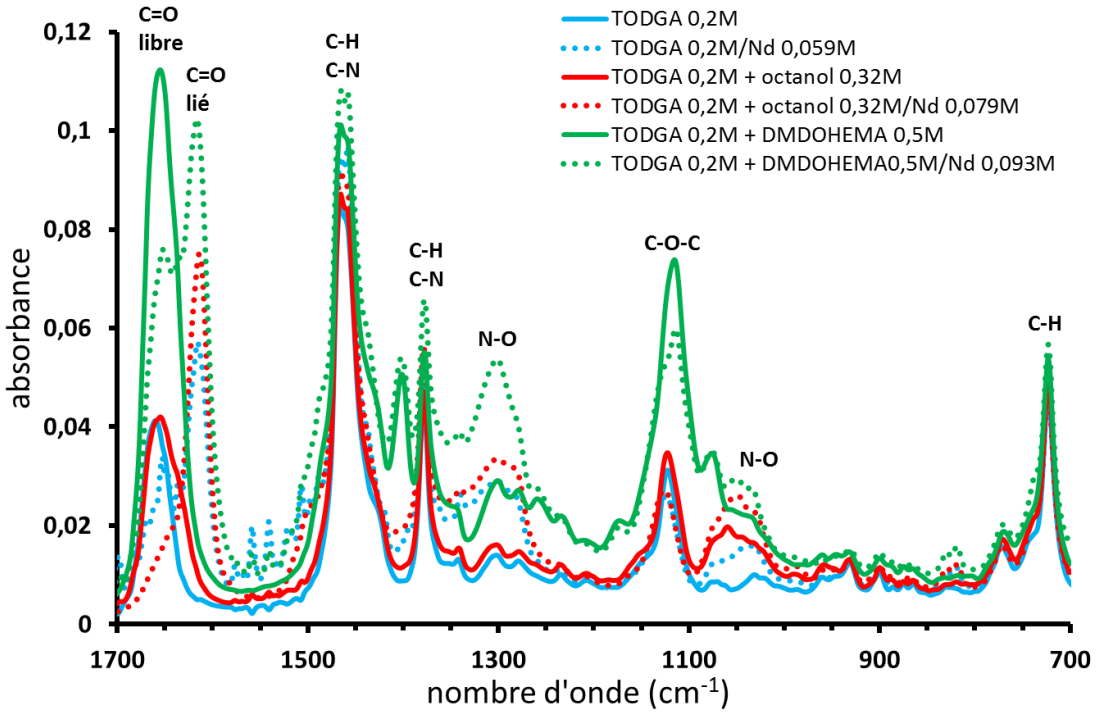


Figure 89 : Spectres infrarouges des solutions de TODGA avant et après extraction de nitrate de néodyme. En bleu : TODGA 0,2 mol/L dans heptane, en rouge : TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans heptane et en vert : TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane. Les traits pleins représentent les solutions avant extraction de néodyme et les traits pointillés, les solutions après extraction de néodyme.

Les solutions de TODGA avant extraction de néodyme présentent une bande de vibration correspondant au groupement carbonyle libre (1652 cm^{-1}). Lorsque l'octanol est présent dans la solution, la bande s'élargit et se décale légèrement vers les plus petits nombres d'onde. Ce phénomène est probablement dû à des interactions entre le groupement carbonyle des molécules de TODGA et les fonctions alcools des molécules d'octanol. D'autre part, lorsque le DMDOHEMA est présent en solution, il n'est pas possible de distinguer les groupements C=O des molécules de TODGA de ceux des molécules de DMDOHEMA.

Après extraction de nitrate de néodyme, on observe une diminution de l'absorbance de la bande C=O libre à 1652 cm^{-1} et l'apparition d'une bande correspondant au groupement carbonyle lié vers les plus petits nombres d'onde (1616 cm^{-1}). Ces écarts sont cohérents avec les études menées par Sasaki[98] et Wang[100]. Pour les trois solutions étudiées, la position de cette bande ne varie pas, on peut en déduire que la force d'interaction entre l'oxygène du carbonyle et le néodyme est la même. Dans le cas de la solution TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L, après extraction de néodyme, la bande de vibration du carbonyle libre à presque disparue, indiquant que cette solution se rapproche de la saturation (très peu de TODGA libre).

La co-extraction de nitrate est confirmée par les bandes de vibration à 1516 (faible), 1296 et 1040 cm^{-1}. Les bandes de vibration de l'octanol sont pour la plupart recouvertes par d'autres bandes dans la gamme de nombre d'onde observée. Seule la bande à 1050 cm^{-1} (vibration C-O) est observable (courbe rouge – trait plein) et est ensuite superposée avec la bande de vibration N-O des nitrates après extraction du cation. Ces résultats indiquent l'extraction des

nitrates avec le néodyme et la participation des fonctions carbonyles dans la complexation. La bande de vibration C-O-C pour les solutions de TODGA et TODGA-octanol avant extraction de néodyme est située à 1126 cm^{-1}. Après extraction du cation, la bande de vibration est très légèrement décalée vers les plus petits nombres d'onde (1122 cm^{-1}). Cette petite diminution indique une faible interaction entre l'oxygène central et le cation et est cohérente avec les études de Sasaki[98]. Dans le cas de la solution TODGA-DMDOHEMA, la bande de vibration C-O-C est situé à 1114 cm^{-1} et sa position ne varie pas après extraction de néodyme. Dans cette solution, l'absorbance de la bande est principalement due au DMDOHEMA dont la fonction éther est située sur la chaine alkyle et n'interagit pas avec le cation.

Fréquence	Attribution
1652	Vibration de valence du C=O libre
1616	Vibration de valence du C=O lié
1516	Vibration de valence symétrique des nitrates (N=O)
1467	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1378	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1296	Vibration de valence antisymétrique des nitrates (N-O)
1114/1126	Elongation C-O-C
1040	Vibration de valence symétrique des nitrates (N-O)
720	Vibration des CH_2

Tableau 45 : Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres IR des solutions de TODGA, TODGA/octanol et TODGA/DMDOHEMA dans l'heptane.

On retrouve les résultats décrits dans la littérature lors de l'extraction de nitrate de lanthanide par le TODGA ou le DMDOHEMA dans un alcane, c'est-à-dire l'apparition de la bande de vibration du C=O lié et des bandes de vibration des nitrates[84, 98, 100].

I.2.3) Caractérisation UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des différentes solutions après extraction de nitrate de néodyme ont été enregistrés (figure 90) afin de déterminer si des différences dans la sphère de coordination du néodyme seraient visibles en fonction de la phase organique. Les spectres ont la même allure quelle que soit la solution considérée. Les spectres obtenus sont similaires à celui obtenu après extraction de Nd par des extractants solvatants tels que les malonamides[129]. La sphère de coordination du néodyme n'est pas affectée par la présence

d'octanol ou de DMDOHEMA : plusieurs possibilités peuvent être envisagées, soit les molécules d'octanol et de DMDOHEMA sont en sphère externe de coordination du néodyme, soit elles prennent la place des molécules de TODGA ou d'eau sans modifier la nature et la force des interactions.

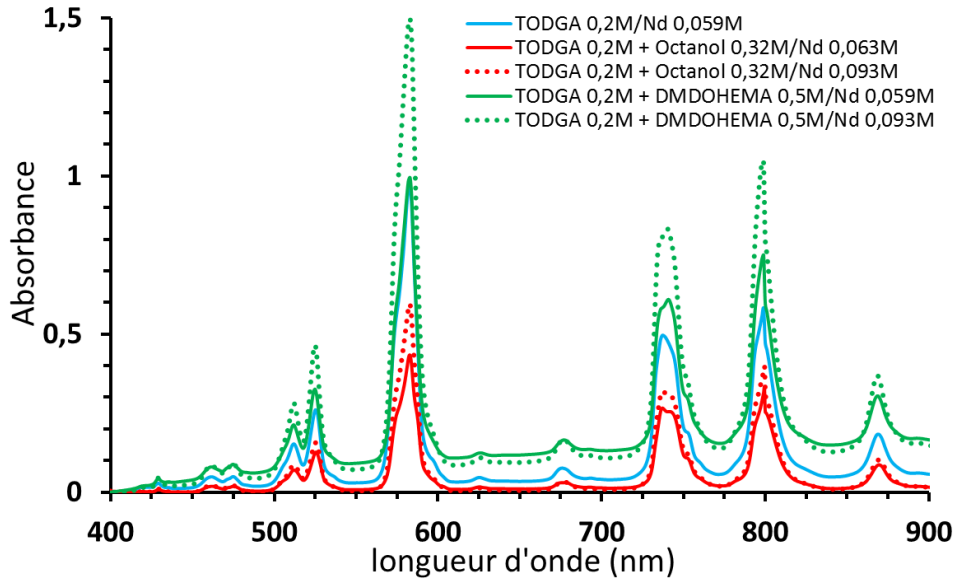


Figure 90 : Spectres d'absorption UV-visible des solutions de TODGA, TODGA/octanol et TODGA/DMDOHEMA dans l'heptane après extraction de nitrate de néodyme. En bleu : TODGA 0,2 mol/L dans heptane, en rouge : TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans heptane et en vert : TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L.

I.2.4) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

Les spectres de masse des différentes solutions de TODGA et des mélanges avec l'octanol ou le DMDOHMA, après extraction de nitrate de néodyme, montrent la présence d'ions avec et sans néodyme (figure 91). Les différents ions observés et leur attribution sont répertoriés dans le tableau 46.

Le spectre de la solution de TODGA 0,2 mol/L après extraction de néodyme, contient les espèces précédemment identifiées après extraction d'eau : les adduits formés entre les molécules de TODGA et des cations alcalins ou alcalino-terreux. De plus, des ions de type T_xNd^{3+} (x = 3 à 5) et $T_xNd(NO_3)^{2+}$ (avec x = 3 ou 4) sont présents. Il n'y a pas d'agrégats polymétalliques détectés.

Dans le cas du mélange TODGA + octanol, on retrouve également des ions présents dans les solutions étudiées après extraction d'eau. Pour rappel, l'octanol n'est pas visible par ESI-MS. Les ions contenant du néodyme sont de type T_xNd^{3+} (x = 3 ou 4) et $T_xNd(NO_3)^{2+}$ (x = 2 à 4). On remarque que dans cette solution, le nombre de TODGA impliqué dans des ions contenant du néodyme diminue. En effet, l'ion contenant 5 molécules de TODGA (T_5Nd^{3+}) est absent et l'intensité des ions contenant 4 molécules de TODGA (T_4Nd^{3+}) diminue au profit de l'augmentation de l'intensité des ions contenant 2 ou 3 molécules de TODGA (T_2Nd^{3+} et

T_3Nd^{3+}). L'ion $T_2Nd(NO_3)_2^+$ est observé alors qu'il n'était pas visible dans la solution sans octanol.

Le spectre du mélange TODGA + DMDOHEMA montre comme précédemment les espèces détectées lors de l'étude de l'extraction d'eau. C'est-à-dire des espèces avec TODGA seul ou DMDOHEMA seul ainsi que des espèces mixtes ($TDNa^+$ et TD_2Ca^{2+}). Des ions contenant du néodyme et du DMDOHEMA ou du TODGA sont présents : D_xNd^{3+} (x = 3 à 7), $D_yNd(NO_3)^{2+}$ (y = 3 à 5), $D_2Nd(NO_3)_2^+$, $T_3Nd(NO_3)^{2+}$ et $T_4Nd(NO_3)^{2+}$. On observe également des ions mixtes contenant les deux ligands avec le néodyme : D_xTNd^{3+} (x = 3 à 6) et $D_3T_2Nd^{3+}$. Tous ces ions contenant du néodyme sont d'assez faible intensité sur le spectre de masse. Ceci est peut-être dû à la présence de nombreux ions différents qui fait que chacun d'eux à une abondance limitée. Les ions contenant uniquement du DMDOHEMA sont plus nombreux et ont un nombre de ligand plus élevé que les ions ne contenant uniquement que des molécules de TODGA. De même dans les ions mixtes, le nombre de molécule de DMDOHEMA est plus élevé que le nombre de molécule de TODGA.

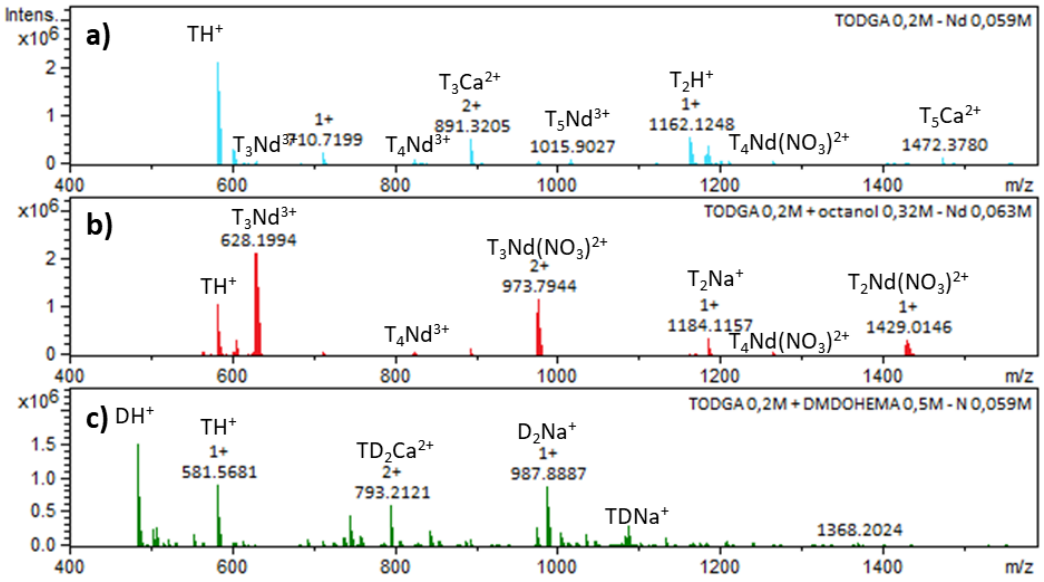


Figure 91 : Spectres ESI-MS des solutions de TODGA 0,2 mol/L (a), TODGA 0,2 mol/ + octanol 0,32 mol/L (b) et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L (c) dans l'heptane après extraction d'environ 0,06 mol/L de nitrate de néodyme. Dilution 10000 dans CH_3CN/Eau 50%/50%, isCID OeV.

m/z			Espèces
TODGA	TODGA Octanol	TODGA DMDOHEMA	
/	/	483,4	DH^+
/	/	502,4	D_2Ca^{2+}
/	/	505,4	DNa^+
/	/	**529,7***	**D_3Nd3^+**
581,6	581,6	581,6	TH^+
600,5	/	/	T_2Ca^{2+}
603,5	603,5	603,5	TNa^+
627,8	**627,8**	**/**	**T_3Nd^{3+}**
/	/	**691,6***	**D_4Nd^{3+}**
/	/	**723,8***	**D_3TNd^{3+}**
/	/	743,7	D_3Ca^{2+}
/	/	792,7	D_2TCa^{2+}
821,3	**821,3**	**/**	**T_4Nd^{3+}**
/	/	**825,6***	**$D_3Nd(NO_3)^{2+}$**
/	/	**851,3***	**D_5Nd^{3+}**
/	/	**885,6***	**D_4TNd^{3+}**
890,8	890,8	890,8	T_3Ca^{2+}
/	/	**917,8***	**$D_3T_2Nd^{3+}$**
/	/	**923,7***	**$DT_2Nd(NO_3)^{2+}$**
972,8	**972,8**	**972,8***	**$T_3Nd(NO_3)^{2+}$**
/	/	987,9	D_2Na^+
/	/	**1012,2***	**D_6Nd^{3+}**
1015,9	**/**	**/**	**T_5Nd^{3+}**
/	/	**1046,9***	**D_5TNd^{3+}**
/	/	**1066,8***	**$D_4Nd(NO_3)^{2+}$**
/	/	1085,4	$DTNa^+$
1162,1	/	/	T_2H^+
/	/	**1173,0***	**D_7Nd^{3+}**
1184,1	1184,1	1184,1	T_2Na^+
/	/	**1207***	**D_6TNd^{3+}**
/	**/**	**1230,7***	**$D_2Nd(NO_3)_2^+$**
1263,1	**1263,1**	**1263,1***	**$T_4Nd(NO_3)^{2+}$**
/	**/**	**1308,1***	**$D_5Nd(NO_3)^{2+}$**
/	**1428,0**	**/**	**$T_2Nd(NO_3)_2^+$**
1471,3	/	/	T_5Ca^{2+}

Tableau 46 : Identification des ions correspondant aux pics observés sur les spectres ESI-MS des solutions de TODGA et mélanges. T = TODGA et D = DMDOHEMA, Les ions contenant du néodyme sont en gras. * très peu intense sur les spectres.

Les spectres de fragmentation des ions T_xNd^{3+} et $T_xNd(NO_3)^{2+}$ montrent la perte successive de molécules de TODGA (figure 92 et figure 93). L'ion T_5Nd^{3+} se fragmente par perte successive d'un ligand jusqu'à T_3Nd^{3+}. Ce dernier se fragmente par rupture d'une chaine octyle d'une molécule de TODGA engagée dans le complexe. Concernant l'ion $T_xNd(NO_3)^{2+}$, on observe également une perte successive d'une molécule de TODGA de $T_4Nd(NO_3)^{2+}$ à $T_2Nd(NO_3)^{2+}$. Les spectres de fragmentation montrent qu'en phase gaz, l'ion néodyme garde 3 ligands dans

sa sphère de coordination, soit 3 TODGA ou 2 TODGA et 1 nitrate. Dans les ions contenant 3 à 5 molécules de TODGA, certaines ne seraient pas liées directement au néodyme mais seraient plutôt liées en seconde sphère par des interactions faibles. Ceci explique la perte facile de ces molécules sur les spectres de fragmentation.

Pour la solution TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,3 mol/L, on retrouve les mêmes schémas de fragmentation que précédemment, les ions T_xNd^{3+} et $T_xNd(NO_3)^{2+}$ ont été fragmentés. L'ion $T_2Nd(NO_3)_2^{+}$ qui n'était pas visible dans la solution précédente, se fragmente par perte d'une molécule de TODGA pour donner l'ion $TNd(NO_3)_2^{+}$. Le néodyme est ici également entouré de 3 ligands au minimum en phase gaz (1 TODGA et 2 nitrates).

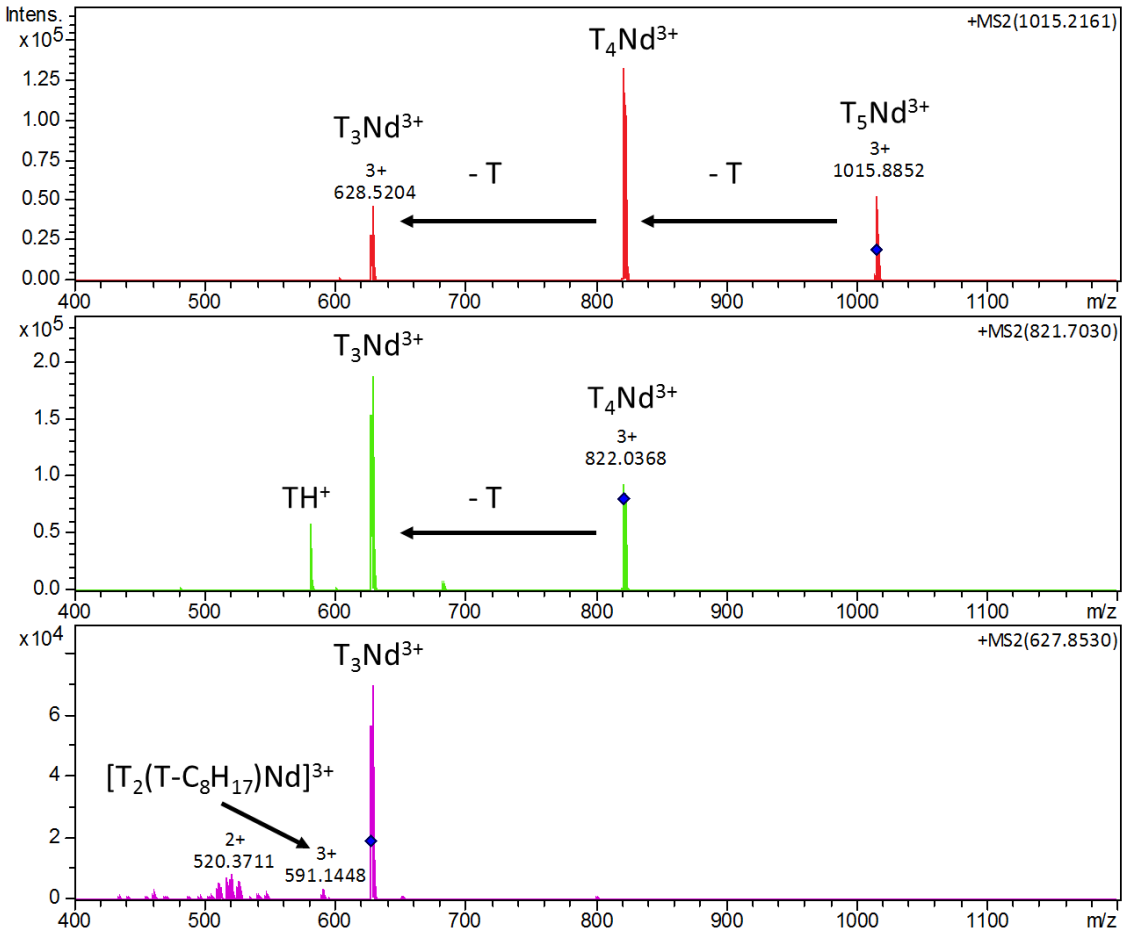


Figure 92 : Spectres de fragmentation (MS^2) des ions du type T_xNd^{3+} pour une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane après extraction d'environ 0,06 mol/L de nitrate de néodyme. Dilution 10000 dans CH_3CN/Eau 50%/50%. Rouge : T_5Nd^{3+}, vert : T_4Nd^{3+}, violet : T_3Nd^{3+}.

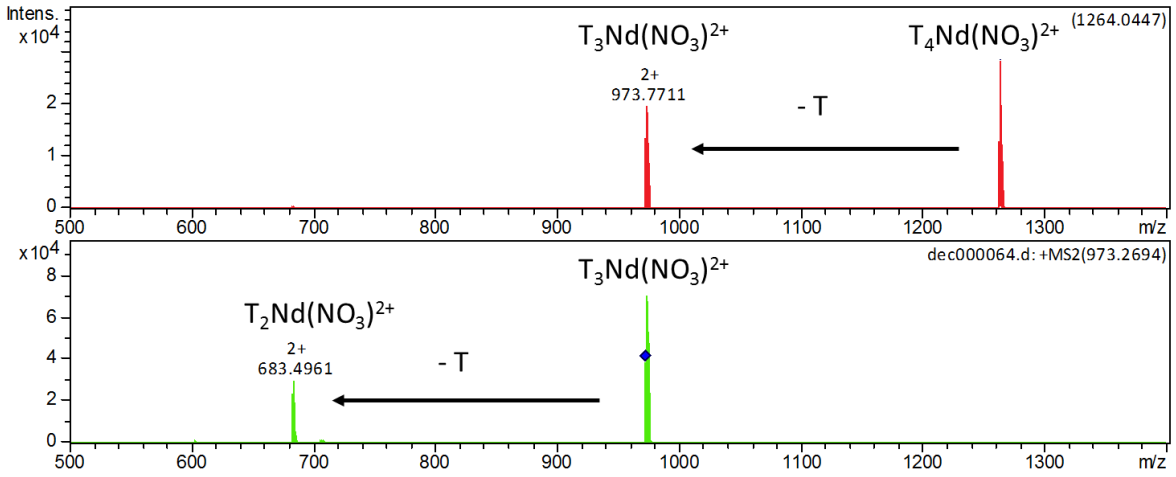


Figure 93 : Spectres de fragmentation (MS^2) des ions du type $T_xNd(NO_3)^{2+}$ pour une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane après extraction d'environ 0,06 mol/L de nitrate de néodyme. Dilution 10000 dans CH_3CN/Eau 50%/50%. Rouge : $T_4Nd(NO_3)^{2+}$, vert : $T_3Nd(NO_3)^{2+}$.

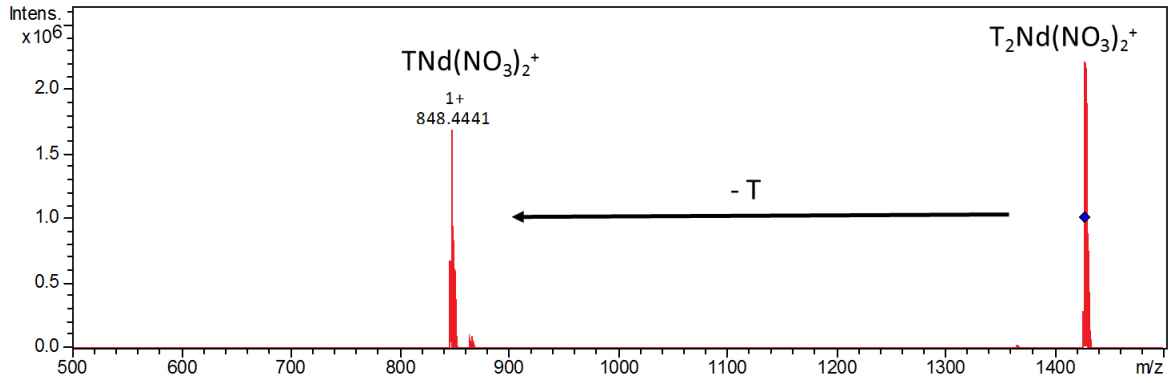


Figure 94 : Spectre de fragmentation (MS^2) de l'ion $T_2Nd(NO_3)_2^+$ pour une solution de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,3 mol/L dans l'heptane après extraction d'environ 0,06 mol/L de nitrate de néodyme. Dilution 10000 dans CH_3CN/Eau 50%/50%.

En résumé, après extraction de nitrate de néodyme, la solution de TODGA 0,2 mol/L contient des ions formés d'un néodyme entouré de 3 à 5 TODGA. Dans le cas du mélange TODGA-octanol, ces ions ne contiennent plus que de 2 à 4 TODGA, les espèces à 4 TODGA étant peu abondantes. La diminution de la stœchiométrie est vraisemblablement provoquée par le remplacement de certaines molécules de TODGA par des molécules d'octanol. Enfin dans le mélange TODGA-DMDOHEMA, le néodyme se situe au sein d'espèces mixtes contenant les deux ligands mais celles-ci sont de très faible intensité. Des espèces dans lesquelles le néodyme est entouré uniquement de TODGA ou de DMDOHEMA sont également visibles.

I.2.5) Caractérisation DXPA

Les intensités diffusées aux petits angles des solutions de TODGA ont été mesurées et sont présentées sur la figure 95.

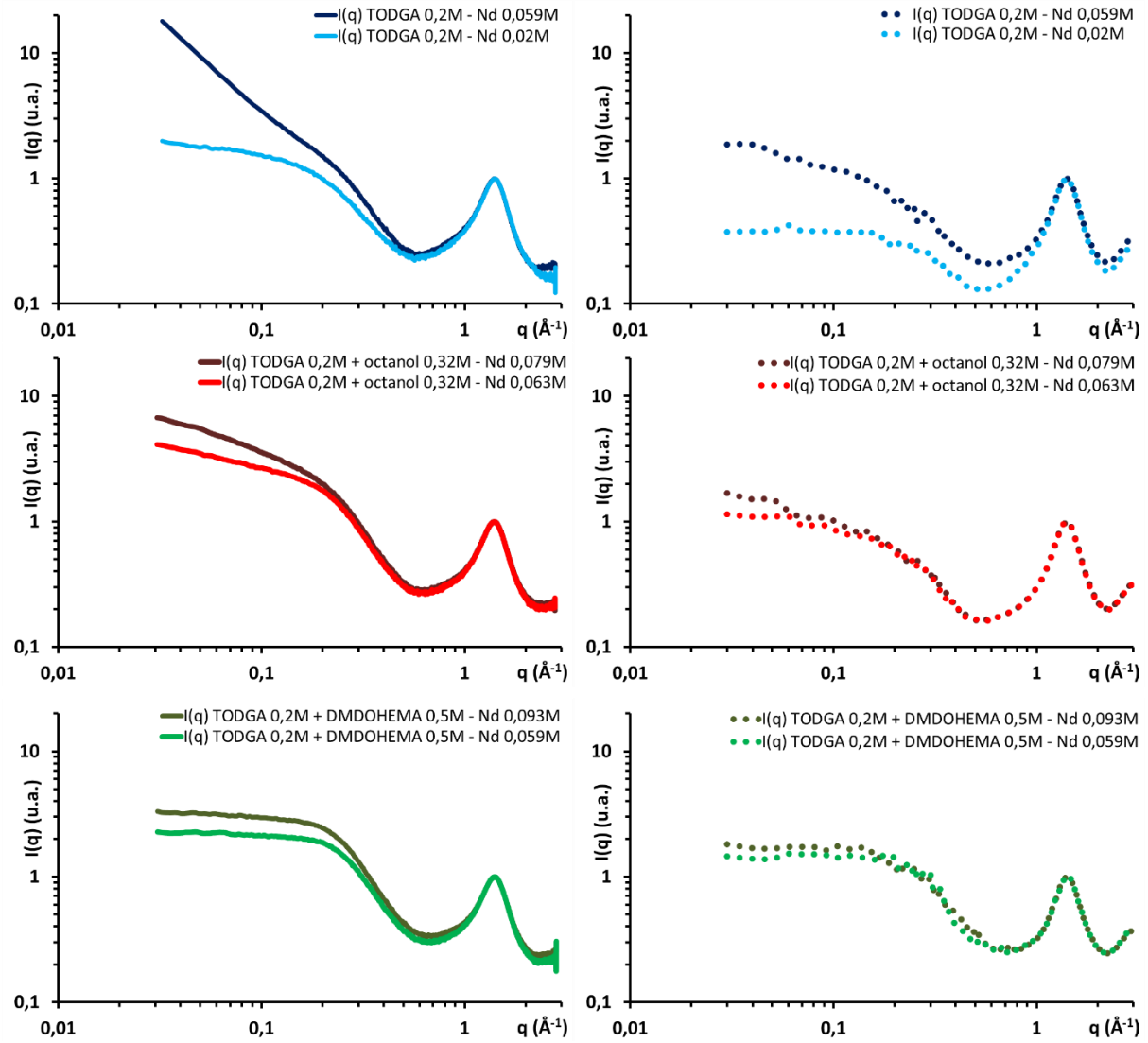


Figure 95 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (gauche) et calculées (droite) des solutions de TODGA 0,2 mol/L (haut, bleu), TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L (milieu, rouge) et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5mol/L (bas, vert) dans l'heptane après extraction de nitrate de néodyme.

Les intensités diffusées aux petits angles mesurées expérimentalement possèdent toutes le pic solvant habituel à 1,42 $Å^{-1}$. Par contre, le profil des intensités dépend de la solution étudiée.

Dans le cas des solutions de TODGA 0,2 mol/L (courbes bleues), contenant une faible concentration de nitrate de néodyme (0,019 mol/L), une légère remontée de l'intensité est observée à partir de 0,4 $Å^{-1}$. A partir de 0,2 $Å^{-1}$, la remontée devient beaucoup moins prononcée et est proche de la formation d'un plateau. Par contre, dans la solution contenant 0,059 mol/L de nitrate de néodyme (proche de la démixtion), une très forte augmentation de l'intensité apparait à partir de 0,4 $Å^{-1}$ et se poursuit sur toute la gamme des petits angles enregistrée. La

forme de la courbe (pour la solution la moins concentrée) suggère la présence en solution de petits objets de forme définie, alors que la très forte augmentation de l'intensité aux petits angles (pour la solution la plus concentrée) suggère la présence de larges espèces en solution, ou d'un réseau, formant une hétérogénéité électronique sur une échelle très large et bien au-delà de celle des agrégats au sein de la solution moins concentrée. Ceci est cohérent avec une solution proche de la formation d'une troisième phase où l'agrégation est très importante.

Concernant le mélange TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans l'heptane, les intensités diffusées des deux solutions de concentration de néodyme différentes (0,06 et 0,08 mol/L), sont similaires, la plus concentrée possédant une intensité aux petits angles légèrement plus élevée. Ces courbes montrent une augmentation de l'intensité diffusée entre 0,4 et 0,2 $Å^{-1}$ puis une remontée beaucoup plus faible aux petits angles. Ces intensités ont des allures similaires à celle correspondant à la solution de TODGA 0,2 mol/L contenant 0,019 mol/L de néodyme, à la différence que leurs intensités sont plus fortes à cause de leur concentration plus élevée en néodyme. Elles suggèrent la formation d'agrégats en solution. La présence d'octanol permettrait donc de diminuer la taille des agrégats ou bien de diminuer les interactions entre eux.

Enfin, dans les mélanges TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane, les intensités diffusées sont également similaires, celle correspondant à la solution la plus concentrée en néodyme étant légèrement plus intense aux petits angles. A la différence des solutions précédentes, les intensités diffusées des solutions contenant du DMDOHEMA montrent la formation d'un plateau aux petits angles. Ce profil suggère la présence en solution de petits objets de taille finie. La présence du DMDOHEMA aurait donc pour effet de diminuer l'agrégation ou d'empêcher la formation d'un réseau en solution avec les molécules de TODGA. On retrouve la présence d'un palier aux petits angles comme dans le cas de l'extraction d'eau par le DMDOHEMA sans TODGA à la différence qu'ici, l'intensité diffusée est plus grande.

I.2.6) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

La comparaison entre les intensités diffusées expérimentales et théoriques montre quelques différences (figure 95).

Concernant les solutions de TODGA 0,2 mol/L, on observe dans le cas de la solution la moins concentré en néodyme (0,019 mol/L) que l'intensité de la courbe calculée est inférieure à celle de la courbe expérimentale. Cependant les deux courbes ont une forme similaire. La solution étant très diluée, la boite de simulation contient peu de néodyme, ce qui peut expliquer la plus basse intensité de la courbe calculée. Dans le cas de la solution concentrée en néodyme (0,059 mol/L), l'allure de la courbe calculée est très différente de la courbe expérimentale. Plusieurs explications sont possibles. La boite de simulation peut ne pas contenir assez de néodyme (taille de boite pas assez grande) pour reproduire les phénomènes qui ont lieu dans cette solution à la limite de la démixtion. Il se peut aussi que les dosages expérimentaux ne soient pas assez précis donc que la proportion d'espèces dans la boite, ne soit pas tout à fait exacte. En effet, les dosages sont plus difficiles à effectuer dans la solution concentrée à cause de la forte viscosité de la solution et de la difficulté à desextraire complétement le nitrate de néodyme (fort pouvoir extractant du TODGA). Néanmoins, l'étude des trajectoires simulées

correspondant à ces solutions permettra d'obtenir des informations sur l'impact de l'augmentation de la concentration de néodyme sur l'organisation. Les conclusions obtenues, seront évidemment considérées avec plus de précautions, n'étant pas entièrement validées par l'expérience.

Dans le cas du mélange TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L, la comparaison des intensités diffusées montre que les courbes calculées reproduisent assez bien les courbes expérimentales. Bien que l'intensité des courbes théoriques soient un peu inférieures aux expérimentales, la forme globale de celles-ci est bien reproduite.

Enfin, les intensités des courbes calculées pour le mélange TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L reproduisent presque parfaitement les intensités mesurées expérimentalement. L'intensité du plateau (aux petits angles) des courbes théoriques est à peine inférieure aux intensités diffusées des courbes expérimentales. Considérant la complexité de ces deux solutions (mélange d'extractant), la similitude entre expériences et calculs est très satisfaisante. Mis à part la simulation de la solution de TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 dans l'heptane, les simulations reproduisent plutôt bien les résultats expérimentaux de diffusion des rayons X aux petits angles. Par conséquent, l'étude des trajectoires simulées permet d'obtenir des informations sur l'organisation de ces solutions. Les fonctions de distributions radiales ont été calculées afin d'obtenir des informations sur l'environnement du néodyme dans les solutions. Cela permet de déterminer les distances caractéristiques entre le néodyme et le TODGA (Nd, O_c), l'eau (Nd, O_{eau}), les nitrates (Nd, N_{nit}), tous les oxygènes (Nd, O_{tot}) et éventuellement, l'octanol (Nd, O_{oct}) et le DMDOHEMA (Nd, C_c). Les résultats des RDF sont répertoriés dans le tableau 47. Les graphiques complets sont disponibles en annexe 9 (figure A.27 à 32).

[ligand] (mol/L)	[Nd] (mol/L)	Pic	(Nd, O_c)*		(Nd, O_{eau})		(Nd, N_{nit})		(Nd, Nd)*		(Nd, O_{oct})		(Nd, C_c)		(U, O_{tot})	
			d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
TODGA 0,2	0,019	1er	2,8	0,04	2,48	1,4	2,89	2,0	5,7	0,5	/	/	/	/	2,48	9,1
		2ème	4,2	1,1	/	/	3,62	1,9	6,0	0,2	/	/	/	/	/	/
		3ème	5,5	0,9	/	/	/	/	6,6	0,5	/	/	/	/	/	/
	0,059	1er	2,8	0,1	2,48	1,5	2,89	1,9	5,7	1,0	/	/	/	/	2,48	8,9
		2ème	4,2	0,7	/	/	3,62	2,4	6,6	0,5	/	/	/	/	/	/
		3ème	5,5	0,6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
TODGA 0,2 Octanol 0,32	0,063	1er	2,8	0,07	2,48	0,7	2,89	1,9	5,7	0,7	2,52	1,1	/	/	2,48	9,1
		2ème	4,2	0,5	/	/	3,62	2,2	6,0	0,3	/	/	/	/	/	/
		3ème	5,0	0,5	/	/	/	/	6,6	0,4	/	/	/	/	/	/
		4ème	6,4	0,6	/	/	/	/	8,3	/	/	/	/	/	/	/
	0,079	1er	4,2	0,5	2,48	0,7	2,89	1,9	5,5	0,2	2,52	1,7	/	/	2,48	9,1
		2ème	5,0	0,2	/	/	3,62	1,9	6,0	0,4	/	/	/	/	/	/
		3ème	5,5	0,3	/	/	/	/	6,6	0,2	/	/	/	/	/	/
		4ème	6,4	0,9	/	/	/	/	7,0	0,1	/	/	/	/	/	/
TODGA 0,2 D 0,5	0,059	1er	4,2	0,2	2,48	1,6	2,89	2,0	5,5	0,1	/	/	4,03	0,6	2,48	9,1
		2ème	5,5	0,1	/	/	3,62	1,3	6,0	0,1	/	/	4,66	0,7	/	/
		3ème	6,4	0,7	/	/	/	/	6,8	0,1	/	/	/	/	/	/
		4ème	/	/	/	/	/	/	8,3	0,3	/	/	/	/	/	/
	0,093	1er	4,2	0,2	2,48	1,5	2,89	1,2	5,7	1,2	/	/	4,03	0,4	2,48	8,8
		2ème	5,5	0,3	/	/	3,62	3,4	6,8	0,1	/	/	4,66	0,4	/	/
		3ème	6,4	0,5	/	/	/	/	/	/	/	/	6,59	0,8	/	/

Tableau 47 : Environnements moyens des atomes de néodyme, calculés à partir des RDF. O_C est l'oxygène central de TODGA, C_C est le carbone central de DMDOHEMA, O_{eau} est l'oxygène de l'eau et O_{oct} est l'oxygène de l'octanol. D est le DMDOHEMA. Le premier atome entre parenthèse est celui sur lequel est centré la RDF, N est le nombre du deuxième atome intégré à partir de la RDF pour la

distance correspondante. * indique que les RDF sont assez bruitées et que la précision sur les distances est plus faible.

- Solutions de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane

L'étude des résultats des fonctions de distribution radiale RDF (Nd, Nd) montre que pour la solution TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,019 mol/L, les atomes de néodyme possèdent plusieurs distances de corrélation assez proches (5,7 ; 6,0, et 6,6 Å). Au total, chaque atome de néodyme a en moyenne 1,2 atome de néodyme autour de lui. Cela signifie qu'une majorité de néodyme se situe dans un complexe ou agrégat polymétallique. Ce résultat est surprenant car considérant la faible concentration de néodyme de la solution, on aurait pu s'attendre, à ce que la majorité des complexes soit monométallique. Le pourcentage de néodyme sans interactions ou avec 1, 2 ou plus de connexions avec d'autres néodymes a été calculé. Pour cela, le nombre de néodyme au sein d'un rayon de 7 Å (fin de la RDF Nd, Nd) autour de chaque néodyme a été déterminé. Les résultats du tableau 48 montrent que 44% seulement des atomes de néodyme participent à des complexes monométalliques, 23% sont connectés à un autre néodyme et 33% à deux autres néodymes. Dans cette solution, 56% des cations métalliques sont impliqués dans des espèces polymétalliques. Ce résultat indique que même dans le cas d'une solution diluée en cation, les atomes de néodyme s'organisent en espèces polymétalliques dans les phases organiques de TODGA dans l'heptane (figure 97 – c et d).

Ce résultat est confirmé par la RDF (Nd, N_{nit}) qui montre que chaque néodyme possède en moyenne 1,9 nitrate pontants/monodentés (pic à 3,62 Å) et 2 nitrates bidentés (pic à 2,89 Å). Le total du nombre moyen de nitrate par néodyme est 3,9. Cette valeur supérieure à 3, indique que des nitrates sont partagés entre les cations et confirme donc qu'il y a des espèces polymétalliques. Des exemples de structures sont présentés sur la figure 97.

La RDF (Nd, O_{eau}) montre que les complexes ou agrégats sont pour la plupart hydratés, en effet chaque néodyme possède en moyenne 1,4 molécules d'eau dans sa sphère de coordination ce qui est cohérent avec les concentrations d'eau mesurées après extraction de néodyme.

La RDF (Nd, O_c) présente une première distance de corrélation à 2,8 Å, correspondant aux interactions entre le néodyme et l'oxygène situé entre les deux fonctions amides. L'intégration pour cette distance est faible (0,04) ce qui indique que cette interaction n'est pas favorisée. Ce résultat est en accord avec l'étude IR qui montrait un très léger décalage de la bande C-O-C après extraction de néodyme. Les deux autres distances, 4,2 et 5,5 Å, correspondent aux interactions entre les néodymes et les oxygènes amides. L'intégration totale indique environ 2 molécules de TODGA par néodyme.

Finalement, le nombre de coordination moyen du néodyme dans cette solution est 9,1 d'après la RDF (Nd, O_{tot}).

Concernant la solution TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L, les résultats des RDF montrent que l'interaction entre les néodymes augmente avec l'augmentation de la concentration de cation. L'intégrale de la RDF (Nd, Nd) indique une moyenne de 1,5 néodymes par néodyme. Ce résultat concorde avec ceux du tableau 48 où l'on peut voir pour cette solution, une diminution importante du pourcentage de néodyme formant des complexes monométalliques (14% vs 44% pour la solution contenant 0,019 mol/L de Nd). On observe également une augmentation du pourcentage de néodyme impliqué dans des structures polymétalliques (86%). En effet, 52% possèdent 1 connexion, 14% possèdent 2 connexions et 16% et 4% possèdent

respectivement 3 et 4 connexions avec d'autres néodymes. L'augmentation de la concentration de néodyme provoque une forte augmentation de l'agrégation dans la solution.

La RDF (Nd, N_{nit}) montre une augmentation du nombre de nitrate pontant/monodenté (2,4) par néodyme, confirmant l'augmentation du nombre ou de la taille des espèces polymétalliques.

La quantité de molécule d'eau liée au néodyme reste similaire (1,5)

La RDF (Nd, O_c) présente également une distance de corrélation à courte distance (2,8 Å), l'intégration correspondante est légèrement plus élevée (0,1). Ensuite, les autres distances de corrélation (interaction Nd-groupement C=O) sont les mêmes que pour la solution précédente (4,2 et 5,5 Å). Toutefois, en conséquence de la forte agrégation dans cette solution, le nombre moyen de TODGA par néodyme diminue (1,4).

Enfin, le nombre de coordination moyen des atomes de néodyme diminue à 8,9. La diminution du nombre de coordination moyen lors de l'augmentation de la proportion d'espèces polymétalliques, avait déjà été observée dans le chapitre 3, lors de l'étude de l'extraction du nitrate d'uranyle par les monoamides. Cela provient de la diminution du nombre de nitrate bidenté au profit des nitrates pontants. Dans ce cas ici, la diminution du nombre de coordination est très faible.

Nous n'observons pas de grandes différences dans l'environnement du néodyme entre les deux solutions étudiées. En effet, l'environnement moyen d'un néodyme déterminé à partir des RDF, est : $[TODGA]_2[NO_3]_{3,9}[H_2O]_{1,4}[Nd]_{1,2}$ pour la solution contenant 0,019 mol/L de nitrate de néodyme et $[TODGA]_{1,4}[NO_3]_{4,3}[H_2O]_{1,5}[Nd]_{1,5}$ pour la solution la plus concentrée. La différence majeure provient du pourcentage de néodyme formant des espèces monométalliques qui est beaucoup plus faible dans la solution concentrée (14% vs 44%). De ce fait, on s'attendrait à obtenir des intensités diffusées calculées assez différentes (ce qui est le cas) mais cela n'explique pas la forte remontée aux petits angles expérimentale (figure 95). La figure 96-b montre que les agrégats polymétalliques sont plutôt regroupés dans une seule région de la boite de simulation. Il est possible que le temps de simulation (≈ 20 ns) ne soit pas encore suffisant et que la taille de la « région » polymétallique puisse encore augmenter si la simulation était prolongée. La présence d'un seul agrégat de grande taille pourrait peut-être permettre de reproduire les I(q) expérimentaux.

Concentration (mol/L)		**Nombre de connexion**				
Ligands	$Nd(NO_3)_3$	0	1	2	3	4
TODGA 0,2	0,019	44	23	33	0	0
	0,059	14	52	14	16	4
TODGA 0,2	0,063	34	18	43	5	0
octanol 0,32	0,079	45	38	14	3	0
TODGA 0,2	0,059	73	24	3	0	0
DMDOHEMA 0,5	0,093	3	75	15	7	0

Tableau 48 : pourcentages moyens de néodyme ayant de 0 à 4 connexions avec d'autres néodymes dans un rayon de 7 Å dans les trajectoires simulées.

L'étude des trajectoires simulées des solutions de TODGA 0,2 mol/L a permis de mettre en évidence qu'au sein de celles-ci, le néodyme forme majoritairement des espèces

polymétalliques (lorsque $[Nd]_{org} \geq 0,019$ mol/L). Ce phénomène est exacerbé par l'augmentation de la concentration de néodyme (0,059 mol/L - valeur proche de la démixtion) qui induit une très forte agrégation avec seulement 14% des atomes de néodyme au sein des complexes monométalliques. Ces observations sont cohérentes avec une solution proche de la démixtion. En effet, celle-ci apparait généralement quand l'agrégation augmente en solution et que les interactions entre agrégats deviennent trop fortes, conduisant à leur démixtion. Ces résultats sont visualisables sur les figure 96 et figure 97. La première montre des prises de vues des boites de simulation dans lesquelles, les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les structures polymétalliques sont surlignées en vert. Cela permet de voir que dans la boite contenant 0,059 mol/L de néodyme, l'agrégation est importante et localisée, en adéquation avec ce qui est attendu dans une solution proche de la démixtion. La deuxième figure présente une sélection de structures représentatives observées dans les boites de simulation. Les complexes monométalliques n'ont pas une structure unique et sont composés de 1 à 3 molécules de TODGA et peuvent contenir ou non de l'eau. Le nombre de coordination du néodyme dans ces complexes varie entre 9 et 10. Les structures polymétalliques sont composées de néodymes liés entre eux par des nitrates pontants. Ils sont solvatés par les molécules de TODGA qui peuvent être directement liées au néodyme ou bien être en seconde sphère et liées par liaison hydrogène à une molécule d'eau. Dans ces structures, le nombre de coordination du néodyme diminue et varie entre 8 et 9. Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature, les molécules de TODGA dans les simulations ne sont pas tridentates, l'oxygène central ne participe pas à la complexation. Ceci s'explique par le fait que les nitrates sont en première sphère de coordination dans les simulations alors qu'ils sont décrits comme étant en seconde sphère lorsque 3 TODGA tridentés entourent le cation[97, 101-105]. Une simulation a été testé avec comme point de départ le néodyme entouré de 3 TODGA et 3 nitrates en seconde sphère. Dans ce cas les ions nitrates se déplaçaient en première sphère du cation et venaient prendre la place des molécules de TODGA. On retrouve le même comportement que dans les autres systèmes d'extraction par solvatation étudiés (monoamide et malonamide) où le cation métallique est directement entouré de ses contre-ions. Les ligands occupent la place restante dans la sphère de coordination ou bien se placent en seconde sphère.

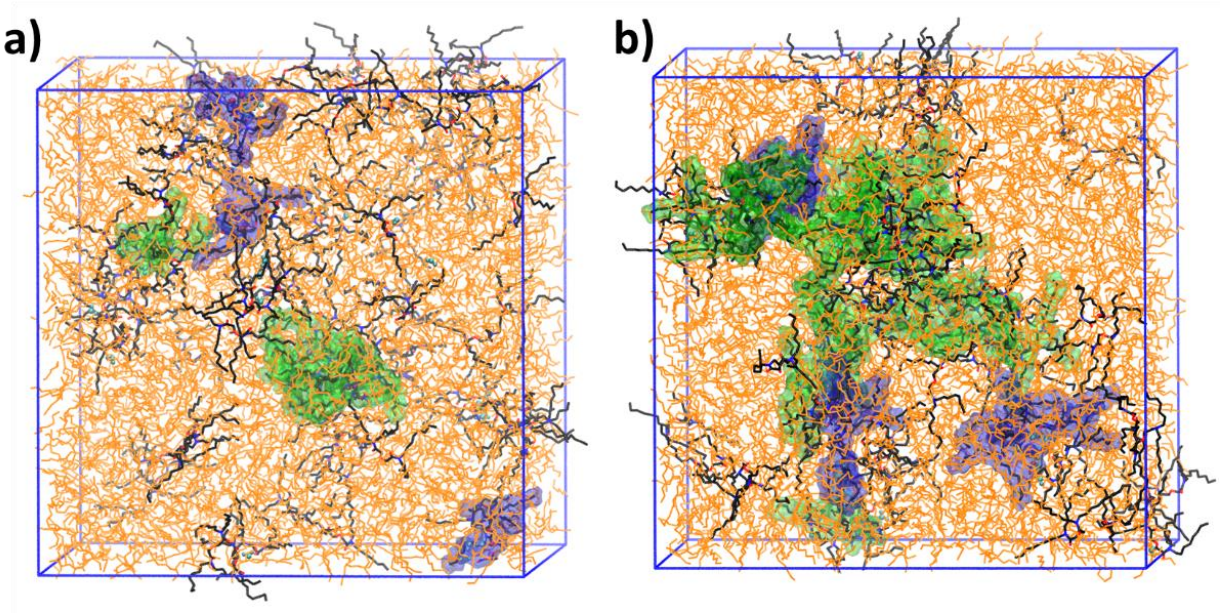
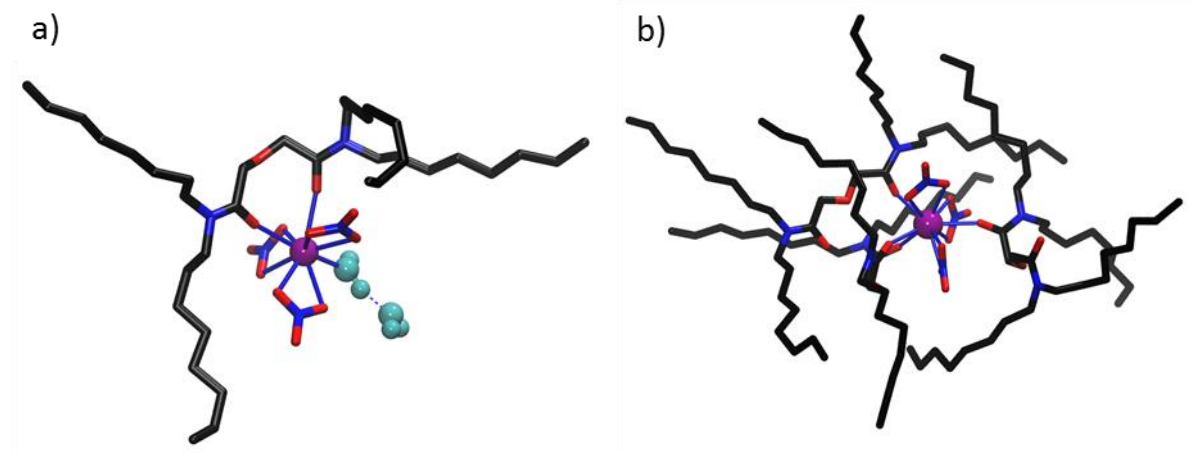


Figure 96 : Prises de vues des boites de simulation de TODGA. a) TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,019 mol/L, b) TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert.



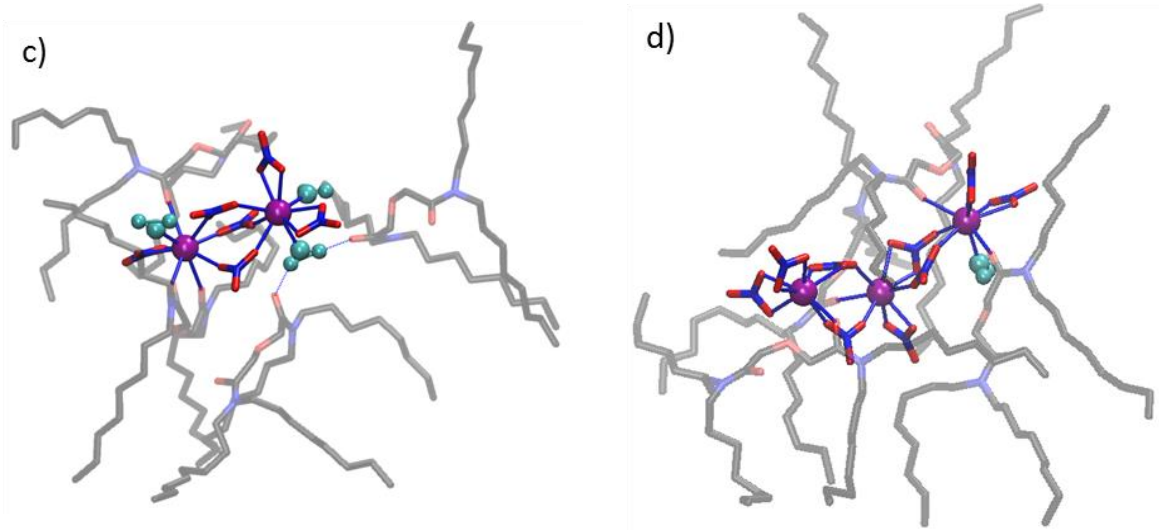


Figure 97 : Structures représentatives observées dans les boites de simulations de TODGA après extraction de nitrate d'uranyle. Néodyme en violet, azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de TODGA ne sont pas représentés. Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits pleins en bleu foncé représentent les interactions entre les oxygènes et les néodymes. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Pour une meilleure lisibilité, les molécules de TODGA dans les structures polymétalliques sont représentées légèrement transparentes.

- Solutions de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L dans l'heptane

Par rapport à une phase organique sans octanol et à concentration de néodyme équivalente, les résultats des RDF de la solution de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,063 mol/L montrent que le nombre N moyen total de néodyme par néodyme reste élevé (1,4). De plus, le calcul du nombre de connexion entre Nd (tableau 48) confirme qu'une majorité de néodyme appartient à des agrégats polymétalliques. Toutefois, la proportion de néodyme dans des objets monométalliques est plus élevée que dans les solutions sans octanol (34%). 18% possèdent une seule connexion avec un autre néodyme, 43% ont deux connexions et seulement 5% ont 3 connexions avec d'autres néodymes (figure 99).

La présence d'espèces polymétalliques est confirmée par la RDF (Nd, N_{nit}) qui indique un nombre moyen de nitrate pontant ou monodenté de 2,2, Le nombre de nitrate bidenté étant toujours de 1,9. Il y a en moyenne plus de 3 nitrates par néodyme donc certain sont partagés entre les cations.

Le nombre de molécule d'eau en première sphère de coordination du néodyme (0,7) diminue par rapport aux solutions sans octanol (qui était de 1,5 pour une concentration équivalente de Nd).

En ce qui concerne la RDF (Nd, O_c), on retrouve le premier pic à 2,8 Å qui correspond aux interactions entre le néodyme et l'oxygène central de la molécule de TODGA. Son intégration est faible avec une valeur N = 0,07 indiquant toujours que cette interaction n'est pas favorisée. Ensuite on retrouve le même pic que dans les solutions sans octanol à 4,2 Å dont l'intégration est de 0,5. Au total, l'intégration jusqu'au troisième pic à 5,0 Å donne un nombre moyen de molécule de TODGA par atome de Nd, N = 1. On observe un 4ème pic à plus longue distance

(6,4 Å) dont la valeur de l'intégration est N = 0,6. Il correspond à des molécules de TODGA situées en deuxième sphère.

La RDF (Nd, O_{oct}) indique la présence d'environ un octanol (1,1) en interaction avec le néodyme. La présence d'octanol dans la sphère de coordination du néodyme peut expliquer la diminution de la quantité d'eau liée au cation. L'octanol remplace l'eau dans la première sphère du néodyme (la figure 99 montre des structures dans lesquelles on peut voir ces interactions).

Enfin le nombre de coordination moyen du néodyme, donné par la RDF (Nd, O_{tot}) est 9,1. L'environnement moyen d'un néodyme calculé à partir des RDF est : $[TODGA]_{1,6}[NO_3]_{4,1}[H_2O]_{0,7}[Oct]_{1,1}[Nd]_{1,4}$. Par rapport à la solution contenant la même concentration de TODGA et néodyme mais sans octanol, on observe principalement une diminution de la quantité d'eau dans l'environnement du cation, remplacée par des molécules d'octanol.

L'augmentation de la concentration de néodyme jusqu'à 0,079 mol/L (proche de la saturation) dans la solution TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,079 mol/L, provoque des changements notables de l'environnement moyen du néodyme. Premièrement, le nombre moyen N d'atome de néodyme par néodyme diminue à 0,9 et le tableau 48 montre une augmentation de la proportion des complexes monométalliques (45% vs 34 pour la plus faible concentration). Ensuite le pourcentage de néodyme possédant 2 ou 3 connexions diminue au profit des néodymes ne possédant qu'une seule connexion (38%). Cette diminution est confirmée par la diminution du nombre de nitrates pontants/monodentés (1,9).

Le nombre de molécule d'eau liée au néodyme ne varie pas (0,7).

La RDF (Nd, O_c) montre la disparition du premier pic à courte distance correspondant aux interactions entre le cation et l'oxygène central du ligand et une diminution du nombre de TODGA par néodyme jusqu'à 5,0 Å (N = 0,7). Cependant, on observe l'apparition d'un pic à 5,5 Å (N = 0,3) et la valeur de l'intégration pour le pic situé à 6,4 Å augmente (N = 0,9) par rapport à la solution moins concentrée en cation. Les molécules de TODGA sont déplacées vers la deuxième sphère des atomes de néodyme. La diminution du nombre de TODGA au voisinage du néodyme est compensée par l'augmentation du nombre moyen d'octanol dans la sphère de coordination du cation qui augmente à 1,7.

Enfin le nombre de coordination moyen du néodyme dans cette solution ne varie pas (9,1). L'environnement moyen d'un néodyme dans ces solutions calculé à partir des RDF est : $[TODGA]_{1,9}[NO_3]_{3,8}[H_2O]_{0,7}[Oct]_{1,7}[Nd]_{0,9.}$ Dans une solution de TODGA 0,2 mol/L contenant environ 0,06 mol/L de nitrate de néodyme, l'octanol vient en remplacement des molécules d'eau dans la sphère de coordination du néodyme. L'agrégation est aussi impactée par l'ajout d'octanol, on observe une diminution des connexions multiples entre cations qui provoque l'augmentation de la proportion d'espèces monométalliques. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration de néodyme dans la phase organique entraine une diminution de l'agrégation contrairement à ce qui aurait pu être attendu. En effet la solution contient essentiellement des atomes de néodyme ayant 0 ou 1 connexions avec d'autres cations (45 et 38%). L'octanol remplace également des molécules de TODGA et non plus seulement des molécules d'eau dans la sphère de coordination du néodyme. L'octanol participe dans la structure des complexes ou agrégats. Sa présence stabilise les agrégats et augmente leur solubilité et ainsi empêche leur coalescence, ce qui prévient la démixtion de la phase organique.

Les figure 98 et figure 99 montre une représentation visuelle de ces résultats. Sur la première image, les boites de simulation sont représentées avec les complexes monométalliques surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques surlignés en vert. Ensuite la deuxième figure contient une sélection de structures représentatives observées dans les boites de simulation. On y voit clairement l'octanol (en rouge) dans la première sphère de coordination du néodyme. On constate également par rapport aux solutions précédentes, que moins de molécules de TODGA et d'eau entourent le néodyme, remplacées par l'octanol. L'octanol n'est donc pas un simple modificateur de phase car il intervient directement dans la coordination des cations. Il améliore la solubilité des espèces formées puisqu'il permet d'augmenter le nombre de chaines aliphatiques dans la sphère de coordination externe du néodyme. Les complexes et agrégats ont alors la forme de petites micelles inverses avec une couronne hydrophobe flexible et bien définie.

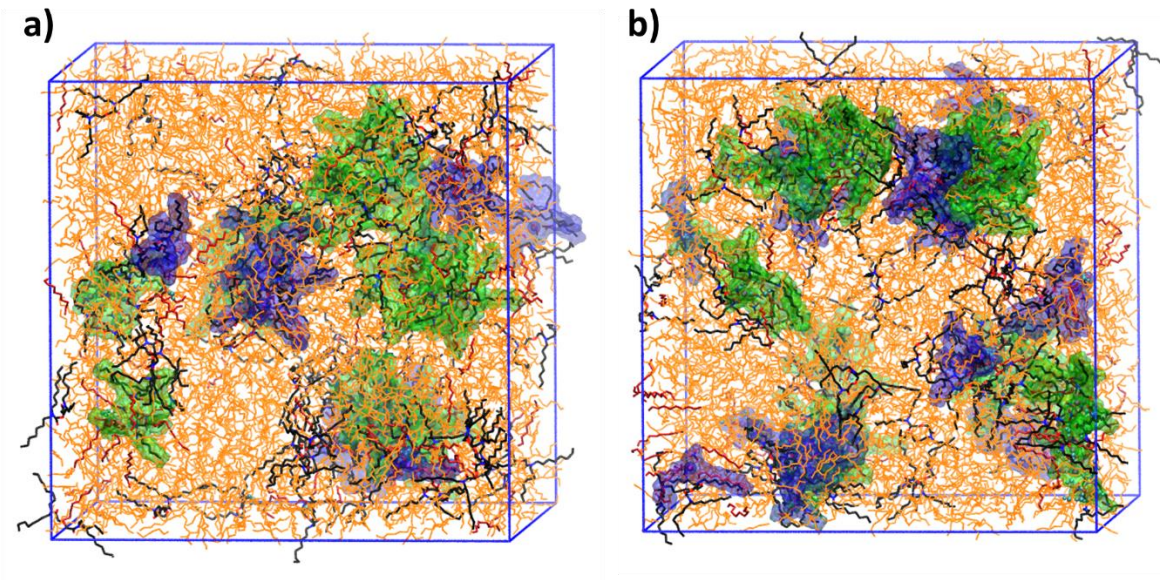
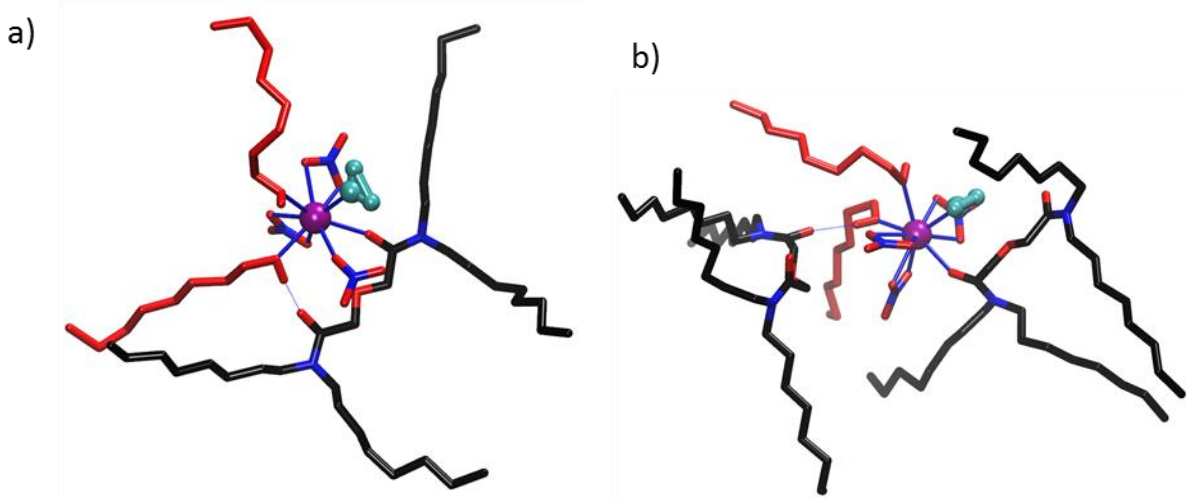


Figure 98 : Prises de vues des boites de simulation du mélange TODGA + octanol. a) TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,063 mol/L, b) TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,079 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules d'octanol sont en rouge. Les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert.



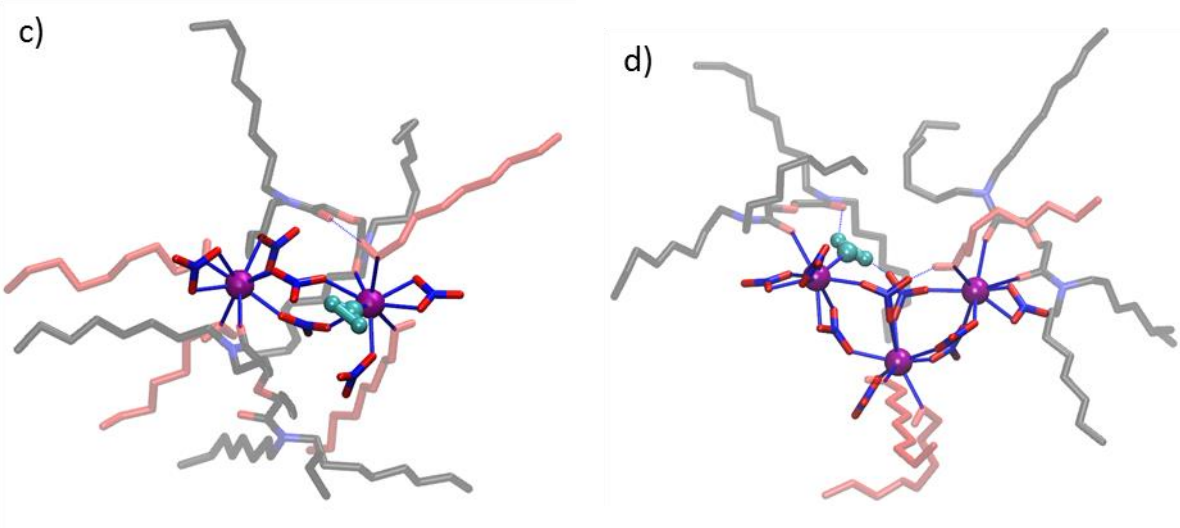


Figure 99 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation de TODGA + octanol après extraction de nitrate de néodyme. Néodyme en violet, azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de TODGA ne sont pas représentés. Les molécules d'octanol sont en rouge et les hydrogènes ne sont pas représentés sauf l'hydrogène de la fonction alcool. Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits pleins en bleu foncé représentent les interactions entre les oxygènes et les néodymes. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Pour une meilleure lisibilité, les molécules de TODGA et d'octanol dans les espèces polymétalliques sont représentés légèrement transparentes.

- Solutions de TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane

Dans la solution TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,059 mol/L, l'étude des RDF montre que le nombre d'atome de néodyme en interaction avec d'autres atomes de néodyme diminue fortement par rapport à la même solution sans DMDOHEMA. Le nombre moyen N total déterminé par la RDF (Nd, Nd) est de 0,6 (par rapport à 1,5 précédemment). On observe dans le tableau 48 une diminution drastique du pourcentage de néodymes impliqués dans des agrégats polymétalliques (27% dont 24% ayant seulement une connexion avec d'autres cations). La proportion de complexes monométalliques augmente fortement à 73% (vs 14% pour une solution de TODGA dans l'heptane).

Ces résultats sont étayés par la RDF (Nd, N_{nit}) qui montre un faible nombre de nitrates pontants (1,3) tandis qu'il y a en moyenne 2 nitrates bidentés par néodyme. Chaque cation est lié en moyenne à 3,3 nitrates. Cette valeur est proche de 3 et confirme qu'il y a une majorité de complexes monométalliques constitués d'un Nd^{3+} et de trois anions nitrates.

La présence d'eau dans la sphère de coordination du cation est importante avec 1,6 molécules d'eau par atome de néodyme.

Par contre, la quantité de TODGA en interaction avec le néodyme en première sphère est réduite. Pour les deux premiers pics à 4,2 et 5,5 Å sur la RDF (Nd, O_c), l'intégration donne un nombre moyen respectif de TODGA de 0,2 et 0,1. Cependant, pour une distance plus grande de 6,4 Å, le nombre de TODGA calculé par l'intégration de ce pic est plus élevé (0,7). Les molécules de TODGA sont donc plutôt situées en deuxième sphère (figure 101).

Les molécules de DMDOHEMA prennent la place des molécules de TODGA en première sphère avec en moyenne 1,3 malonamides par néodyme (RDF Nd, C_c). La concentration de DMDOHEMA étant 2,5 fois plus grande dans la solution que celle du TODGA, cela peut expliquer qu'il soit plus présent que le TODGA dans l'environnement du néodyme.

Enfin le nombre de coordination moyen du néodyme est 9,1. L'environnement moyen d'un néodyme calculé à partir des RDF est : $[TODGA]_1[DMDOHEMA]_{1,3}[NO_3]_{3,3}[H_2O]_{1,6}[Nd]_{0,6}$.

L'augmentation de la concentration de néodyme jusqu'à 0,093 mol/L provoque des changements dans l'organisation de la solution. La RDF (Nd, Nd) montre une augmentation du nombre moyen d'atome de néodyme par atome de néodyme qui atteint 1,2. Les résultats du tableau 48 confirment une augmentation des interactions entre néodymes avec une diminution extrêmement marquée du pourcentage de néodyme dans des complexes monométalliques (3% pour $[Nd]_{org}$ = 0,09 mol/L). A l'inverse, le pourcentage de néodyme connecté à un autre néodyme augmente fortement (75%). Il y a donc dans la solution une augmentation de l'agrégation mais les agrégats restent petits car les néodymes sont liés majoritairement à un seul autre cation : il s'agit de dimères. On peut visualiser ces espèces sur la (figure 101 – b etc).

Cette tendance est validée par la RDF (Nd, N_{nit}) qui montre la diminution du nombre de nitrate bidenté (1,2) au profit des nitrates pontants/monodentés (3,4).

Le nombre de molécule d'eau liée au néodyme reste similaire à celui de la solution précédente avec en moyenne 1,5 molécule d'eau par néodyme. Ce nombre est également similaire à celui trouvé dans la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane. La présence de DMDOHEMA n'affecte pas cette valeur.

La RDF (Nd, O_c) montre un nombre total de molécule de TODGA proche des néodymes de 1. Cette valeur est la même que dans la solution précédente mais les molécules de TODGA sont ici réparties différemment. Il y en a un peu plus en interaction direct (0,5 vs 0,3) et donc un peu moins en seconde sphère (0,5 vs 0,7).

Concernant les molécules de DMDOHEMA, leur présence en première sphère diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration de néodyme et leur présence à plus longue distance augmente. En effet, l'intégration de la RDF (Nd, C_c) dénombre un nombre total de DMDOHEMA de 0,8 pour les deux premières distances (par rapport à 1,3 dans la solution précédente). Enfin à plus longue distance (6,59 Å) l'intégrale indique également un nombre

moyen de 0,8 malonamide. Cette distance n'était pas présente sur la RDF de la solution précédente.

L'environnement d'un néodyme déterminé à partir des RDF pour cette solution est : $[TODGA]_1[DMDOHEMA]_{1,6}[NO_3]_{4,6}[H_2O]_{1,5}[Nd]_{1,2}$. L'augmentation de la concentration de néodyme pour le mélange TODGA+DMDOHEMA dans l'heptane ne modifie presque pas le nombre moyen de molécules de TODGA, de DMDOHEMA et d'eau dans l'environnement d'un néodyme. Par contre le nombre moyen de néodyme par néodyme augmente (1,2 vs 0,6 dans la solution moins concentrée). L'augmentation de la concentration de néodyme entraine une augmentation de l'agrégation avec la formation de plus d'espèces polymétalliques. Toutefois ces valeurs restent inférieures à celles obtenues pour la solution de TODGA 0,2 mol/L et contenant moins de néodyme (0,059 mol/L).

Dans le cas du mélange TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L contenant 0,06 mol/L de néodyme, la présence de DMDOHEMA provoque une forte diminution de l'agrégation. Par rapport à la même solution sans malonamide, environ ¾ des cations forment des complexes monométalliques. Les molécules de DMDOHEMA remplacent également une partie des molécules de TODGA dans la sphère de coordination du néodyme. La présence de 0,5 mol/L de DMDOHEMA permet également d'extraire des quantités de nitrate de néodyme beaucoup plus importantes. L'augmentation de la concentration de nitrate de néodyme conduit à une augmentation de l'agrégation mais les structures restent de taille limitée. Le DMDOHEMA joue vraiment un rôle de co-extractant car il participe à la solvatation des cations dans la phase organique. De plus, sa présence diminue fortement la taille des agrégats par rapport à une solution ne contenant que des molécules de TODGA. Cette diminution de la taille des objets, diminue la taille des cœurs polaires des agrégats et par conséquence diminue la force des interactions attractives entre eux, inhibant la coalescence des agrégats et ainsi la démixtion de la solution. Le DMDOHEMA qui est l'extractant majoritaire, impose l'organisation de la solution avec la formation essentiellement d'espèces mono ou bimétalliques. Ces résultats avaient déjà été observés dans la littérature[84] lors de l'extraction de Ln(III) par le DMDOHEMA seul dans un alcane. La figure 100 montre des prises de vues des boites de simulation. Les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert. On observe que ceux-ci, minoritaire dans la boite la moins concentrée, deviennent majoritaire dans la boite contenant 0,093 mol/L de néodyme. La figure 101 contient une sélection de structures représentatives observées dans les simulations. On observe que les complexes ou agrégats sont mixtes, c'est-à-dire qu'ils sont composés de TODGA et de DMDOHEMA. Les ligands sont liés directement au cation ou bien en seconde sphère, liés à une molécule d'eau.

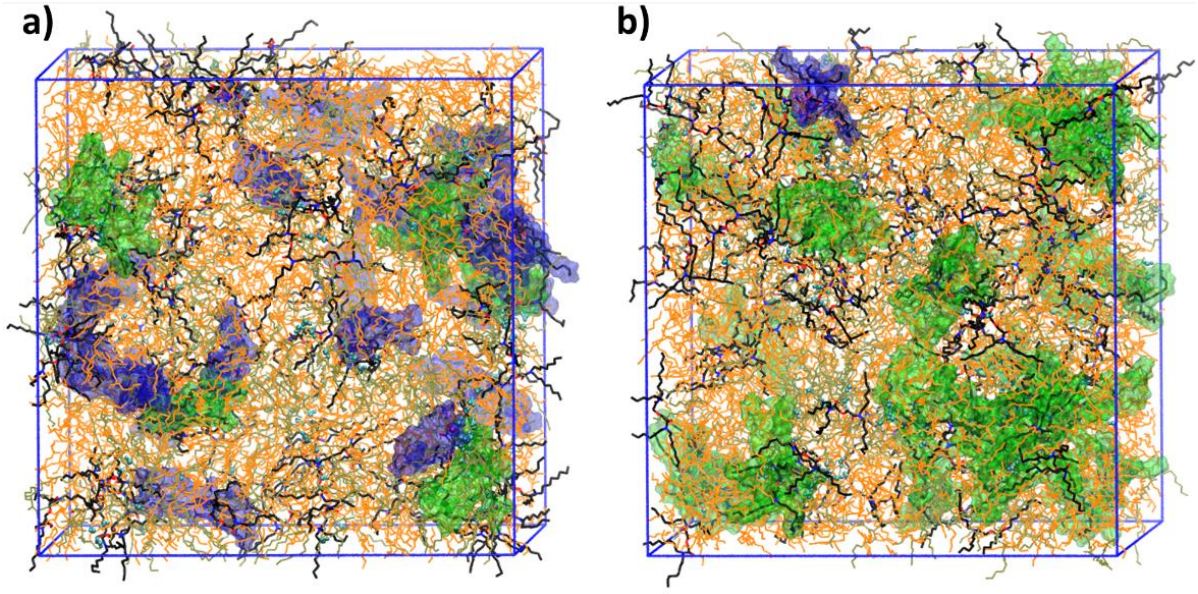


Figure 100 : Prises de vues des boites de simulation du mélange TODGA + DMDOHEMA. a) TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,059 mol/L, b) TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,093 mol/L. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les molécules de DMDOHEMA sont représentées en vert. Les complexes monométalliques sont surlignés en bleu et les agrégats polymétalliques sont surlignés en vert.

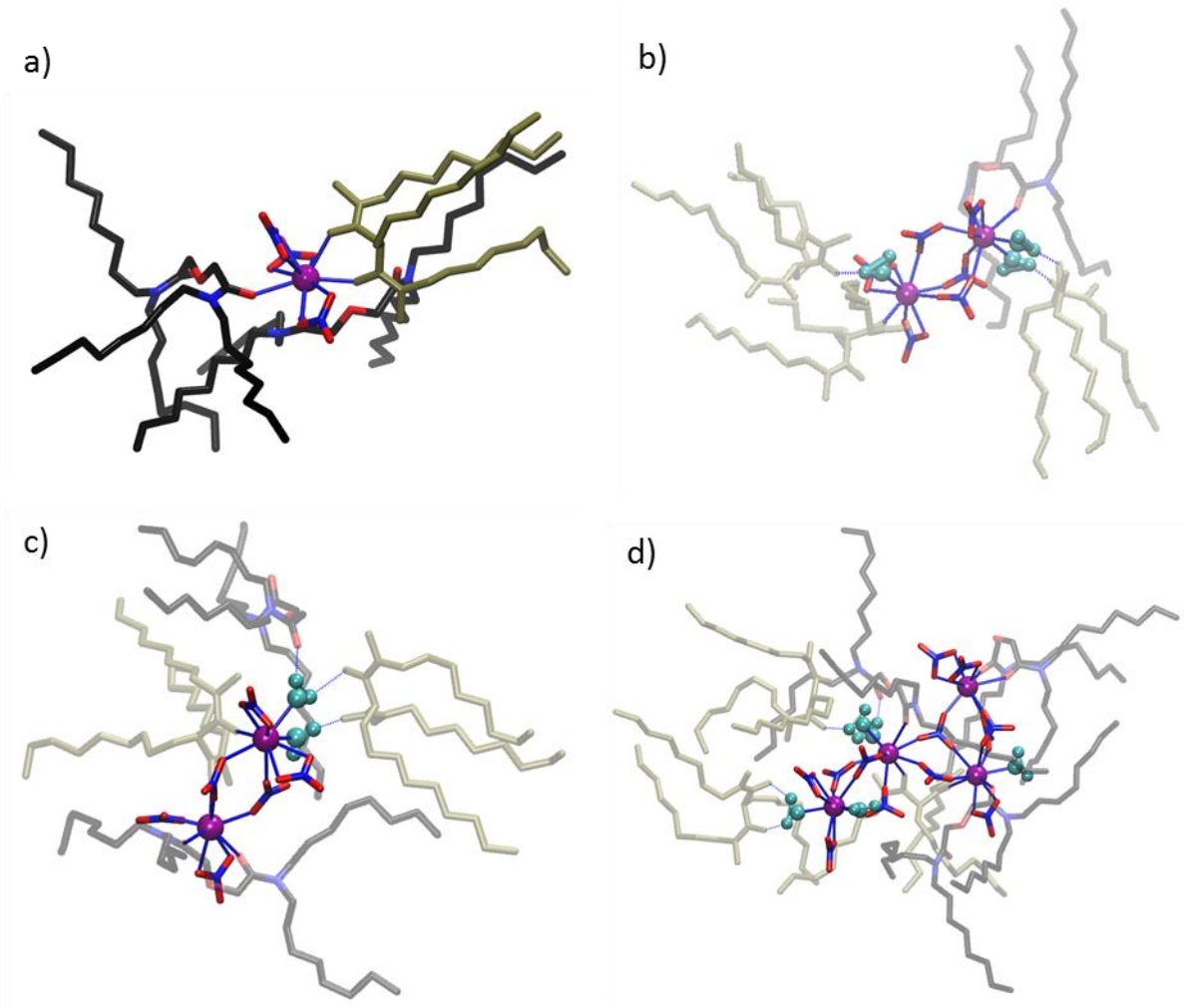


Figure 101 : Structures représentatives observées dans les boites de simulation du mélange TODGA + DMDOHEMA après extraction de nitrate de néodyme. Néodyme en violet, azote en bleu, oxygène en rouge et carbone en noir. Les hydrogènes de TODGA et DMDOHEMA ne sont pas représentés, Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les molécules de DMDOHEMA sont en vert. Les traits pleins en bleu foncé représentent les interactions entre les oxygènes et les uraniums. Les traits pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Pour une meilleure lisibilité, les molécules de TODGA et de DMDOHEMA des espèces polymétalliques sont représentées légèrement transparentes.

I.2.7) Conclusion

Les résultats obtenus pour l'étude l'extraction de nitrate de néodyme par le TODGA et les mélange TODGA + octanol et TODGA + DMDOHEMA ont permis de mettre en évidence le rôle de l'octanol et du DMDOHEMA dans l'organisation de ces solutions.

D'un point de vue macroscopique, l'extraction de Nd par une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane s'accompagne de la co-extraction d'une à deux molécules d'eau ce qui est cohérent avec les études précédentes. Les analyses expérimentales par ESI-MS montrent que le néodyme est entouré de plusieurs molécules de TODGA, certaines étant en seconde sphère de coordination, et de nitrates. Les simulations de dynamique moléculaire corroborent ces résultats et montrent que des espèces polymétalliques sont présentes en phase organique (même pour des concentrations de Nd relativement faibles : 0,02 mol/L, soit 1 rapport [TODGA]/[Nd] = 10).

Une augmentation de la concentration de cation conduit à une augmentation de la taille des agrégats et des interactions entre eux pouvant conduire à la démixtion.

Pour une phase organique constituée de 0,2 mol/L de TODGA, la présence de 0,32 mol/L d'octanol ou de 0,5 mol/L de DMDOHEMA a été étudiée. Les études ESI-MS ont montré qu'en présence d'octanol ou de DMDOHEMA, le nombre de molécule de TODGA autour du cation était plus faible que lorsque ces composés ne sont pas présents. L'analogie des spectres UV-visible entre les différentes solutions indique que la sphère de coordination du néodyme n'est pas modifiée par la présence d'octanol ou de DMDOHEMA. Les simulations montrent que les molécules d'octanol se placent dans la sphère de coordination du Nd en remplacement de molécules d'eau et de TODGA. L'octanol a le rôle d'un co-surfactant, il participe à la structure de l'agrégat, est directement lié au cation et améliore la solubilité des complexes.

Bien que le DMDOHEMA soit en plus forte concentration que le TODGA, dans ces conditions, il extrait beaucoup moins le néodyme que le TODGA (D_{Nd} pour une solution de DMDOHEMA 0,7 mol/L est environ 100 fois plus faible[75] que celui d'une solution de TODGA 0,1 mol/L à très faible acidité[17, 90]). Les simulations montrent que la présence de DMDOHEMA réduit considérablement la taille des agrégats, la plupart des atomes de néodyme formant des complexes monométalliques ou des espèces bimétalliques. Le DMDOHEMA structure la solution. Cette diminution de la taille entraine une diminution des interactions inter-agrégats et donc, de même, inhibe leur coalescence. Ceci se traduit par la possibilité d'extraire de plus forte concentration de nitrate de néodyme en phase organique sans apparition de 3ème phase. Par contre, l'ajout de DMDOHEMA pourrait changer la sélectivité de la solution car il présente des coefficients de distribution plus élevés avec les lanthanides légers au contraire du TODGA qui a une meilleure affinité avec les lanthanides lourds[75, 80, 87, 99, 104, 108].

II) Caractérisation des phases organiques issues d'un système triphasique

Dans la partie précédente l'organisation d'une solution de TODGA après extraction de nitrate de néodyme a été étudié ; notamment le rôle de l'octanol ou du DMDOHEMA ont été décrit. Cette étude a permis de déterminer de quelle façon la présence d'un modificateur de phase ou d'un co-extractant impacte l'organisation de la solution et permet d'éviter la formation de la troisième phase.

Cette deuxième partie a pour objectif d'étudier plus précisément une solution de TODGA après démixtion afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la séparation des phases. Les conditions expérimentales d'obtention de la 3ème phase sont décrites dans le tableau 49.

Solution	Phase aqueuse initiale	Phase organique initiale	V_{org}/V_{aq}
3ème phase TODGA	$Nd(NO_3)_3$ 0,1M $LiNO_3$ 3M HNO_3 10^{-2}M	TODGA 0,2M dans heptane	1,2/1

Tableau 49 : Conditions expérimentales de la formation de la 3ème phase de TODGA

II.1) Composition des solutions expérimentales

Dans cette partie, nous avons volontairement extrait une forte concentration de néodyme pour provoquer la démixtion du système. La solution de départ est une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane. Avec cette solution, la troisième phase se forme facilement dès que la concentration de néodyme en phase organique est supérieure à 0,06 mol/L. Les compositions des solutions expérimentales et des boites de simulation associées sont regroupées dans le Tableau 50.

Expériences					**Simulations**				
	Concentration (mol/L)			ρ_{exp}	ρ_{calc}	Nombre de molécules			
Phase	TODGA	Nd	H_2O	(g/cm^3)	(g/cm^3)	heptane	TODGA	Nd	H_2O
Légère	0,04	0,006	0,01	0,692	0,732	4000	22	3	8
Lourde	0,74	0,21	0,60	0,841	0,857	1900	446	128	361

Tableau 50 : Composition des solutions expérimentales et des boites de simulation associées.

Après démixtion, la phase légère ne contient quasiment pas de ligand, de nitrate de néodyme ni d'eau. De plus, la masse volumique de cette solution est très proche de la masse volumique de l'heptane pur qui est 0,684 g/cm^3, confirmant que cette solution est composée essentiellement d'heptane. Par ailleurs, la phase lourde de TODGA contient une concentration élevée de ligand par rapport à la solution de départ (0,74 mol/L). Cependant, cette concentration est assez éloignée de la concentration du TODGA pur, qui est de 1,56 mol/L. Ensuite la phase lourde de TODGA est très hydratée car elle contient 3 fois plus d'eau (0,60 mol/L) que de nitrate de néodyme.

II.2) Caractérisation IR

La figure 102 présente les spectres infrarouges des phases légère et lourde obtenues après démixtion. Les spectres sont comparés à ceux obtenus précédemment pour les solutions de TODGA 0,2 mol/L avant et après extraction de nitrate de néodyme. Les bandes observées et leurs attributions sont répertoriées dans le tableau 51. On remarque d'abord que dans les solutions obtenues après démixtion, la bande de vibration du groupement C=O libre (1652 cm^{-1}) est peu intense alors que la bande de vibration du groupement C=O lié est très intense (1616 cm^{-1}). Cela signifie que dans ces deux solutions, une grande majorité des fonctions carbonyles des molécules de TODGA participe à la complexation. La phase légère, très diluée, contient très peu de néodyme mais aussi très peu de TODGA. Concernant la bande de vibration C-O-C, elle se situe à 1126 cm^{-1} avant extraction de nitrate de néodyme. Dans les solutions contenant du néodyme elle est très légèrement décalée vers les plus petits nombres d'onde (1122 cm^{-1}) comme observé précédemment. L'allure des différents spectres obtenus après extraction de nitrate de néodyme est similaire. Néanmoins, l'absorbance de la phase lourde est beaucoup plus grande du fait de la forte concentration de TODGA et de solutés dans la solution.

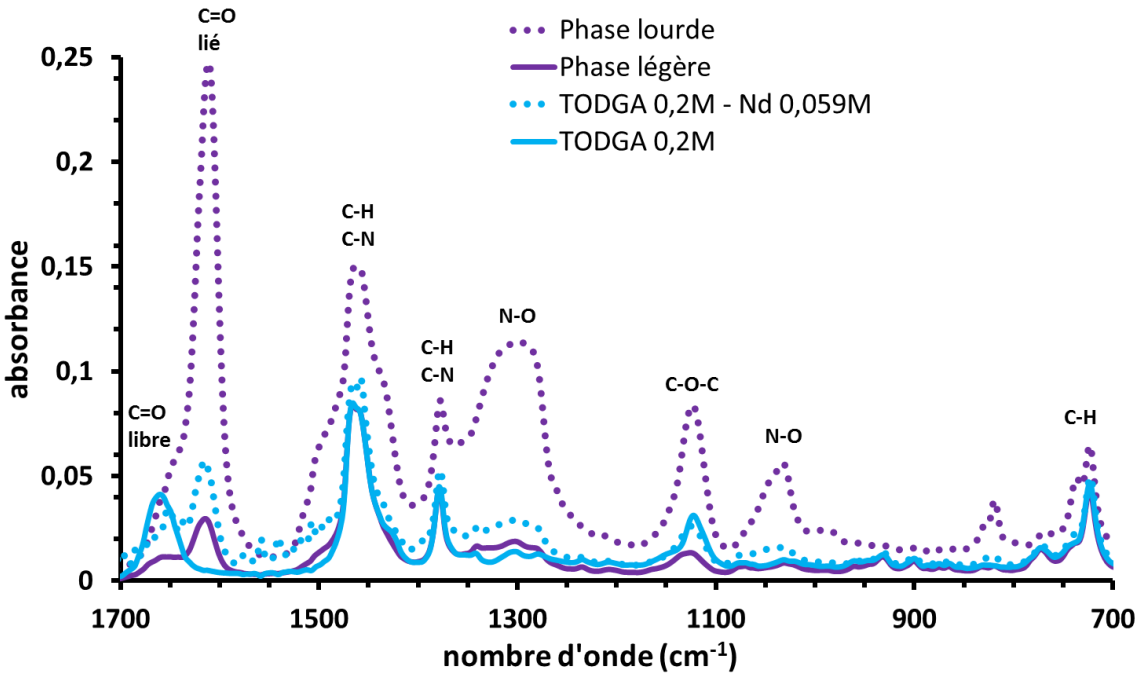


Figure 102 : Spectres infrarouges de la solution de TODGA 0,2 mol/L, TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L dans l'heptane et des phases légère et lourde obtenues après démixtion.

Fréquence	Attribution
1652	Vibration de valence du C=O libre
1616	Vibration de valence du C=O lié
1516	Vibration de valence symétrique des nitrates (N=O)
1467	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1378	Vibration des CH_2, CH_3 et CN
1300	Vibration de valence antisymétrique des nitrates (N-O)
1122/1126	Elongation C-O-C
1040	Vibration de valence symétrique des nitrates (N-O)
720	Vibration des CH_2

Tableau 51 : Attribution des bandes de vibration observées sur les spectres IR des solutions de phase légère et lourde de TODGA et de TODGA 0,2 mol/L et TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L dans l'heptane.

II.3) Caractérisation par spectrométrie de masse à ionisation électrospray

Concernant, les solutions de TODGA après démixtion, seule la phase lourde a été analysée par ESI-MS (figure 103). Les différents ions observés et leur attribution sont répertoriés dans le tableau 52.

Deux types d'ions contenant du néodyme ont été identifiés dans la phase lourde, T_xNd^{3+} (avec x = 3 à 7) et $T_xNd(NO_3)^{2+}$ (avec x = 3 à 4).

Ces ions étaient déjà présents dans les phases de TODGA après extraction de néodyme (sans démixtion). L'abondance relative de ces ions est beaucoup plus forte sur le spectre correspondant à l'analyse de la phase lourde que sur le spectre d'une phase organique non démixée. Le spectre ne montre pas d'espèces polymétalliques, les ponts nitrates, s'il y en a, étant probablement rompus lors de l'ionisation. Les ions observés contiennent de nombreuses molécules de TODGA autour d'un néodyme. La phase lourde est plus de 3 fois plus concentrée en TODGA que la solution étudiée dans la partie I de ce chapitre, ce qui explique la présence d'ions contenant plus de 6 molécules de TODGA.

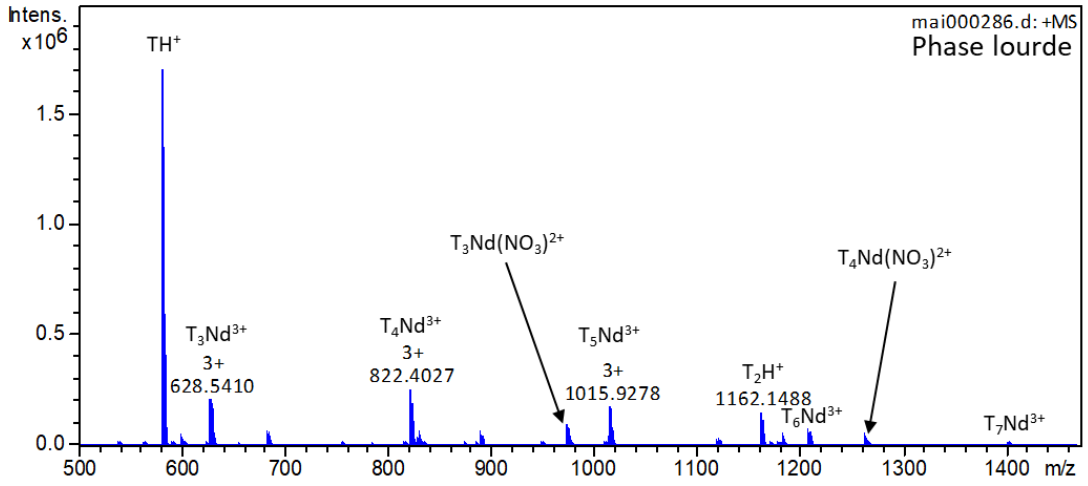


Figure 103 : Spectre ESI-MS de la phase lourde de TODGA dans l'heptane. Dilution 100 dans éthanol puis 100 dans CH_3CN/H_2O (50/50 % vol), ionisation positive et isCID 25 eV.

m/z Phase lourde	Espèces
581,6	TH^+
627,8	T_3Nd^{3+}
821,3	T_4Nd^{3+}
890,8	T_3Ca^{2+}
972,8	$T_3Nd(NO_3)^{2+}$
1014,9	T_5Nd^{3+}
1184,1	T_2Na^+
1208,4	T_6Nd^{3+}
1263,1	$T_4Nd(NO_3)^{2+}$
1401,9	T_7Nd^{3+}

Tableau 52 : Identification des ions correspondants aux pics observés sur le spectre ESI-MS de la solution de phase lourde de TODGA dans l'heptane. T = TODGA.

L'étude ESI-MS de la phase lourde de TODGA a permis de mettre en évidence la présence des espèces T_xNd^{3+} et $T_xNd(NO_3)^{2+}$ déjà observées dans la solution de TODGA avant démixtion. Toutefois le nombre de molécule de TODGA entourant le néodyme est plus important dans la phase lourde en raison de la plus forte concentration de TODGA dans la solution. Les spectres de fragmentation de ces ions sont similaires à ceux observé lors de l'étude de l'extraction de néodyme par une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane. Ils montrent une perte successive des molécules de TODGA jusqu'à ce que le néodyme n'ait plus que 3 ligands liés à lui. Ceci montre que dans les ions contenant de nombreuses molécules de TODGA, la plupart sont liées par des interactions faibles. Il n'y a pas de détection d'espèces polymétalliques, ce qui ne veut pas dire qu'il n'y en a pas en solution. Celles-ci (si elles existent) sont probablement dissociées lors du passage en phase gaz.

II.4) Caractérisation DXPA

Les intensités diffusées aux petits angles (figure 104 - a) des phases légère et lourde montrent le pic solvant à 1,42 $Å^{-1}$. Pour la phase légère, on observe une légère remontée de l'intensité diffusée aux petits angles. Ceci peut être interprété comme la présence d'une petite quantité de complexes ou d'agrégats de petite taille en solution. Cette phase légère est très diluée. Elle présente donc logiquement un profil avec une intensité diffusée très faible aux petits angles. Cette solution est probablement composée d'une dispersion de complexes de néodyme.

Concernant la phase lourde, on observe une remontée de l'intensité à partir de 0,5 $Å^{-1}$ qui se termine par un plateau à partir de 0,2 $Å^{-1}$. La présence d'un plateau aux petits angles signifie la présence d'agrégats denses et de taille finie en solution. Cette phase lourde, beaucoup plus concentrée présente un profil correspondant à la présence d'agrégats denses.

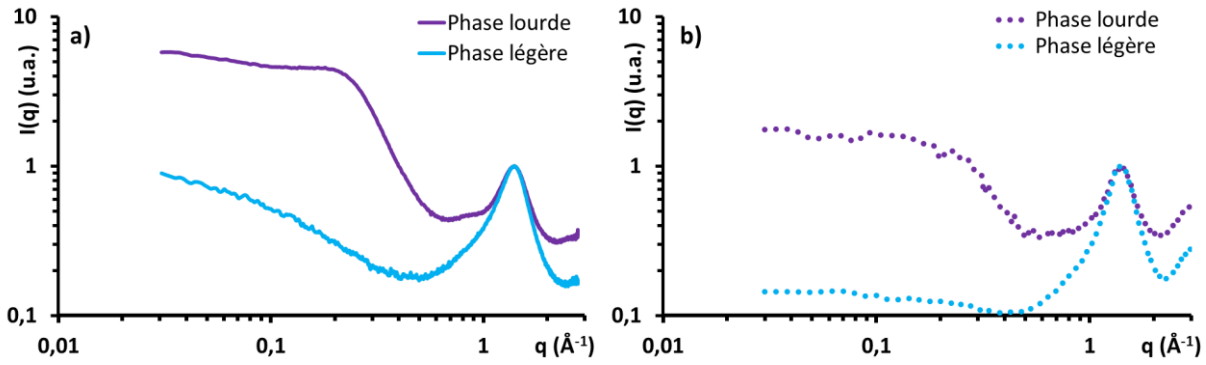


Figure 104 : Intensités diffusées aux petits angles expérimentales (a) et calculées (b) des phases légère et lourde de TODGA dans l'heptane obtenues après démixtion.

II.5) Etude des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire

Les intensités diffusées aux petits et grands angles théoriques ont été calculées à partir des trajectoires des simulations de dynamique moléculaire (Figure 104 – b).

Concernant la phase légère, la courbe calculée présente un signal « plat » aux petits angles. En effet, cette solution est très diluée et la boite de simulation correspondante contient très peu de

néodyme (seulement 3). Ce nombre n'est pas suffisant pour réussir à reproduire la légère remontée de l'intensité expérimentale qui correspond certainement à une dispersion de complexes de néodyme au vu des très faibles concentrations de cette solution. Pour cela il faudrait créer une boite de simulation extrêmement grande afin qu'elle contienne plus d'atome de néodyme. Cependant, en raison du temps de calcul très long d'une telle boite il n'a pas été envisagé de procéder à une cette simulation pour se concentrer sur la caractérisation de la phase lourde. Enfin, la simulation de la phase lourde de TODGA, reproduit bien le profil expérimental avec l'augmentation de l'intensité puis l'apparition du plateau. La différence avec la courbe expérimentale est que dans le cas de la simulation, les intensités calculées sont moins intenses. Malgré la complexité de cette phase, le calcul des intensités diffusées à partir des simulations, permet de reproduire de façon correcte l'allure de la courbe expérimentale.

Afin d'obtenir une meilleure description des structures dans ces solutions, les fonctions de distribution radiale centrées sur le néodyme ont été calculées pour les oxygènes des molécules de TODGA et d'eau, les atomes d'azote des nitrates et les atomes de néodyme. Compte tenu du faible nombre de néodyme dans la phase légère, seulement 3, les statistiques sur cette solution sont moins bonnes que d'habitude. Les RDF de cette solution sont plutôt bruitées, donc les distances reportées dans le tableau 53 sont approximatives. Les RDF (Nd, Nd) des deux solutions sont reportées sur la figure 105. Les autres RDF sont disponibles en annexe 10 (figure A.33 et 34).

	[L] (mol/L)	[Nd] (mol/L)	Pic	(Nd, O_C)		(Nd, O_{eau})		(Nd, N_{nit})		(Nd, Nd)		(Nd, O_{tot})	
				d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)	N
Phase légère	0,04	0,006	**1er**	4,30	0,9	2,48	1,3	2,89	2,6	5,23	0,6	2,48	9,0
			2ème	4,95	1,3	-	-	3,62	0,7	-	-	-	-
Phase lourde	0,74	0,21	**1er**	2,69	0,03	2,48	2,1	2,89	1,1	5,72	1,1	2,48	8,9
			2ème	4,30	0,7	-	-	3,62	3,7	6,20	0,5	-	-
			3ème	4,95	0,8	-	-	-	-	7,05	0,4	-	-

Tableau 53 : Environnements moyens des atomes de néodyme calculés à partir des RDF. O_C est l'oxygène central de TODGA, O_{eau} est l'oxygène de l'eau Le premier atome entre parenthèse est celui sur lequel est centré la RDF, N est le nombre du deuxième atome intégré à partir de la RDF pour la distance correspondante.

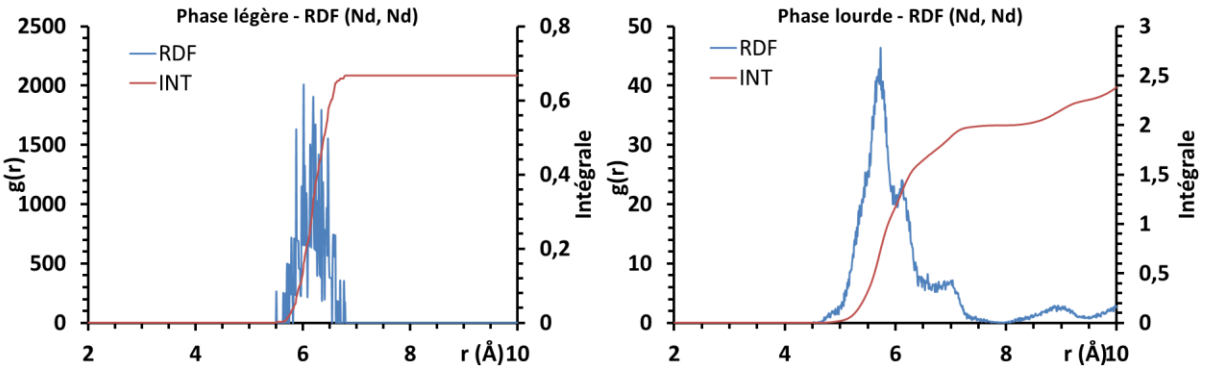


Figure 105 : Fonctions de distribution radiale et intégrales centrées sur le néodyme et pour les autres néodymes des phase légère (gauche) et lourde (droite) de TODGA obtenues après démixtion. L'axe de gauche correspond à la RDF et l'axe de droite à l'intégrale.

- Phase légère

Dans le cas de la phase légère, il n'y a pas d'intérêt à décrire les RDF en raison du faible nombre de néodyme qui ne permet pas d'être représentatif d'une solution réelle. Néanmoins si on observe les structures des agrégats formés (figure 107), on peut voir que le néodyme est présent sous forme de 2 espèces. Une espèce monométallique, dans laquelle le néodyme est entouré d'une molécule de TODGA bidenté, de trois nitrates bidentés et d'une molécule d'eau. Son nombre de coordination est 9. Une structure bimétallique, dans laquelle un atome de néodyme est entouré de 3 molécules d'eau (une 4ème est en seconde sphère), d'un TODGA monodenté, de 2 nitrates bidentés et d'un nitrate pontant qui le relie au deuxième néodyme. Son nombre de coordination est 9. Le deuxième atome de néodyme est entouré d'un TODGA monodenté, de 3 nitrates bidentés et du nitrate pontant. Au cours de la simulation, la coordination de ce néodyme varie, la molécule de TODGA devient parfois bidentée avec ou non le passage d'un nitrate bidenté en monodenté. Le nombre de coordination de ce néodyme varie entre 8 et 9. Le fait qu'on ait un dimère dans une solution aussi diluée est étonnant. Pour caractériser plus précisément cette solution, il faudrait refaire des simulations avec des points de départ différents et comparer les différents résultats pour vérifier si la présence d'un dimère est dépendante du point de départ.

- Phase Lourde

Concernant la phase lourde, les RDF présentent les caractéristiques d'une solution contenant une majorité d'espèces polymétalliques. En effet, il y a trois distances de corrélation entre les néodymes, 5,72 ; 6,20 et 7,05 Å. La première distance est celle dont l'intégration est la plus élevée (N = 1,1). Au total pour les trois distances, il y a en moyenne 2 néodymes par néodyme. Cette valeur confirme la forte présence d'agrégats dans la solution. Afin d'étudier plus précisément ces données, le nombre de contact entre néodyme au sein d'un rayon de 7,3 Å (fin des pics de la RDF Nd, Nd) a été calculé. Les résultats sont reportés dans le tableau 54. On observe que les complexes monométalliques sont minoritaires avec seulement 13% des néodymes impliqués dans ce type de structure. De ce fait, les agrégats polymétalliques sont largement majoritaires avec 38% des néodymes liés à un autre cation, 24% liés à deux autres cations et 15% liés à 3 autres cations. Le pourcentage de néodyme ayant un nombre de connexion supérieur avec d'autres cations n'est pas négligeable. En effet 5% sont liés à 4 cations et 5 autre % sont liés à 5 cations. Ces résultats suggèrent la présence d'agrégats larges et denses (figure 108 – c).

Nombre de connexion	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Phase lourde	13	38	24	15	5	5

Tableau 54 *:* Pourcentages moyens de néodyme ayant de 0 à 5 connexions avec d'autres cations néodymes dans la simulation de la phase lourde de TODGA.

La RDF (Nd, N_{nit}) confirme la présence importante d'espèces polymétalliques. En effet, le nombre moyen de nitrate pontant ou monodenté par cation est très élevé, avec N = 3,7. Quant à lui, le nombre moyen de nitrate bidenté par néodyme est bien plus faible, avec N = 1,1. Le

nombre total de nitrate par néodyme (4,8) est bien supérieur à 3. Il y a donc de nombreux nitrates partagés entre les cations et par conséquent de nombreuses structures polymétalliques.

Les atomes de néodymes sont également très hydratés avec en moyenne, 2,1 molécules d'eau dans leur sphère de coordination. Cela signifie qu'une quantité non négligeable de molécules d'eau n'est pas directement liées à des atomes de néodyme car il y a environ 3 fois plus de molécules d'eau que d'atome de néodyme dans la solution (figure 108).

Concernant la RDF (Nd, O_c), 3 distances sont privilégiées entre les atomes de néodymes et les oxygènes centraux des molécules de TODGA. La première distance correspond aux interactions directes entre le néodyme et ces oxygènes. L'intégration pour cette distance donne une très faible valeur (N = 0,03) donc cette interaction n'est pas favorisée. Les deux distances suivantes à 4,30 et 4,95 Å correspondent aux interactions entre les néodymes et les oxygènes des fonctions amides. Au total, l'intégration indique la présence de 1,5 molécule de TODGA par néodyme. Ce nombre assez faible est cohérent avec la présence d'espèces polymétalliques. En effet il a déjà été montré dans les chapitres précédents que ce type de structures entraine la diminution du nombre de ligand par cation métallique.

L'environnement moyen d'un néodyme dans la phase lourde est : $[TODGA]_{1,5}[NO_3]_{4,8}[H_2O]_{2,1}[Nd]_2$. Celui-ci est similaire à l'environnement moyen d'un néodyme dans la solution de TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L (pas de démixtion) à la différence qu'il y a plus de néodyme et de nitrate dans l'environnement moyen d'un néodyme en raison de la concentration plus élevée de cation dans la phase lourde.

La figure 106 permet d'observer les boites de simulation et les structures qui les composent. On voit que pour la boite correspondant à la phase légère, les 3 seuls néodymes présents forment deux structures. Il y un complexe de néodyme (bleu) avec 3 nitrates et une structure bimétallique composée des 2 néodymes restants. Ces structures sont présentées figure 107. Concernant la phase lourde, la solution est composée en majorité d'agrégats de taille variable. Des exemples sont présentés sur la figure 108. On y observe un agrégat bimétallique ainsi que des agrégats de plus grande taille pouvant contenir jusqu'à 6 atomes de néodyme. On remarque également que ces agrégats sont très hydratés en accord avec les résultats des RDF. L'organisation diffère un peu par rapport à une solution de TODGA issue d'un système biphasique et contenant une concentration élevée de cation. On observe dans le cas de la phase lourde, des agrégats plus gros et contenant plus d'eau. Ils sont également très proches les uns des autres.

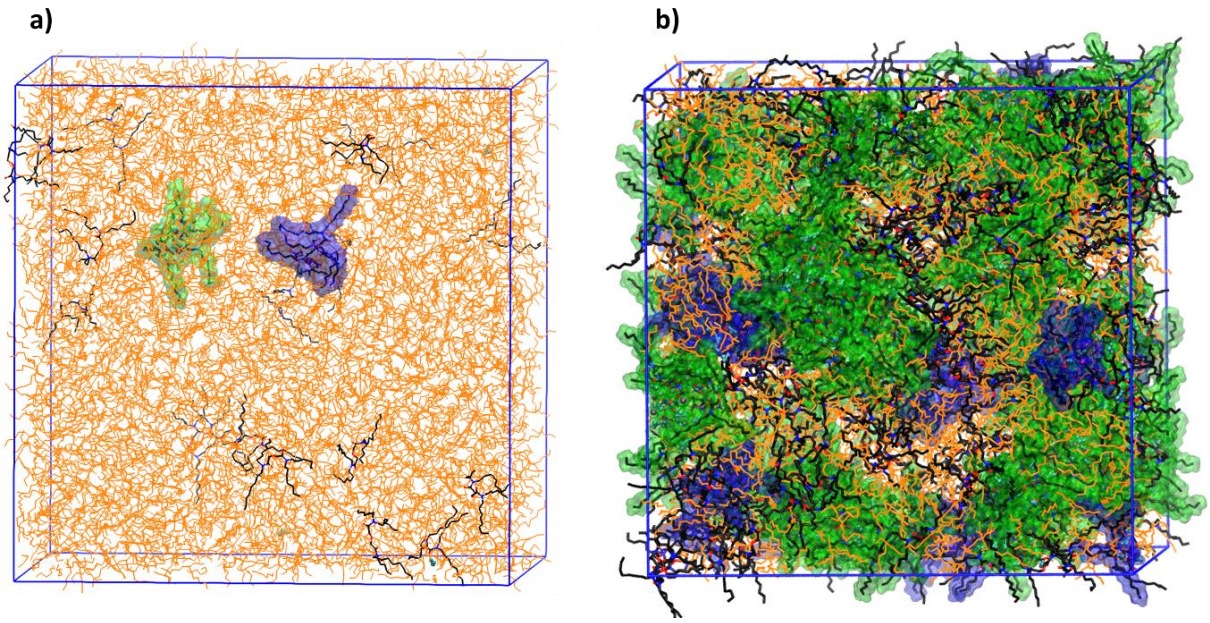


Figure 106 : Prises de vues des boites de simulation des phases légère et lourde de TODGA. Heptane en orange, carbone en noir, azote en bleu et oxygène en rouge. Les espèces monométalliques sont surlignées en bleu et les espèces polymétalliques sont surlignées en vert.

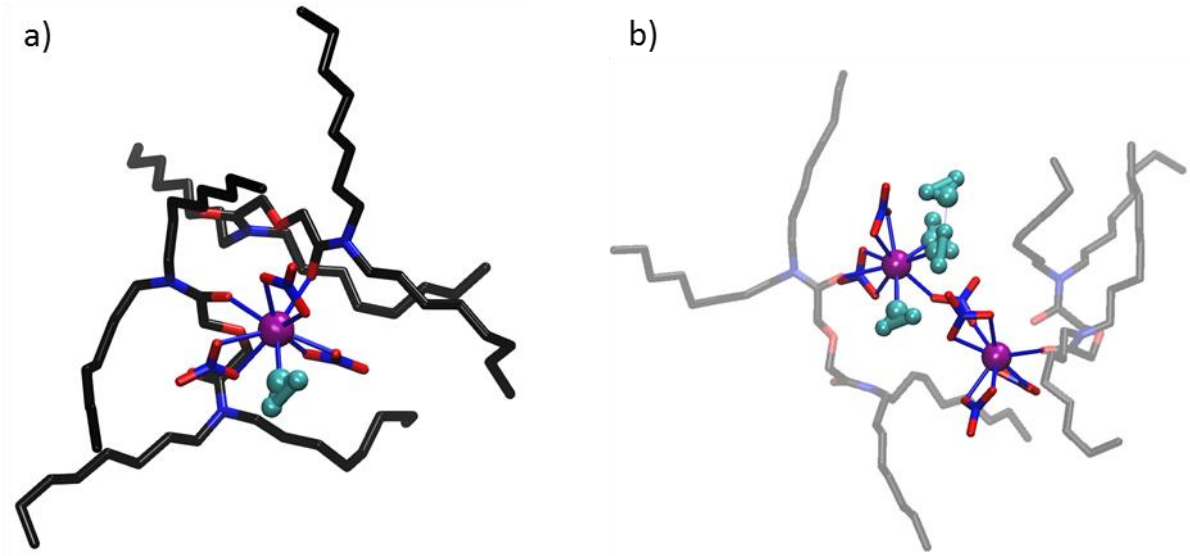


Figure 107 : Structures observées dans la boite de simulation de la phase légère. Carbone en noir, azote en bleu, oxygène en rouge et néodyme en violet. Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits bleus pleins représentent les interactions entre les oxygènes et le néodyme. Les traits bleus pointillés représentent les liaisons hydrogènes Pour une meilleure visibilité, les molécules de TODGA dans la structure polymétallique sont représentées légèrement transparentes.

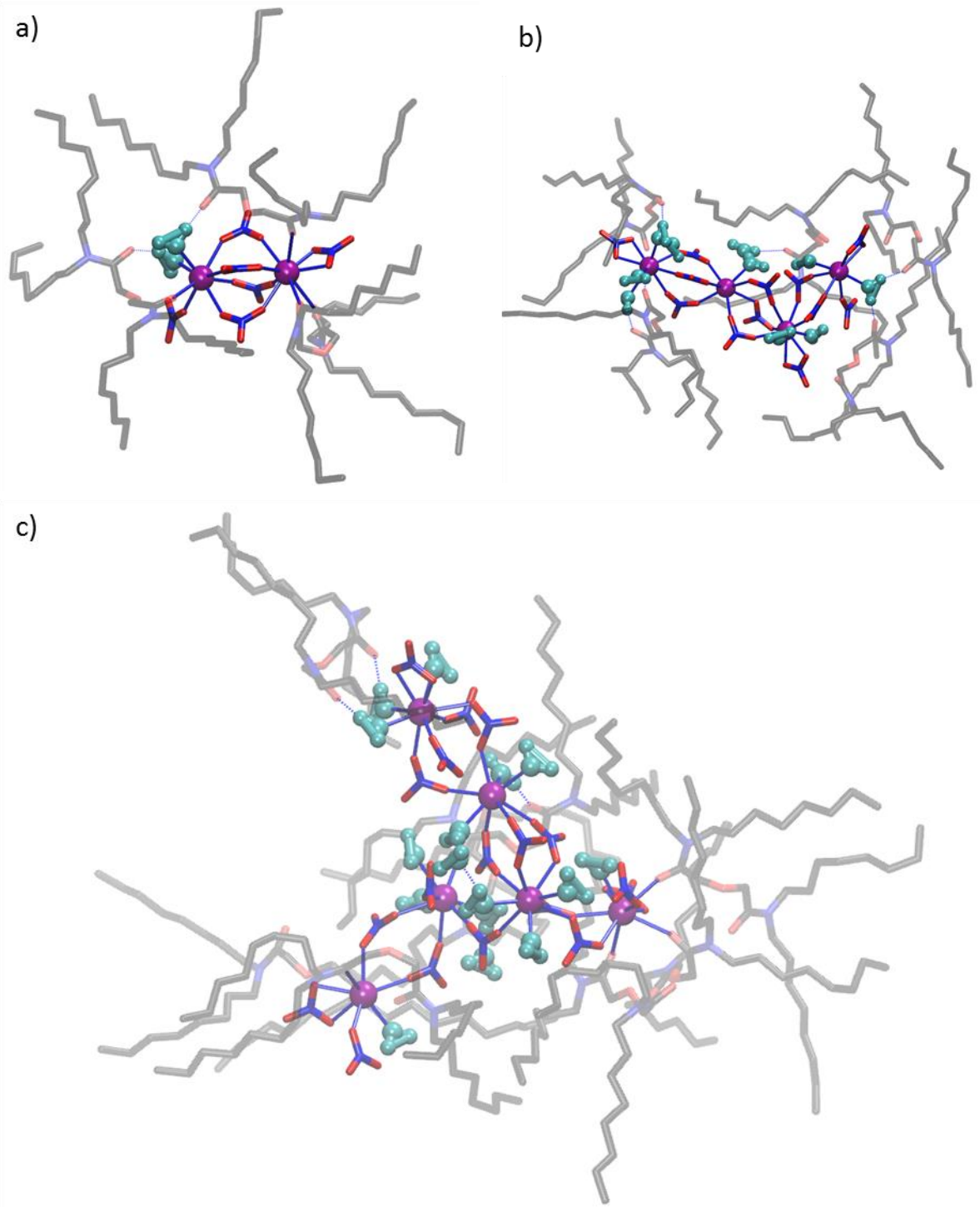


Figure 108 : Structures observées dans la boite de simulation de la phase lourde de TODGA. Carbone en noir, azote en bleu, oxygène en rouge et néodyme en violet. Les molécules d'eau sont en bleu clair. Les traits bleus pleins représentent les interactions entre les oxygènes et le néodyme. Les traits bleus pointillés représentent les liaisons hydrogènes Pour une meilleure visibilité, les molécules de TODGA dans les structures polymétalliques sont représentées légèrement transparentes.

II.6) Conclusion

Dans cette partie, des phases organiques de TODGA après extraction de nitrate néodyme et démixtion ont été caractérisées. Il a été montré que la phase légère est extrêmement diluée en ligand et néodyme. Le très faible nombre de néodyme dans cette boite ne permet d'avoir une statistique correcte sur la répartition des agrégats.

La phase lourde est beaucoup plus concentrée en extractant et cation mais la quantité d'heptane présent est encore importante. Les études expérimentales par IR et ESI-MS n'ont pas montré de différences au niveau moléculaire avec les solutions de TODGA issues d'un système biphasique (extraction simple). Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que l'organisation de la solution de TODGA 0,2 mol/L - Nd 0,059 mol/L dans l'heptane et de la phase lourde sont proches. Les espèces contenant un seul néodyme sont minoritaires. Les cations sont majoritairement impliqués dans des agrégats denses de taille variable. Ceux-ci peuvent contenir de 2 à 6 atomes de néodyme.

Lors de la démixtion d'une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, la séparation a lieu par la coalescence des agrégats de nitrate de néodyme et de TODGA qui engendre d'un côté une solution contenant principalement le diluant (phase légère) et de l'autre côté, une solution contenant presque tout le néodyme et le TODGA disponible au départ mais également une quantité non négligeable d'eau et d'heptane.

III) Conclusion du chapitre

Ce chapitre portant sur la caractérisation des phases organiques à base de TODGA a permis de comparer différentes solutions après extraction de nitrate de néodyme et de mieux comprendre l'organisation structurale de ces solutions en fonction de la composition de la phase organique (influence de la concentration de Nd, présence d'octanol ou de DMDOHEMA).

Dans les procédés d'extraction liquide/liquide, en raison du fort pouvoir extractant de la molécule de TODGA, la concentration retenue est relativement faible (0,1 à 0,2 mol/L)[115]. Un inconvénient qui en découle est la formation de 3ème phase pour des concentrations de solutés extraits relativement faibles. Pour cette raison, des modificateurs de phase ou co-extractants sont ajoutés en phase organique afin de repousser l'apparition de la 3ème phase. Nous avons étudié l'impact de l'ajout d'octanol (0,32 mol/L) et de DMDOHEMA (0,5 mol/L) sur la structure de la phase organique.

Après extraction d'eau, les solutions de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane sont organisées en petits agrégats polydisperses contenant jusqu'à 5 molécules de TODGA par agrégats. En présence de 0,32 mol/L d'octanol, la formation d'agrégats mixtes composés de molécules de TODGA et d'octanol est observée. Les molécules d'octanol prennent la place des molécules de TODGA dans les agrégats. La taille des agrégats est peu modifiée mais une augmentation de leur nombre est observée. Ceci est corrélé avec une augmentation de la concentration d'eau en phase organique. En présence de 0,5 mol/L de DMDOHEMA dans la solution, des agrégats mixtes contenant en moyenne 1,5 à 2 fois plus de DMDOHEMA que de TODGA sont mis en évidence. Les agrégats sont composés majoritairement de 3 à 6 molécules. Cette augmentation de l'agrégation à également pour conséquence une augmentation de la concentration d'eau extraite en phase organique.

Après extraction de nitrate de néodyme par une solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, l'agrégation est importante même pour une faible concentration de néodyme en phase organique. Les espèces sont principalement réparties sous forme d'espèces bi et trimétalliques ainsi qu'une faible proportion sous forme d'espèces de plus grande taille. L'augmentation de la concentration de néodyme entraine une augmentation de l'agrégation. La présence de 0,32 mol/L d'octanol dans la solution ne modifie pas l'organisation globale. Les molécules d'octanol remplacent les molécules d'eau ou de TODGA dans les agrégats diminuant ainsi le nombre global de TODGA par néodyme dans les agrégats. L'octanol participe à la solvatation du cation et induit une augmentation de la solubilité des complexes ou agrégats, repoussant ainsi l'apparition de la 3ème phase. La présence de 0,5 mol/L de DMDOHEMA modifie l'organisation de la solution à l'échelle supramoléculaire. Des agrégats mixtes contenant les 2 molécules mais avec une proportion de DMDOHEMA plus importante sont formés, inhibant la formation d'espèces polymétalliques. Des agrégats mono ou bimétalliques sont majoritairement observés. La taille des agrégats étant diminuée, les interactions ayant lieu entre eux sont également diminuées ce qui repousse l'apparition de la 3ème phase. Le DMDOHEMA ayant des propriétés extractantes vis-à-vis du néodyme beaucoup plus faible que le TODGA (au moins d'un facteur 100), il n'est pas moteur de l'extraction mais il permet une meilleure solvatation des espèces en imposant son organisation supramoléculaire et en prenant la place des molécules de TODGA dans la sphère de coordination du néodyme. L'ensemble de ce résultat est résumé dans le tableau 55.

Des phases organiques obtenues après démixtion ont été caractérisées. La phase légère est très diluée tandis que la phase lourde est beaucoup plus concentrée est essentiellement composée d'agrégats polymétalliques. La structure de la phase lourde est semblable à celle issue d'un système biphasique, à concentration équivalente d'extractant et de cation.

Soluté extrait	Espèces	Système		
		TODGA 0,2 mol/L	TODGA 0,2 mol/L Octanol 0,32 mol/L	TODGA 0,2 mol/L DMDOHEMA 0,5 mol/L
H_2O		Petits agrégats (N≤5)	Agrégats mixtes. Des TODGA sont remplacés par des octanol. Taille similaire à la solution sans octanol. ↗ nombre d'agrégats	Agrégats mixtes contenant plus de DMDOHEMA que de TODGA. ↗ nombre d'agrégats
$Nd(NO_3)_3$	Complexe monométallique	Minoritaire	Minoritaire mais ↗ de la proportion	Majoritaire quand $[Nd]_{org}$ ≤0,06 mol/L Minoritaire quand $[Nd]_{org}$ ↗
	Agrégat polymétallique	Majoritaire Forte ↗ de l'agrégation quand $[Nd]_{org}$ ↗	Majoritaire L'octanol remplace des TODGA et des molécules d'eau autour du cation	Minoritaire quand $[Nd]_{org}$ ≤0,06 mol/L Majoritaire quand $[Nd]_{org}$ ↗ mais de petite taille

Tableau 55 : résumé des résultats du chapitre sur l'extraction d'eau et de nitrate de néodyme par des solutions de TODGA dans l'heptane

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était d'étudier la spéciation moléculaire et supramoléculaire de solutions d'extraction représentatives de procédés en cours de développement. Pour cela, une approche couplant des études expérimentales et des simulations de dynamique moléculaire a été mise en place. Les molécules extractantes étudiées, les monoamides DEHBA et MOEHA, le malonamide DMDOHEMA et le diglycolamide TODGA, sont envisagées pour être employées dans les futurs procédés de recyclage du combustible nucléaire. L'étude de ces solutions représentatives des phases organiques mises en œuvre dans ces procédés a permis de mieux comprendre l'organisation de ces solutions et l'effet de l'agrégation sur leurs propriétés physico-chimiques.

- Les monoamides

Après contact avec de l'eau, les monoamides DEHBA et MOEHA dans l'heptane extraient peu d'eau en phase organique. Néanmoins, les solutions de MOEHA solubilisent un peu plus d'eau que les solutions de DEHBA. D'un point de vue supramoléculaire, à faible concentration (0,5 mol/L) les solutions sont principalement composées de monomères (90-93%), les molécules restantes formant des dimères. Lorsque la concentration de monoamide dans l'heptane augmente, la proportion de monomère diminue au profit de la formation de dimères en interaction dipôle-dipôle ou liés via une molécule d'eau. Les solutions les plus concentrées (1,5 – 2 mol/L) de DEHBA contiennent également une faible proportion de trimère alors que dans celles de MOEHA des agrégats de plus grande taille sont formés (tétramère et éventuellement pentamère). Ces agrégats plus gros permettent de solubiliser plus d'eau en phase organique ce qui explique la plus forte capacité d'extraction d'eau du MOEHA. Ces résultats montrent que la structure du monoamide influence l'organisation de la solution.

Après extraction de nitrate d'uranyle, les résultats expérimentaux (IR, ESI-MS) n'ont pas montré de différences importantes au niveau moléculaire entre les différentes solutions de monoamide. Cependant, à l'échelle supramoléculaire, deux comportements différents ont été observés en fonction de la concentration de monoamide étudiée (0,5 ou 1,5 mol/L dans l'heptane). Les solutions de monoamide 0,5 mol/L contiennent de larges agrégats polymétalliques. Ils sont constitués de cations uranyles liés entre eux par des nitrates pontants. Le complexe $L_2UO_2(NO_3)_2$ est très peu présent dans ces solutions. Les solutions contenant 1,5 mol/L de monoamide dans l'heptane présentent une organisation très différente. Dans le cas du DEHBA, le complexe $L_2UO_2(NO_3)_2$ est majoritaire en solution et une diminution importante du nombre et de la taille des agrégats polymétalliques est observée. En ce qui concerne le MOEHA, ce changement d'organisation est moins marqué car bien qu'il y ait une augmentation de la proportion d'uranyle formant des complexes $L_2UO_2(NO_3)_2$, les agrégats polymétalliques restent majoritaires mais de plus petite taille. Les résultats de l'extraction d'eau et de nitrate d'uranyle par les monoamides ont été publiées[176].

Nous avons également étudié une solution de MOEHA dans l'heptane après démixtion de la phase organique suite à l'extraction d'une grande quantité de nitrate d'uranyle. L'étude des phases légère et lourde montre que l'organisation dépend essentiellement de la composition de la phase (concentration de ligand et de cation) plutôt que de l'origine de celle-ci (système bi ou

triphasique). La phase légère étudiée possède une composition proche d'une solution de MOEHA 0,5 mol/L après extraction de nitrate d'uranyle. Les résultats obtenus ont montré une organisation semblable entre ces deux solutions, c'est-à-dire la présence majoritaire d'agrégats polymétalliques. La phase lourde est composée essentiellement de MOEHA et de nitrate d'uranyle, l'heptane étant présent en très faible quantité. L'organisation de cette solution est semblable à celle d'une solution de MOEHA 1,5 mol/L après extraction de nitrate d'uranyle. La solution est organisée sous forme d'une multitude de complexe $L_2UO_2(NO_3)_2$ et de petits agrégats polymétalliques.

- Malonamide DMDOHEMA

Les solutions de DMDOHEMA extraient beaucoup plus d'eau que les solutions de monoamide. L'organisation de ces solutions est très différente de celle des solutions de monoamide : les monomères et dimères sont peu présents et des agrégats contenant jusqu'à 10 molécules sont observés. Ces agrégats assimilables à de petites micelles inverses permettent la solvatation de quantités d'eau importantes. Par rapport aux études précédentes réalisées sur ces solutions, les simulations de dynamique moléculaire ont permis de mettre en évidence une polydispersité des agrégats qu'il n'était pas possible de quantifier expérimentalement.

Après extraction de nitrate d'uranyle, les solutions de DMDOHEMA dans l'heptane présentent un comportement assez différent des solutions de monoamides. Les cations uranyles sont majoritairement solvatés sous la forme de complexes monométalliques composés de 2 nitrates (mono ou bidentés) de 1 ou 2 molécules de DMDOHEMA (mono ou bidentés) et dans certains cas d'une molécule d'eau. A la différence des complexes monométalliques formés par les monoamides, le nombre de coordination de l'uranium dans les complexes monométalliques avec le DMDOHEMA est généralement de 5. Une augmentation de la concentration d'uranyle conduit à la formation d'espèces polymétalliques. Ces agrégats sont de petite taille et contiennent en général 2 ou 3 cations métalliques. Les agrégats de plus grande taille (4 ou 5 cations) sont rares et présent que dans les solutions les plus concentrées en nitrate d'uranyle.

- Solutions à base de diglycolamide TODGA

L'extraction d'eau et de nitrate de néodyme a été comparé entre les systèmes TODGA 0,2 mol/L, TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L et TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L dans l'heptane. Dans le cas de l'extraction d'eau, l'ajout d'octanol ou de DMDOHEMA conduit à une augmentation de la concentration d'eau extraite en phase organique sans pour autant qu'un effet synergique ne soit observé. Dans les solutions de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, les molécules s'associent majoritairement en dimères et trimères et environ 25% restent sous forment de monomère. L'ajout d'octanol entraine la diminution du nombre de TODGA dans les agrégats, remplacé par des molécules d'octanol. Il y a donc formation d'agrégats mixtes plus nombreux contenant les deux molécules. De même, lors de l'ajout de DMDOHEMA, on observe la formation d'espèces mixtes. Le DMDOHEMA étant présent en plus grande concentration que le TODGA, des agrégats contenant seulement du DMDOHEMA ont été observés tandis qu'il n'a pas été observé d'agrégats contenant exclusivement du TODGA. L'augmentation de l'agrégation entraine une augmentation de la concentration d'eau en phase organique.

L'étude de ces trois systèmes après extraction de nitrate de néodyme a permis de mettre en évidence le rôle de l'octanol (modificateur de phase) et du DMDOHEMA (co-extractant) sur l'organisation supramoléculaire. Lorsqu'une petite quantité de néodyme est extrait par la solution de TODGA 0,2 mol/L dans l'heptane, la présence de petits agrégats contenant 2 ou 3 néodymes liés par des nitrates pontants a été observé. L'augmentation de la concentration de néodyme entraine l'augmentation de l'agrégation et une attraction des agrégats entre eux pouvant conduire à une séparation de phase. Expérimentalement il a été possible d'extraire jusqu'à 0,06 mol/L de nitrate de néodyme avant démixtion pour ce système. La présence d'octanol dans le système permet d'extraire une plus forte concentration de néodyme sans provoquer de séparation de phase. Les simulations de ces solutions ont montré que l'octanol se place dans la première sphère de coordination du cation à la place des molécules d'eau ou de TODGA. Les agrégats observés sont moins localisés et un peu plus petits que dans le cas de la solution sans octanol. Le rôle de l'octanol est d'aider à la solubilisation des agrégats et d'inhiber leur coalescence. L'utilisation du mélange TODGA - DMDOHEMA permet également l'extraction d'une plus forte concentration de néodyme sans formation de 3ème phase. Dans le cas de ce mélange, il a été observé que la présence de DMDOHEMA réduit considérablement la taille des agrégats. Les cations sont majoritairement impliqués dans des espèces mono- ou bimétalliques. Le DMDOHEMA étant en plus forte concentration (0,5 mol/L) que le TODGA (0,2 mol/L), c'est lui qui structure la solution. La diminution de la taille des agrégats entraine une diminution des interactions entre eux et inhibe également leur coalescence. L'étude de la démixtion d'une solution de TODGA après extraction de néodyme a montré que la phase légère est presque exclusivement composée du diluant, l'heptane. Le TODGA et le nitrate de néodyme sont présent en très faible concentration. La phase légère est très différente de celle obtenue avec le MOEHA qui contenait encore des concentrations notables de ligand et cation. La phase lourde présente une très forte organisation causée par la présence de concentrations élevées de ligand et cation. On y retrouve des agrégats polymétalliques denses. La démixtion a vraisemblablement lieu par augmentation de la taille des agrégats et des interactions entre eux lorsque la concentration de néodyme augmente formant ainsi une phase riche en agrégats et une phase sans agrégats.

- Perspectives

Ce travail a permis de mieux comprendre l'organisation de solutions d'extraction complexes grâce au couplage de méthodes expérimentales et de la simulation par dynamique moléculaire. Par la suite, il serait intéressant d'utiliser les simulations afin d'essayer de prédire le comportement de molécules extractantes et d'anticiper certaines de leurs propriétés physico-chimiques comme la viscosité des solutions ou leur tendance à la démixtion. Les coefficients de diffusion ont pu être calculés à partir des simulations, des écarts sont observés entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales obtenues par RMN. Néanmoins, les tendances observées sur les variations de coefficients de diffusion en fonction de la composition des échantillons sont bien reproduites (annexe 11 – figure A.35). La suite de ces études serait la détermination de la viscosité des solutions. Il serait également intéressant d'approfondir l'utilisation des outils de dynamique moléculaire afin de mieux caractériser la taille et la forme des agrégats dans les solutions simulées. En particulier pour les solutions qui sont constituées de mélanges d'extractants ou qui contiennent un modificateur de phase comme l'octanol. L'objectif final est de faire le lien avec les données thermodynamiques (activité des phases

organiques) ou d’autres données macroscopiques d’intérêt pour le développement de procédés de séparation.

REFERENCES

[1] K. Osseo-Asare, Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the tri-n-butyl phosphatediluent-water-electrolyte system, Advances in Colloid and Interface Science, 37 (1991) 123-173.

[2] F. Rodrigues, G. Ferru, L. Berthon, N. Boubals, P. Guilbaud, C. Sorel, O. Diat, P. Bauduin, J.P. Simonin, J.P. Morel, N. Morel-Desrosiers, M.C. Charbonnel, New insights into the extraction of uranium(VI) by an N,N-dialkylamide, Molecular Physics, 112 (2014) 1362-1374.

[3] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, P. Guilbaud, Elucidation of the structure of organic solutions in solvent extraction by combining molecular dynamics and X-ray scattering, Angewandte Chemie, 53 (2014) 5346-5350.

[4] P. Guilbaud, L. Berthon, W. Louisfrema, O. Diat, N. Zorz, Determination of the Structures of Uranyl-Tri-n-butyl-Phosphate Aggregates by Coupling Experimental Results with Molecular Dynamic Simulations, Chem.-Eur. J., 23 (2017) 16660-16670.

[5] J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin, Principles and practices of solvent extraction, Marcel Dekker, Inc, New York1992.

[6] G. Cote, Extraction liquide-liquide - Présentation générale, Techniques de l'ingénieur, 1998.

[7] F. Testard, P. Bauduin, L. Martinet, B. Abécassis, L. Berthon, C. Madic, T. Zemb, Self-assembling properties of malonamide extractants used in separation processes, Radiochimica Acta, 96 (2008).

[8] F. Testard, L. Berthon, T. Zemb, P. Bauduin, Third-phase Formation in Liquid/Liquid Extraction: A Colloidal Approach, Ion Exchange and Solvent Extraction : A Series of Advances, 19 (2009) 381-427.

[9] P. Joly, E. Boo, ROADMAP Actinide separation process, SACSESS2015.

[10] M. Miguirditchian, L. Chareyre, X. Hérès, C. Hill, P. Baron, M. Masson, GANEX: Adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation, GLOBAL 2007: Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems, 2007, pp. 550-552.

[11] M. Miguirditchian, C. Sorel, B. Camès, HA demonstration in the Atalante facility of the Ganex 1st cycle for the selective extraction of Uranium from HLW, Proceedings of Global 2009, Paris, France, September 6-11, (2009).

[12] T.H. Siddall, Effects of structure of n,n-disubstituted amides on their extraction of actinide and zirconium nitrates and of nitric acid, J. Phys. Chem., 64 (1960) 1863-1866.

[13] M. Carrott, A. Geist, X. Heres, S. Lange, R. Malmbeck, M. Miguirditchian, G. Modolo, A. Wilden, R. Taylor, Distribution of plutonium, americium and interfering fission products between nitric acid and a mixed organic phase of TODGA and DMDOHEMA in kerosene, and implications for the design of the "EURO-GANEX" process, Hydrometallurgy, 152 (2015) 139-148.

[14] M.C. R. Malmbeck, B. Christiansen, A. Geist, X. Hérès, EURO-GANEX, a process for the co-separation of TRU, Sustainable nuclear energy conference, Manchester, 2014.

[15] R. Taylor, M. Carrott, H. Galan, A. Geist, X. Heres, C. Maher, C. Mason, R. Malmbeck, M. Miguirditchian, G. Modolo, C. Rhodes, M. Sarsfield, A. Wilden, The EURO-GANEX process: current status of flowsheet development and process safety studies, Atalante 2016 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2016, pp. 524-529.

[16] M. Carrott, K. Bell, J. Brown, A. Geist, C. Gregson, X. Heres, C. Maher, R. Malmbeck, C. Mason, G. Modolo, U. Mullich, M. Sarsfield, A. Wilden, R. Taylor, Development of a new flowsheet for co-separating the transuranic actinides: The "euro-ganex" process, Solvent Extraction and Ion Exchange, 32 (2014) 447-467.

[17] S.A. Ansari, P. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, Chemistry of Diglycolamides: Promising Extractants for Actinide Partitioning, Chemical Reviews, 112 (2012) 1751-1772.

[18] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J.P. Glatz, Recovery of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process, Radiochimica Acta, 93 (2005) 351-355.

[19] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, J.P. Glatz, C. Madic, R. Malmbeck, G. Modolo, First demonstration of a centrifugal solvent extraction process for minor actinides from a concentrated spent fuel solution, Sep. Purif. Technol., 45 (2005) 157-162.

[20] G. Modolo, A. Wilden, H. Daniels, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, Development and demonstration of a new SANEX Partitioning Process for selective actinide(III)/lanthanide(III) separation using a mixture of CyMe4BTBP and TODGA, Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology, 2013, pp. 155.

[21] G. Modolo, A. Wilden, P. Kaufholz, D. Bosbach, A. Geist, Development and demonstration of innovative partitioning processes (i-SANEX and 1-cycle SANEX) for actinide partitioning, Progress in Nuclear Energy, 72 (2014) 107-114.

[22] A. Wilden, G. Modolo, M. Sypula, A. Geist, D. Magnusson, The Recovery of An(Iii) in an Innovative-Sanex Process using a Todga-based Solvent and Selective Stripping with a Hydrophilic BTP, Procedia Chemistry, 7 (2012) 418-424.

[23] F. McLachlan, R. Taylor, D. Whittaker, D. Woodhead, A. Geist, Modelling of Innovative SANEX Process Maloperations, in: C. Poinssot, S. Bourg (Eds.) Atalante 2016 International Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2016, pp. 109-116.

[24] P.B. Ruikar, M.S. Nagar, M.S. Subramanian, Extraction behavior of uranium, plutonium and some fission-products with gamma-irradiated n,n'-dialkylamides, J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic., 159 (1992) 167-173.

[25] P.B. Ruikar, M.S. Nagar, M.S. Subramanian, Extraction of uranium, plutonium and some fission-products with gamma-irradiated unsymmetrical and branched-chain dialkylamides, J. Radioanal. Nucl. Chem.-Lett., 176 (1993) 103-111.

[26] P.B. Ruikar, M.S. Nagar, M.S. Subramanian, K.K. Gupta, N. Varadarajan, R.K. Singh, Extraction behavior of uranium(vi), plutonium(iv) and some fission-products with gamma-pre-irradiated n-dodecane solutions of n,n'-dihexyl substituted amides, J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic., 196 (1995) 171-178.

[27] K. McCann, J.A. Drader, J.C. Braley, Comparing Branched versus Straight-chained Monoamide Extractants for Actinide Recovery, Sep. Purif. Rev., 47 (2018) 49-65.

[28] J. Drader, G. Saint-Louis, J.M. Muller, M.C. Charbonnel, P. Guilbaud, L. Berthon, K.M. Roscioli-Johnson, C.A. Zarzana, C. Rae, G.S. Groenewold, B.J. Mincher, S.P. Mezyk, K. McCann, S.G. Boyes, J. Braley, Radiation chemistry of the branched-chain monoamide di-2-ethylhexyl-isobutyramide, Solvent Extraction and Ion Exchange, 35 (2017) 480-495.

[29] J.A. Drader, N. Boubals, B. Cames, D. Guillaumont, P. Guilbaud, G. Saint-Louis, L. Berthon, Radiolytic stability of N, N-dialkyl amide: effect on Pu(IV) complexes in solution, Dalton Transactions, 47 (2018) 251-263.

[30] L. Berthon, M.C. Charbonnel, Radiolysis of Solvents Used in Nuclear Fuel Reprocessing, Ion Exchange and Solvent Extraction : A Series of Advances, 19 (2009) 429-513.

[31] D.R. Prabhu, G.R. Mahajan, G.M. Nair, M.S. Subramanian, Extraction of uranium(vi) and plutonium(iv) with unsymmetrical monoamides, Radiochimica Acta, 60 (1993) 109-113.

[32] D.R. Prabhu, G.R. Mahajan, G.M. Nair, Di(2-ethyl hexyl)butyramide and di(2-ethyl hexyl)isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV), Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 224 (1997) 113-117.

[33] G.M. Nair, D.R. Prabhu, G.R. Mahajan, Extraction of uranium(vi) and plutonium(iv) with dihexylbutyramide and dihexylisobutyramide from nitric-acid medium, J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic., 182 (1994) 393-399.

[34] G.M. Nair, G.R. Mahajan, D.R. Prabhu, Extraction of uranium(vi) and plutonium(iv) with some high-molecular-weight aliphatic monoamides from nitric-acid medium, J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic., 191 (1995) 323-330.

[35] G.M. Nair, G.R. Mahajan, D.R. Prabhu, Dioctyl butyramide and dioctyl isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV), J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic., 204 (1996) 103-111.

[36] P.N. Pathak, L.B. Kumbhare, V.K. Manchanda, Structural Effects Inn,N-Dialkyl Amides on Their Extraction Behavior toward Uranium and Thorium, Solvent Extraction and Ion Exchange, 19 (2001) 105-126.

[37] P.N. Pathak, N,N-Dialkyl amides as extractants for spent fuel reprocessing: an overview, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 300 (2014) 7-15.

[38] P.N. Pathak, L.B. Kumbhare, V.K. Manchanda, Effect of structure of N,N dialkyl amides on the extraction of U(VI) and Th(IV): a thermodynamic study, Radiochimica Acta, 89 (2001) 447-452.

[39] N. Condamines, C. Musikas, The Extraction by N.N-Dialkylamides. Ii. Extraction of Actinide Cations, Solvent Extraction and Ion Exchange, 10 (1992) 69-100.

[40] J.S. Preston, A.C. Dupreez, Solvent-extraction of uranium(vi) and thorium(iv) from nitrate media by carboxylic-acid amides, Solvent Extraction and Ion Exchange, 13 (1995) 391-413.

[41] B.C. Challis, Challis, J.A., Amides and related compounds, comprehensive organic chemistry 2(1979).

[42] C. Berthon, Etude par RMN de la conformation des extractants à fonction amide en phase organique, Thèse de doctorat de l'université Clermont-Ferrand II, 1993.

[43] G. Ferru, Spéciation moléculaire et supramoléculaire des systèmes extractants à base de monoamides, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, 2013, pp. 235.

[44] S. Nave, C. Mandin, L. Martinet, L. Berthon, F. Testard, C. Madic, T. Zemb, Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition, Physical Chemistry Chemical Physics, 6 (2004) 799-808.

[45] P. Dannus, Modélisation physico-chimique de l'extraction de constituants inorganiques par des réactifs solvatants : Elaboration et application à l'extraction de l'acide nitrique et du nitrate d'uranyle par un monoamide, Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1991.

[46] L. Berthon, L. Martinet, F. Testard, C. Madic, T. Zemb, Solvent Penetration and Sterical Stabilization of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25 (2007) 545-576.

[47] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M.R. Antonio, R. Chiarizia, T. Zemb, Aggregation in Organic Solutions of Malonamides: Consequences for Water Extraction, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 607-637.

[48] H. Dozol, C. Berthon, Characterisation of the supramolecular structure of malonamides by application of pulsed field gradients in NMR spectroscopy, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 5162-5170.

[49] N. Descouls, C. Musikas, Extraction mechanisms of uranium(vi) ions by n,n-dialkylamides, Journal of the Less-Common Metals, 122 (1986) 265-274.

[50] E. Acher, Y.H. Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P.L. Solar, M.C. Charbonnel, Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations, Inorg. Chem., 55 (2016) 5558-5569.

[51] N. Condamines, Contribution à l'étude de l'extraction d'acides minéraux et de cations actinidesaux degrés d'oxydation (IV) et (VI) par les N,N-dialkylamides, Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1989.

[52] T. Yaita, H. Narita, S. Suzuki, S. Tachimori, H. Shiwaku, H. Motohashi, Structural study of holmium(III) and uranium(VI) organic ligand complexes by extended x-ray absorbtion fine-structure spectroscopy, J. Alloy. Compd., 271 (1998) 184-188.

[53] C.S. L. Bisel, M. Miguirditchian, Etude de la purification des concentres miniers d'uranium par le DEHiBA, NT CEA DEN/MAR/DRCP/SCPS/2010/34, 2010.

[54] P.N. Pathak, A.S. Kanekar, D.R. Prabhu, V.K. Manchanda, Comparison of Hydrometallurgical Parameters of N,N-Dialkylamides and of Tri-n-Butylphosphate, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 683-694.

[55] K.K. Gupta, V.K. Manchanda, S. Sriram, G. Thomas, P.G. Kulkarni, R.K. Singh, Third Phase Formation in the Extraction of Uranyl Nitrate by N,N-Dialkyl Aliphatic Amides, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18 (2000) 421-439.

[56] R.K. Jha, K.K. Gupta, P.G. Kulkarni, P.B. Gurba, P. Janardan, R.D. Changarani, P.K. Dey, P.N. Pathak, V.K. Manchanda, Third phase formation studies in the extraction of Th(IV) and U(VI) by N,N-dialkyl aliphatic amides, Desalination, 232 (2008) 225-233.

[57] C. Erlinger, L. Belloni, T. Zemb, C. Madic, Attractive interactions between reverse aggregates and phase separation in concentrated malonamide extractant solutions, Langmuir, 15 (1999) 2290-2300.

[58] L. Berthon, F. Testard, L. Martinet, T. Zemb, C. Madic, Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability, Comptes Rendus Chimie, 13 (2010) 1326-1334.

[59] C. Musikas, Solvent extraction for the chemical separations of the 5f elements, Inorg. Chim. Acta, 140 (1987) 197-206.

[60] C. Musikas, Potentiality of nonorganophosphorus extractants in chemical separations of actinides, Separation Science and Technology, 23 (1988) 1211-1226.

[61] V.K. Manchanda, P.N. Pathak, Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview, Sep. Purif. Technol., 35 (2004) 85-103.

[62] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, Extraction by n,n,n',n'-tetraalkyl-2-alkyl-propane-1,3-diamides .2. U(VI) and pu(IV), Solvent Extraction and Ion Exchange, 12 (1994) 297-323.

[63] C. Cuillerdier, C. Musikas, P. Hoel, L. Nigond, X. Vitart, Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions, Separation Science and Technology, 26 (1991) 1229-1244.

[64] C. Cuillerdier, C. Musikas, L. Nigond, Diamides as Actinide Extractants for Various Waste Treatments, Separation Science and Technology, 28 (1993) 155-175.

[65] L. Nigond, N. Condamines, P.Y. Cordier, J. Livet, C. Madic, C. Cuillerdier, C. Musikas, M.J. Hudson, Recent Advances in the Treatment of Nuclear Wastes by the Use of Diamide and Picolinamide Extractants, Separation Science and Technology, 30 (1995) 2075-2099.

[66] Y.S. Wang, S.X. Sun, Y.Z. Yang, B.R. Bao, Solvent extraction of uranyl(II) ion with N,N,N',N'-tetrabutylmalonamide from nitric acid solution, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 218 (1997) 123-125.

[67] Y. Cui, Y.F. Hu, Y.J. Zhang, S.H. Yin, G.X. Sun, Extraction of U(VI) with N,N'-dimethyl-N,N'-dioctylmalonamide from nitrate media, Russ. J. Inorg. Chem., 55 (2010) 468-471.

[68] T. Nakamura, C. Miyake, Coordination structures of lanthanide(III) and uranyl(VI) nitrato complexes with N,N'-dimethyl-N,N'-dibutylmalonamide .2, J. Alloy. Compd., 233 (1996) 1-14.

[69] G.J. Lumetta, B.K. McNamara, B.M. Rapko, J.E. Hutchison, Complexation of uranyl ion by tetrahexylmalonamides: an equilibrium modeling and infrared spectroscopic study, Inorg. Chim. Acta, 293 (1999) 195-205.

[70] O. Courson, M. Lebrun, R. Malmbeck, G. Pagliosa, K. Römer, B. Sätmark, J.P. Glatz, Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process.Part 1 - Demonstration of extraction performances and hydraulic behaviour of the solvent in a continuous process, Radiochimica Acta, 2000, pp. 857.

[71] L. Spjuth, J.O. Liljenzin, M.J. Hudson, M.G.B. Drew, P.B. Iveson, C. Madic, Comparison of extraction behaviour and basicity of some substituted malonamides, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18 (2000) 1-23.

[72] E.A. Mowafy, H.F. Aly, Extraction behaviours of Nd(III) Eu(III), La(III), Am(III), and U(VI) with some substituted malonamides from nitrate medium, Solvent Extraction and Ion Exchange, 20 (2002) 177-194.

[73] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, Extraction by n,n,n',n'-tetraalkyl-2-alkyl-propane-1,3-diamides .1. H2o, hno3 and hclo4, Solvent Extraction and Ion Exchange, 12 (1994) 261-296.

[74] L. martinet, Organisation supramoléculaire des phases organiques de malonamudes du procédé d'extraction DIAMEX, Université Paris XI, 2005.

[75] Y. Meridiano, organisation des molécules extractantes de type diamide : lien avec les propriétés extractantes ?, Thèse de doctorat de l'université Paris XI - Orsay, 2009, pp. 214.

[76] G.J. Lumetta, B.K. McNamara, B.M. Rapko, R.L. Sell, R.D. Rogers, G. Broker, J.E. Hutchison, Synthesis and characterization of mono- and bis-(tetraalkylmalonamide)uranium(VI) complexes, Inorg. Chim. Acta, 309 (2000) 103-108.

[77] S. Wahu, J.C. Berthet, P. Thuery, D. Guillaumont, M. Ephritikhine, R. Guillot, G. Cote, C. Bresson, Structural Versatility of Uranyl(VI) Nitrate Complexes That Involve the Diamide Ligand Et2N(C=O)(CH2)n(C=O)NEt2 (0 <= n <= 6), Eur. J. Inorg. Chem., (2012) 3747-3763.

[78] P.B. Ruikar, M.S. Nagar, Synthesis and characterization of some new monoamide and diamide complexes of plutonium(iv) and dioxouranium(vi) nitrates, Polyhedron, 14 (1995) 3125-3132.

[79] R.J. Ellis, M.R. Antonio, Coordination structures and supramolecular architectures in a cerium(III)-malonamide solvent extraction system, Langmuir, 28 (2012) 5987-5998.

[80] B. Gannaz, R. Chiarizia, M.R. Antonio, C. Hill, G. Cote, Extraction of lanthanides(III) and Am(III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25 (2007) 313-337.

[81] C. Den Auwer, M.C. Charbonnel, M.G.B. Drew, M. Grigoriev, M.J. Hudson, P.B. Iveson, C. Madic, M. Nierlich, M.T. Presson, R. Revel, M.L. Russell, P. Thuery, Crystallographic, X-ray absorption, and IR studies of solid- and solution-state structures of tris(nitrato) N,N,N ',N '-tetraethylmalonamide complexes of lanthanides. Comparison with the americium complex, Inorg. Chem., 39 (2000) 1487-1495.

[82] P. Thuery, M. Nierlich, M.C. Charbonnel, C. Den Auwer, J.P. Dognon, Complexation of lanthanum(III) nitrate by N,N ',N,N '-tetraethylmalonamide - Crystal structure of three polymorphic forms, Polyhedron, 18 (1999) 3599-3603.

[83] M.C. Charbonnel, J.L. Flandin, S. Giroux, C. Madic, J.P. Morel, Extraction of Ln(III) and Am(III) from nitrate media by malonamides and polydentate N-bearing ligands, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC 2002, 2 (2002) 1154-1160.

[84] R.J. Ellis, Y. Meridiano, J. Muller, L. Berthon, P. Guilbaud, N. Zorz, M.R. Antonio, T. Demars, T. Zemb, Complexation-induced supramolecular assembly drives metal-ion extraction, Chemistry, 20 (2014) 12796-12807.

[85] R.J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston, M.R. Antonio, Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles, Chemistry, 19 (2013) 2663-2675.

[86] P. Guilbaud, T. Zemb, Solute-induced microstructural transition from weak aggregates towards a curved film of surface-active extractants, Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry, 13 (2012) 687-691.

[87] Y. Sasaki, S. Tachimori, Extraction of actinides(III), (IV), (V), (VI), and lanthanides(III) by structurally tailored diamides, Solvent Extraction and Ion Exchange, 20 (2002) 21-34.

[88] H. Dozol, C. Berthon, Applications d'expériences DOSY à des systèmes agrégés en phase organique, Comptes Rendus Chimie, 9 (2006) 556-563.

[89] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muhl, LIQUID-LIQUID-EXTRACTION OF METAL-IONS WITH AMIDO PODANDS, Solvent Extraction and Ion Exchange, 9 (1991) 459-469.

[90] S. Tachimori, Y. Sasaki, S. Suzuki, Modification of TODGA-n-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III), Solvent Extraction and Ion Exchange, 20 (2002) 687-699.

[91] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO3-n-dodecane system, Solvent Extraction and Ion Exchange, 19 (2001) 91-103.

[92] S. Nave, G. Modolo, C. Madic, F. Testard, Aggregation Properties of N,N,N′,N′-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) in n-Dodecane, Solvent Extraction and Ion Exchange, 22 (2004) 527-551.

[93] T. Yaita, A.W. Herlinger, P. Thiyagarajan, M.P. Jensen, Influence of extractant aggregation on the extraction of trivalent f-element cations by a tetraalkyldiglycolamide, Solvent Extraction and Ion Exchange, 22 (2004) 553-571.

[94] M.P. Jensen, T. Yaita, R. Chiarizia, Reverse-micelle formation in the partitioning of trivalent f-element cations by biphasic systems containing a tetraalkyldiglycolamide, Langmuir, 23 (2007) 4765-4774.

[95] M.B. Singh, S.R. Patil, A.A. Lohi, V.G. Gaikar, Insight into nitric acid extraction and aggregation of N, N, N', N'-Tetraoctyl diglycolamide (TODGA) in organic solutions by molecular dynamics simulation, Separation Science and Technology, 53 (2018) 1361-1371.

[96] T. Kawasaki, S. Okumura, Y. Sasaki, Y. Ikeda, Crystal Structures of Ln(III) (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd) Complexes with N,N,N ',N '-Tetraethyldiglycolamide Associated with Homoleptic Ln(NO3)(6)) (3-), Bull. Chem. Soc. Jpn., 87 (2014) 294-300.

[97] S. Kannan, M.A. Moody, C.L. Barnes, P.B. Duval, Lanthanum(III) and uranyl(VI) diglycolamide complexes: Synthetic precursors and structural studies involving nitrate complexation, Inorg. Chem., 47 (2008) 4691-4695.

[98] Y. Sasaki, P. Rapold, M. Arisaka, M. Hirata, T. Kimura, C. Hill, G. Cote, An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25 (2007) 187-204.

[99] X.J. Peng, Y. Cui, J.F. Ma, Y.L. Li, G.X. Sun, Extraction of lanthanide ions with N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxa-diglycolamide from nitric acid media, Nucl. Sci. Tech., 28 (2017) 6.

[100] Z.P. Wang, H. Huang, S.D. Ding, X.Y. Hu, L.R. Zhang, Y. Liu, L.J. Song, Z.L. Chen, S.M. Li, Extraction of trivalent americium and europium with TODGA homologs from HNO3 solution, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 313 (2017) 309-318.

[101] D.M. Brigham, A.S. Ivanov, B.A. Moyer, L.H. Delmau, V.S. Bryantsev, R.J. Ellis, Trefoil-Shaped Outer-Sphere Ion Clusters Mediate Lanthanide(III) Ion Transport with Diglycolamide Ligands, J. Am. Chem. Soc., 139 (2017) 17350-17358.

[102] A.G. Baldwin, A.S. Ivanov, N.J. Williams, R.J. Ellis, B.A. Moyer, V.S. Bryantsev, J.C. Shafer, Outer-Sphere Water Clusters Tune the Lanthanide Selectivity of Diglycolamides, ACS Central Sci., 4 (2018) 739-747.

[103] M.R. Antonio, D.R. McAlister, E.P. Horwitz, An europium(III) diglycolamide complex: insights into the coordination chemistry of lanthanides in solvent extraction, Dalton Transactions, 44 (2015) 515-521.

[104] R.J. Ellis, D.M. Brigham, L. Delmau, A.S. Ivanov, N.J. Williams, M.N. Vo, B. Reinhart, B.A. Moyer, V.S. Bryantsev, "Straining" to Separate the Rare Earths: How the Lanthanide Contraction Impacts Chelation by Diglycolamide Ligands, Inorg. Chem., 56 (2017) 1152-1160.

[105] A. Sengupta, S.M. Ali, K.T. Shenoy, Understanding the complexation of the Eu3+ ion with TODGA, CMPO, TOPO and DMDBTDMA: Extraction, luminescence and theoretical investigation, Polyhedron, 117 (2016) 612-622.

[106] M. Arisaka, T. Kimura, Thermodynamic and Spectroscopic Studies on Am(III) and Eu(III) in the Extraction System of N,N,N ',N '-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide in n-Dodecane/Nitric Acid, Solvent Extraction and Ion Exchange, 29 (2011) 72-85.

[107] A.S. Suneesh, Molecular dynamic simulations in diglycolamides-Eu(NO3)3 system, Journal of computational Chemistry and molecular modelling, 1 (2016).

[108] E.A. Mowafy, D. Mohamed, Extraction behavior of trivalent lanthanides from nitric acid medium by selected structurally related diglycolamides as novel extractants, Sep. Purif. Technol., 128 (2014) 18-24.

[109] S. Rajeswari, M.P. Antony, P.R. Vasudeva Rao, Evaluation of hydrodynamic suitability of N,N-didodecyl N′,N′-di-octyl diglycolamide: a potential candidate for minor actinide partitioning, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 306 (2015) 407-415.

[110] A.S. Kanekar, S.A. Ansari, R.B. Gujar, D.R. Prabhu, P.N. Pathak, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, Hydrodynamic properties for N,N,N',N'-tetraalkyl diglycolamides dissolved in n-dodecane system, Can. J. Chem. Eng., 90 (2012) 682-689.

[111] J. Ravi, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao, Solvent extraction behavior of trivalent metal ions in diglycolamides having same carbon to oxygen ratio, Separation Science and Technology, 51 (2016) 32-40.

[112] G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from a PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability tests, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25 (2007) 703-721.

[113] B. Abecassis, F. Testard, T. Zemb, L. Berthon, C. Madic, Effect of n-octanol on the structure at the supramolecular scale of concentrated dimethyldioctylhexylethoxymalonamide extractant solutions, Langmuir, 19 (2003) 6638-6644.

[114] N.M. Rice, H.M.N.H. Irving, M.A. Leonard, Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993), Pure and Applied Chemistry, 1993, pp. 2373.

[115] A. Geist, G. Modolo, TODGA Process Development: an improved solvent formulation, Proceedings of Global 2009, Paris, France, September 6-11, DOI (2009).

[116] T. Prathibha, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, Comparison in the aggregation behaviour of amide extractant systems by dynamic light scattering and ATR-FTIR spectroscopy, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., 538 (2018) 651-660.

[117] D. Whittaker, A. Geist, G. Modolo, R. Taylor, M. Sarsfield, A. Wilden, Applications of Diglycolamide Based Solvent Extraction Processes in Spent Nuclear Fuel Reprocessing, Part 1: TODGA, Solvent Extraction and Ion Exchange, 36 (2018) 223-256.

[118] K. Fischer, Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern, Angewandte Chemie, 48 (1935) 394-396.

[119] E. Scholz, Karl Fischer Titration, 1984.

[120] How does X-ray Fluorescence (XRF) work, www.bruker.com.

[121] R. Colton, A. Dagostino, J.C. Traeger, Electrospray mass spectrometry applied inorganic and organometallic chemistry, Mass Spectrom. Rev., 14 (1995) 79-106.

[122] J.A. Loo, Studying noncovalent protein complexes by electrospray ionization mass spectrometry, Mass Spectrom. Rev., 16 (1997) 1-23.

[123] V.B. Di Marco, G.G. Bombi, Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) in the study of metal-ligand solution equilibria, Mass Spectrom. Rev., 25 (2006) 347-379.

[124] J.M. Daniel, S.D. Friess, S. Rajagopalan, S. Wendt, R. Zenobi, Quantitative determination of noncovalent binding interactions using soft ionization mass spectrometry, Int. J. Mass Spectrom., 216 (2002) 1-27.

[125] J.A. Loo, Electrospray ionization mass spectrometry: a technology for studying noncovalent macromolecular complexes, Int. J. Mass Spectrom., 200 (2000) 175-186.

[126] M.R. Antonio, R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, N. Zorz, C. Hill, G. Cote, Aggregation in Solvent Extraction Systems Containing a Malonamide, a Dialkylphosphoric Acid and their Mixtures, Separation Science and Technology, 43 (2008) 2572-2605.

[127] T. Retegan, L. Berthon, C. Ekberg, A. Fermvik, G. Skarnemark, N. Zorz, Electrospray Ionization Mass Spectrometry Investigation of BTBP - Lanthanide(III) and Actinide(III) Complexes, Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 663-682.

[128] E. Leclerc, D. Guillaumont, P. Guilbaud, L. Berthon, Mass spectrometry and theoretical investigation of di-alkylphosphoric acid-lanthanide complexes, Radiochimica Acta, 96 (2008) 85-92.

[129] J.M. Muller, C. Berthon, L. Couston, N. Zorz, J.-P. Simonin, L. Berthon, Extraction of Lanthanides(III) by a Mixture of a Malonamide and a Dialkyl Phosphoric Acid, Solvent Extraction and Ion Exchange, 34 (2016) 141-160.

[130] R.J. Ellis, Critical Exponents for Solvent Extraction Resolved Using SAXS, The Journal of Physical Chemistry B, 118 (2014) 315-322.

[131] A. Gomez, K.Q. Tang, Charge and fission of droplets in electrostatic sprays, Phys. Fluids, 6 (1994) 404-414.

[132] P. Kebarle, A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry, J. Mass Spectrom., 35 (2000) 804-817.

[133] P. Kebarle, M. Peschke, On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions, Anal. Chim. Acta, 406 (2000) 11-35.

[134] Principe de la source électrospray, http://masse-spec.fr/electrospray.

[135] A.T. Blades, M.G. Ikonomou, P. Kebarle, Mechanism of electrospray mass-spectrometry - electrospray as an electrolysis cell, Anal. Chem., 63 (1991) 2109-2114.

[136] M. Schafer, M. Drayss, A. Springer, P. Zacharias, K. Meerholz, Radical cations in electrospray mass spectrometry: Formation of open-shell species, examination of the fragmentation behaviour in ESI-MSn and reaction mechanism studies by detection of transient radical cations, Eur. J. Org. Chem., DOI (2007) 5162-5174.

[137] C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. LefranÇOis, M. Hebrant, C. Tondre, Effect of nitric acid extraction on phase behavior, microstructure and interactions between primary aggregates in the system dimethyldibutyltetradecylmalonamide (dmdbtdma) / n-dodecane / water: A phase analysis and small angle x-ray scattering (saxs) characterisation study, Solvent Extraction and Ion Exchange, 16 (1998) 707-738.

[138] S. Nielsen, R. Gillilan, N. Ando, Synchrotron-based small-angle X-ray scattering of proteins in solution, 2014.

[139] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz, D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, A 2nd generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 5179-5197.

[140] D.A. Case, T.E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K.M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang, R.J. Woods, The Amber biomolecular simulation programs, J. Comput. Chem., 26 (2005) 1668-1688.

[141] W. Kunz, L. Belloni, O. Bernard, B.W. Ninham, Osmotic coefficients and surface tensions of aqueous electrolyte solutions: Role of dispersion forces, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 2398-2404.

[142] V.B. D.A. Case, J.T. Berryman, R.M. Betz, Q. Cai, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E., H.G. Duke, A.W. Goetz, S. Gusarov, N. Homeyer, P. Janowski, J. Kaus, I. Kolossváry, A. Kovalenko,, S.L. T.S. Lee, T. Luchko, R. Luo, B. Madej, K.M. Merz, F. Paesani, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui,, G.S. R. Salomon-Ferrer, C.L. Simmerling, W. Smith, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, R.M. Wolf, X., W.a.P.A. Kollman, AMBER 14, University of California, San Francisco, 2014.

[143] J. Caldwell, L.X. Dang, P.A. Kollman, Implementation of nonadditive intermolecular potentials by use of molecular-dynamics - development of a water water potential and water ion cluster interactions, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 9144-9147.

[144] T. Hunt, B. Todd, On the Arnold cat map and periodic boundary conditions for planar elongational flow, 2003.

[145] T. Darden, D. York, L. Pedersen, Particle mesh ewald - an n.Log(n) method for ewald sums in large systems, J. Chem. Phys., 98 (1993) 10089-10092.

[146] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, Annalen der Physik, 369 (1921) 253-287.

[147] T. Fox, P.A. Kollman, Application of the RESP methodology in the parametrization of organic solvents, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 8070-8079.

[148] C.I. Bayly, P. Cieplak, W.D. Cornell, P.A. Kollman, A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges - the resp model, J. Phys. Chem., 97 (1993) 10269-10280.

[149] E.C. Meng, P.A. Kollman, Molecular dynamics studies of the properties of water around simple organic solutes, J. Phys. Chem., 100 (1996) 11460-11470.

[150] P. Guilbaud, G. Wipff, Force field representation of the UO22+ cation from free energy MD simulations in water. Tests on its 18-crown-6 and NO3- adducts, and on its calix 6 arene(6-) and CMPO complexes, Theochem-J. Mol. Struct., 366 (1996) 55-63.

[151] T.N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J.J. Molina, P. Guilbaud, J.F. Dufreche, Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions, J. Chem. Phys., 142 (2015) 11.

[152] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F.v. Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, The Journal of Chemical Physics, 81 (1984) 3684-3690.

[153] L. Martinez, R. Andrade, E.G. Birgin, J.M. Martinez, PACKMOL: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations, J. Comput. Chem., 30 (2009) 2157-2164.

[154] T. Rog, K. Murzyn, K. Hinsen, G.R. Kneller, nMoldyn: A program package for a neutron scattering oriented analysis of Molecular Dynamics simulations, J. Comput. Chem., 24 (2003) 657-667.

[155] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: Visual molecular dynamics, J. Mol. Graph., 14 (1996) 33-38.

[156] D. Frezzato, F. Rastrelli, A. Bagno, Nuclear Spin Relaxation Driven by Intermolecular Dipolar Interactions: The Role of Solute−Solvent Pair Correlations in the Modeling of Spectral Density Functions, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 5676-5689.

[157] D.R. Roe, T.E. Cheatham, PTRAJ and CPPTRAJ: Software for Processing and Analysis of Molecular Dynamics Trajectory Data, J. Chem. Theory Comput., 9 (2013) 3084-3095.

[158] M. Tomsic, A. Jamnik, G. Fritz-Popovski, O. Glatter, L. Vlcek, Structural properties of pure simple alcohols from ethanol, propanol, butanol, pentanol, to hexanol: Comparing Monte Carlo simulations with experimental SAXS data, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 1738-1751.

[159] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, K. Ruiz, A.R. Castera, P. Bauduin, O. Diat, F. Chemat, Comprehension of direct extraction of hydrophilic antioxidants using vegetable oils by polar paradox theory and small angle X-ray scattering analysis, Food Chem., 173 (2015) 873-880.

[160] G. Topping, Infra-red assignments and force constants in metal-nitrato complexes, Spectrochimica Acta, 21 (1965) 1743-&.

[161] B.O. Field, C.J. Hardy, Inorganic nitrates and nitrato-compounds, Quarterly Reviews, 18 (1964) 361-388.

[162] P. Kebarle, U.H. Verkerk, Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase, what we know now, Mass Spectrom. Rev., 28 (2009) 898-917.

[163] M.J. Keith-Roach, A review of recent trends in electrospray ionisation-mass spectrometry for the analysis of metal-organic ligand complexes, Anal. Chim. Acta, 678 (2010) 140-148.

[164] N.G. Tsierkezos, J. Roithová, D. Schröder, M. Ončák, P. Slavíček, Can Electrospray Mass Spectrometry Quantitatively Probe Speciation? Hydrolysis of Uranyl Nitrate Studied by Gas-Phase Methods, Inorg. Chem., 48 (2009) 6287-6296.

[165] G.S. Groenewold, M.J. van Stipdonk, J. Oomens, W.A. de Jong, M.E. McIlwain, The gas-phase bis-uranyl nitrate complex [(UO2)2(NO3)5]−: Infrared spectrum and structure, Int. J. Mass Spectrom., 308 (2011) 175-180.

[166] A.P. Hunter, A.M.J. Lees, A.W.G. Platt, Synthesis, structures and mass spectrometry of lanthanide nitrate complexes with tricyclohexylphosphine oxide, Polyhedron, 26 (2007) 4865-4876.

[167] D. Bongiorno, L. Ceraulo, G. Giorgi, S. Indelicato, V.T. Liveri, Do electrospray mass spectra of surfactants mirror their aggregation state in solution?, J. Mass Spectrom., 46 (2011) 1262-1267.

[168] L. Ceraulo, G. Giorgi, V.T. Liveri, D. Bongiorno, S. Indelicato, F. Di Gaudio, S. Indelicato, Review Mass spectrometry of surfactant aggregates, Eur. J. Mass Spectrom., 17 (2011) 525-541.

[169] D. Magnusson, A. Geist, R. Malmbeck, G. Modolo, A. Wilden, Flow-Sheet Design for an Innovative SANEX Process Using TODGA and SO3-Ph-BTP, Procedia Chemistry, 7 (2012) 245-250.

[170] J.M. Muller, C. Berthon, L. Couston, D. Guillaumont, R.J. Ellis, N. Zorz, J.P. Simonin, L. Berthon, Understanding the synergistic effect on lanthanides(III) solvent extraction by systems combining a malonamide and a dialkyl phosphoric acid, Hydrometallurgy, 169 (2017) 542-551.

[171] O. Pecheur, S. Dourdain, D. Guillaumont, J. Rey, P. Guilbaud, L. Berthon, M.G. Charbonnel, S. Pellet-Rostaing, F. Testard, Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid-Liquid Extraction System: An Intrinsic Ligands Property?, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 2814-2823.

[172] J. Rey, S. Dourdain, L. Berthon, J. Jestin, S. Pellet-Rostaing, T. Zemb, Synergy in Extraction System Chemistry: Combining Configurational Entropy, Film Bending, and Perturbation of Complexation, Langmuir, 31 (2015) 7006-7015.

[173] K. Schug, H.M. McNair, Adduct formation in electrospray ionization. Part 1: Common acidic pharmaceuticals, J. Sep. Sci., 25 (2002) 760-766.

[174] G.B. Wang, A.J. Johnson, I.A. Kaltashov, Evaluation of Electrospray Ionization Mass Spectrometry as a Tool for Characterization of Small Soluble Protein Aggregates, Anal. Chem., 84 (2012) 1718-1724.

[175] K. Schug, H.M. McNair, Adduct formation in electrospray ionization mass spectrometry II. Benzoic acid derivatives, J. Chromatogr. A, 985 (2003) 531-539.

[176] A. Paquet, O. Diat, L. Berthon, P. Guilbaud, Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations, Journal of Molecular Liquids, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.051(2018).

[177] P.B. Ruikar, M.S. Nagar, S.A. Pai, M.S. Subramanian, Extraction of uranium(vi) and plutonium(iv) with some aliphatic amides, J. Radioanal. Nucl. Chem.-Artic., 150 (1991) 473-481.

[178] K.K. Gupta, V.K. Manchanda, M.S. Subramanian, R.K. Singh, Thermodynamics of extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) with some long-chain aliphatic amides, Radiochimica Acta, 85 (1999) 103-106.

[179] T. Vasudevan, M.S. Murali, M.S. Nagar, J.N. Mathur, Extraction of U(VI) from nitrate and thiocyanate media with monoamides, Solvent Extraction and Ion Exchange, 20 (2002) 665-686.

ANNEXE 1 : Données bibliographiques sur l'extraction de nitrate d'uranyle par les monoamides

Influence des groupements R_2 et R_3 liés à l'azote					
Dérivés d'hexanamides (R_1 = -C_5H_9)					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DBHA R_2 et R_3 = C_4H_9	0,03M<[L]<0,3M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3,5M	2,1	22,9	[177]
DHHA R_2 et R_3 = C_6H_{13}	0,1M<[L]<0,6M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3,5M	1,94	26,91	[178]
Dérivés d'octanamides (R_1 = -C_7H_{13})					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DBOA R_2 et R_3 = C_4H_9	0,03M<[L]<0,3M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3,5M	2,1	28,2	[177]
DHOA R_2 et R_3 = C_6H_{13}	0,1M<[L]<0,6M dodécane - 25°C - U<10^{-4}M	HNO_3 3,5M	≈2	30,9	[178]
DOOA R_2 et R_3 = C_8H_{17}	0,03M<[L]<0,3M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 2M	1,97	-	[34]
Dérivés de décanamides (R_1 = -C_9H_{17})					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DBDA R_2 et R_3 = C_4H_9	0,1M<[L]<0,3M dodécane - 25°C - U traces	$NaNO_3$ 5M	2	4,68	[179]
DHDA R_2 et R_3 = C_6H_{13}	0,1M<[L]<0,3M dodécane - 25°C - U traces	$NaNO_3$ 5M	2	8,51	[179]
Dérivés d'isobutyramides (R_1 = -$CH(CH_3)_2$)					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DHiBA R_2 et R_3 = C_6H_{13}	0,1M<[L]<0,6M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 2M	2,2	1,17	[33]
DEHiBA R_2 et R_3 = $(C_2H_5)C_6H_{12}$	0,1M<[L]<1M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 2M	2,1	3,7	[32]

Tableau A.1 : Influence des groupements R_2 et R_3 liés à l'azote sur la pente et la constante d'extraction

Influence des groupements R_1 liés au carbonyle					
Dérivés de N,N-dibutylamides (R_2 et R_3 = -C_4H_9)					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DBHA $R_1 = C_5H_{11}$	0,03M<[L]<0,3M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3,5M	2,1	22,9	[177]
DBOA $R_1 = C_4H_9$	0,03M<[L]<0,3M dodécane - 25°C – U traces	HNO_3 3,5M	2,1	28,2	[177]
DBDA $R_1 = C_9H_{19}$	0,03M<[L]<0,3M dodécane - 25°C – U traces	HNO_3 3,5M	2,1	63,1	[177]
Dérivés de N,N-dihexylamides (R_2 et R_3 = -C_6H_{13})					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DHBA $R_1 = C_3H_7$	0,1M<[L]<0,6M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 2M	2,2	2,91	[33]
DHHA $R_1 = C_5H_{11}$	0,1M<[L]<0,6M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3,5M	1,94	26,91	[55]
DHOA $R_1 = C_7H_{15}$	0,1M<[L]<0,6M dodécane - 25°C - U<10^{-4}M	HNO_3 3,5M	1,79	30,9	[55]
DHDA $R_1 = C_9H_{19}$	[L] = 0,5M dodécane - 25°C - U<10^{-3}M	HNO_3 3,5M	-	29,51	[178]
Dérivés de N,N-di-(éthyl-2-hexyl)amides (R_2 et R_3 = -$CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$)					
Monoamide	Conditions	Milieux aqueux	Pente	K'U	Références
DEHAA $R_1 = CH_3$	0,1M<[L]<1M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3M	1,97	34	[38] [36]
DEHPA $R_1 = C_2H_5$	[L] = 1M dodécane - 25°C - U=10^{-4}M	HNO_3 3M	-	6,16	[38] [36]
DEHiBA $R_1 = CH(CH_3)_2$	[L] = 1M dodécane - 25°C - U=10^{-4}M	HNO_3 3M	-	1,7	[38] [36]
DEHPVA $R_1 = C(CH_3)_3$	0,1M<[L]<1M dodécane - 25°C - U traces	HNO_3 3M	2,07	0,51	[38] [36]

Tableau A.2 : Influence du groupement R_1 liés à la fonction carbonyle sur la pente et la constante d'extraction

ANNEXE 2 : Paramètres des simulations de dynamique moléculaire

Paramètres d'entrée pour les simulations de dynamique moléculaire avec AMBER 14

- Equilibrage :

```
imin = 0, irest = 0,
 ntt=1,
 ntb = 2, ntp = 1, comp = 144, taup = 5,0,
 cut = 15,0,
 ntc = 2, ntf = 2,
 tempi = 100,0, temp0 = 298,0, tautp = 0,5,
 nstlim = 5000000, dt = 0,001,
 ioutfm = 1,
 ntpr = 10000, ntwx = 10000, ntwr = 10000,
 ipol=1,
 iwrap = 1,
&end
&ewald
 order=5,
 verbose=0,
 diptau=9,9,
&end
```

- Production :

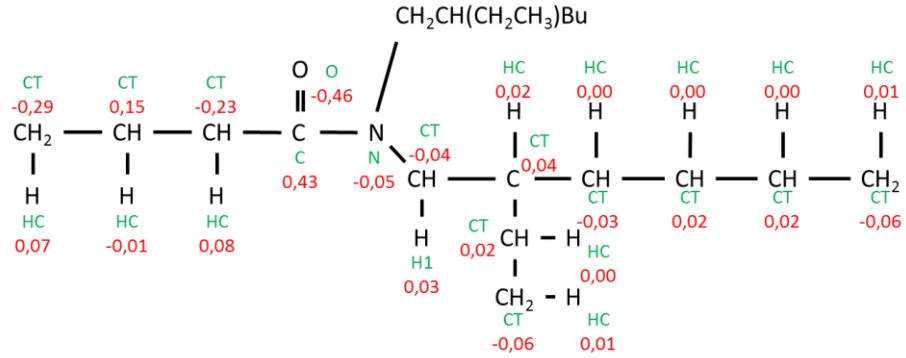
```
imin = 0, irest = 1, ntx = 5,
 ntt=1,
 ntb = 2, ntp = 1, comp = 144,
 cut = 15,
 ntc = 2, ntf = 2,
 tempi = 298,0, temp0 = 298,0, tautp = 0,5,
 nstlim = 5000000, dt = 0,001,
 ioutfm = 1,
 ntpr = 10000, ntwx = 2000, ntwr = 10000,
 ipol=1,
 iwrap = 1,
&end
&ewald
 order=5,
 verbose=0,
 diptau=9,9,
&end
```

Paramètres pour le calcul des intensités diffusées avec nMOLDYN

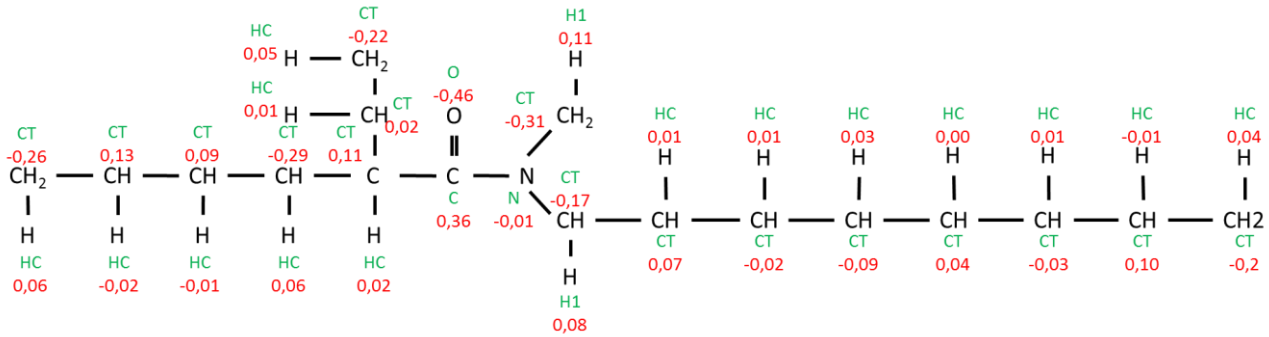
parameters['deuteration'] = "no"
parameters['pyroserver'] = "multiprocessor:8"
parameters['qshellvalues'] = "0,0:30,0:0,1"
parameters['qshellwidth'] = 2,0
parameters['qvectorsdirection'] = "no"
parameters['qvectorsgenerator'] = "3D isotropic"
parameters['qvectorspershell'] = 100
parameters['subset'] = "all"
parameters['weights'] = "atomicNumber"

Types d'atomes et charges partielles utilisées dans les simulations de dynamique moléculaire (type d'atome en vert et charge partielle en rouge)

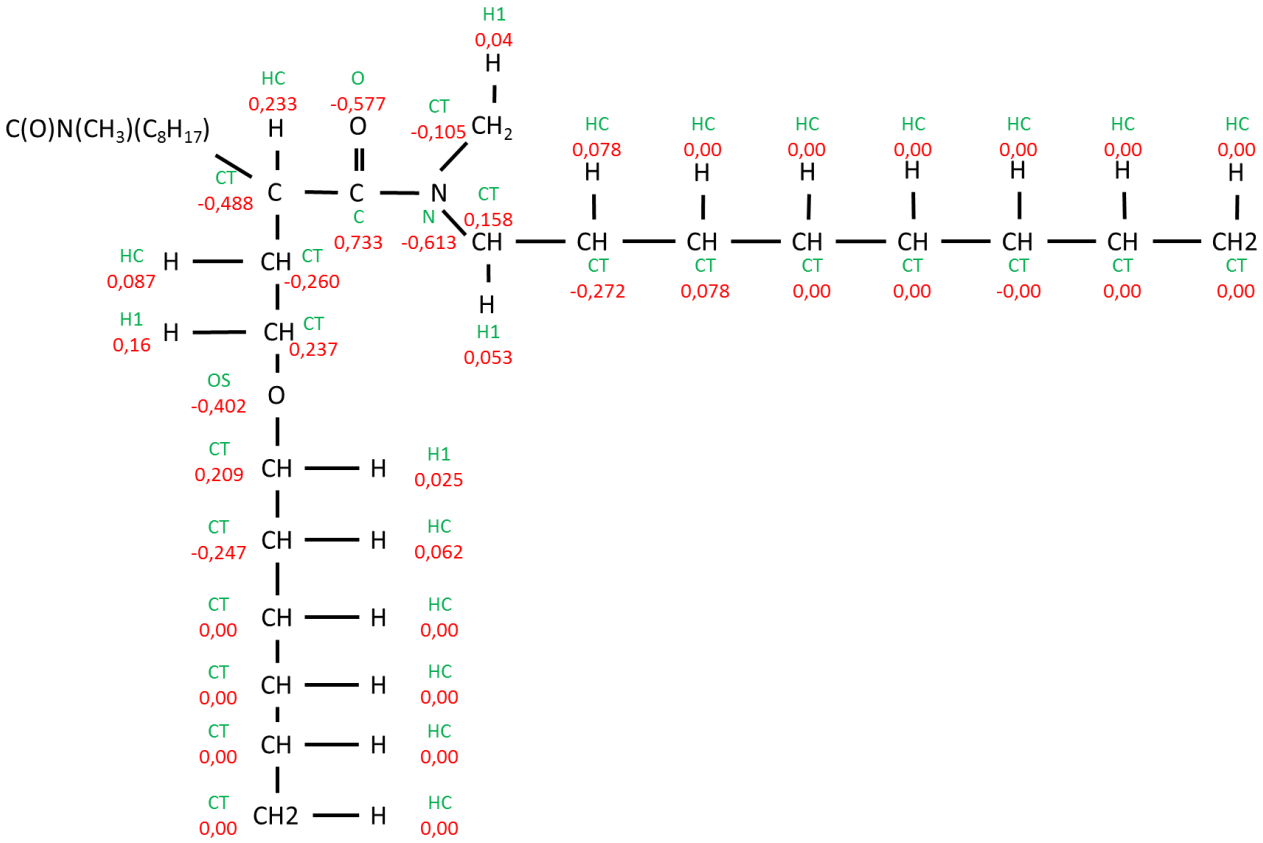
- DEHBA



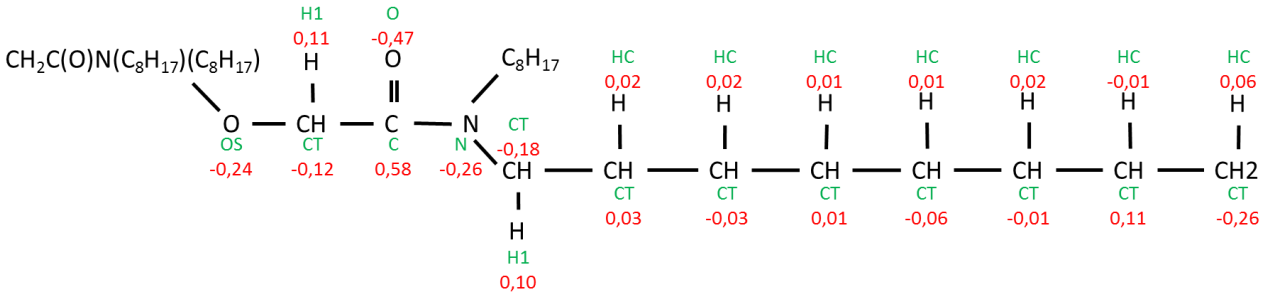
- MOEHA



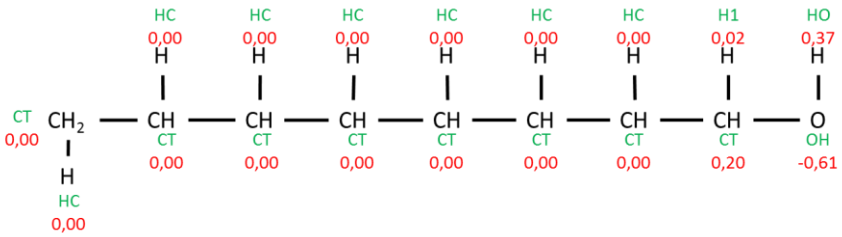
- DMDOHEMA



- TODGA



- octanol



Fonctions de distribution radiale et intégrale

- **DEHBA 0,5 mol/L**

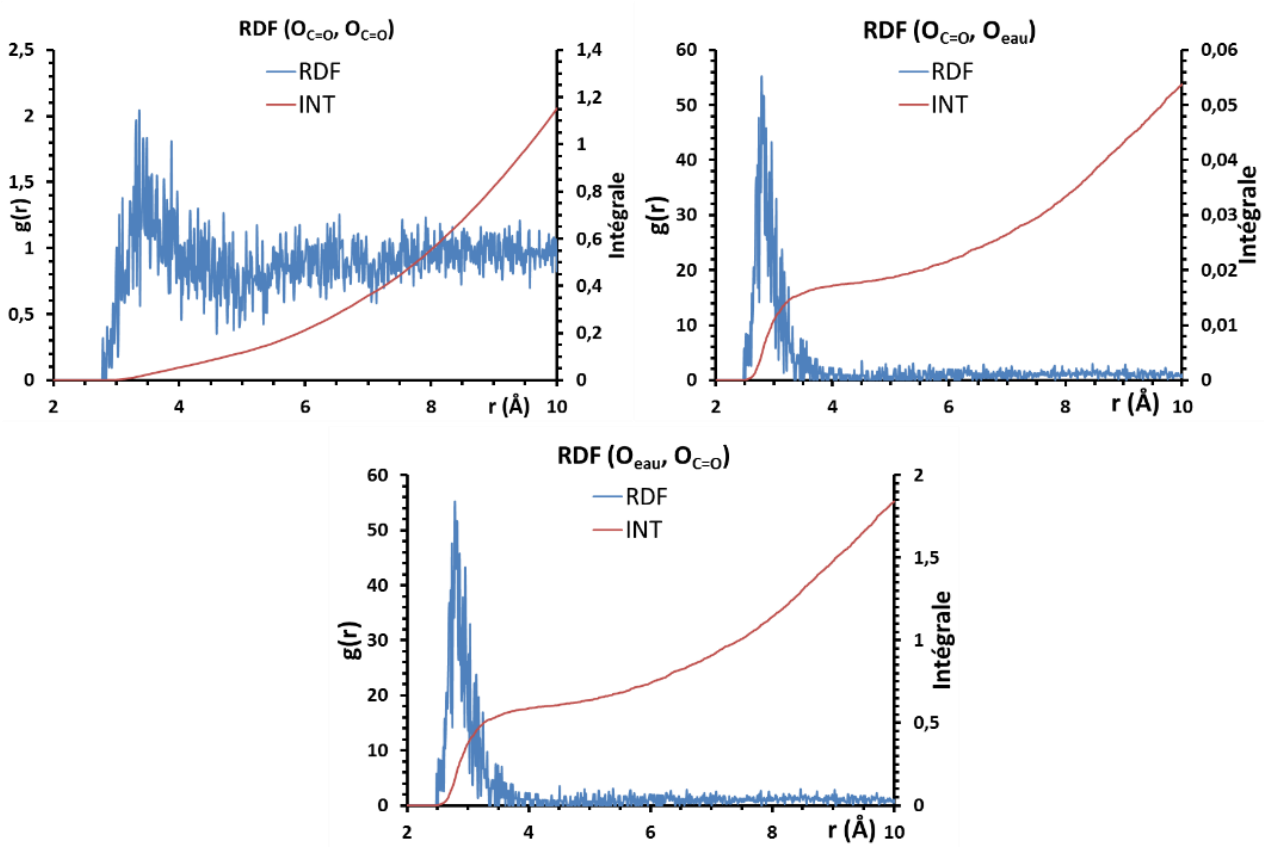


Figure A.1 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 0,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **DEHBA 1 mol/L**

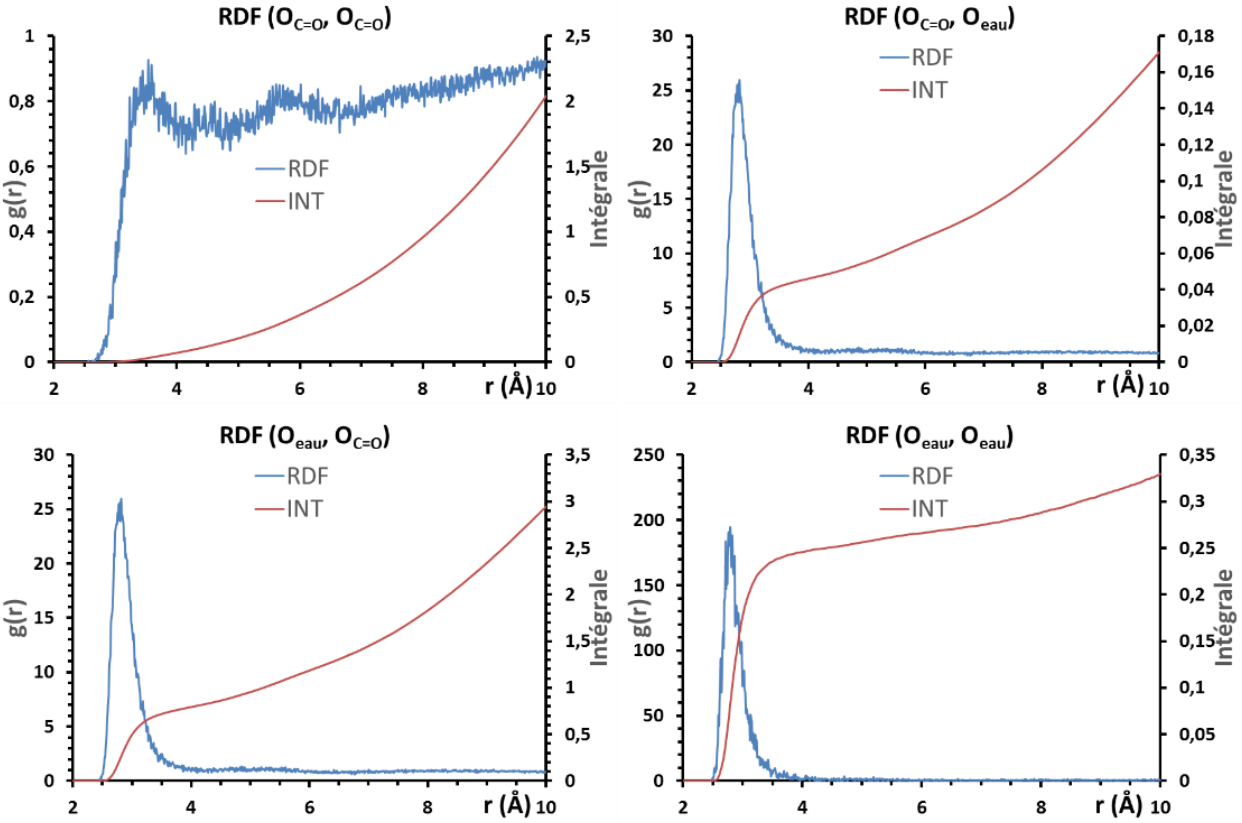


Figure A.2 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 1mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **DEHBA 1,5 mol/L**

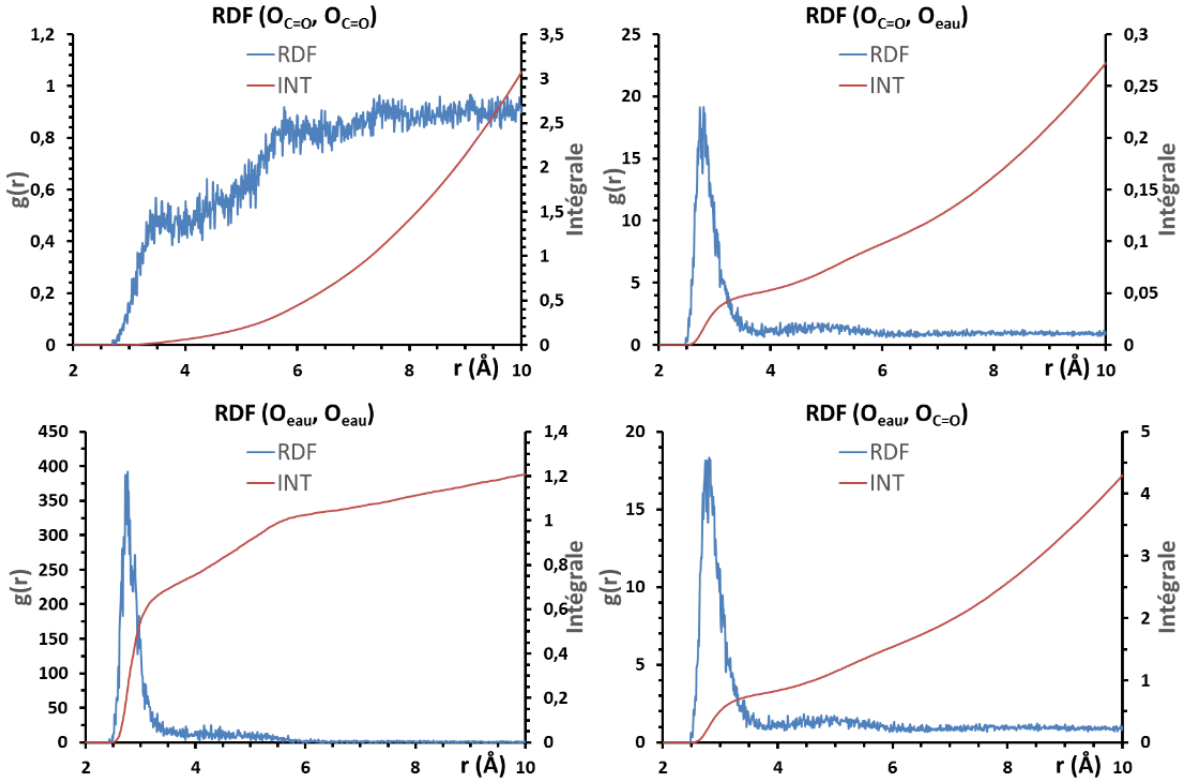


Figure A.3 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 1,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **DEHBA 2 mol/L**

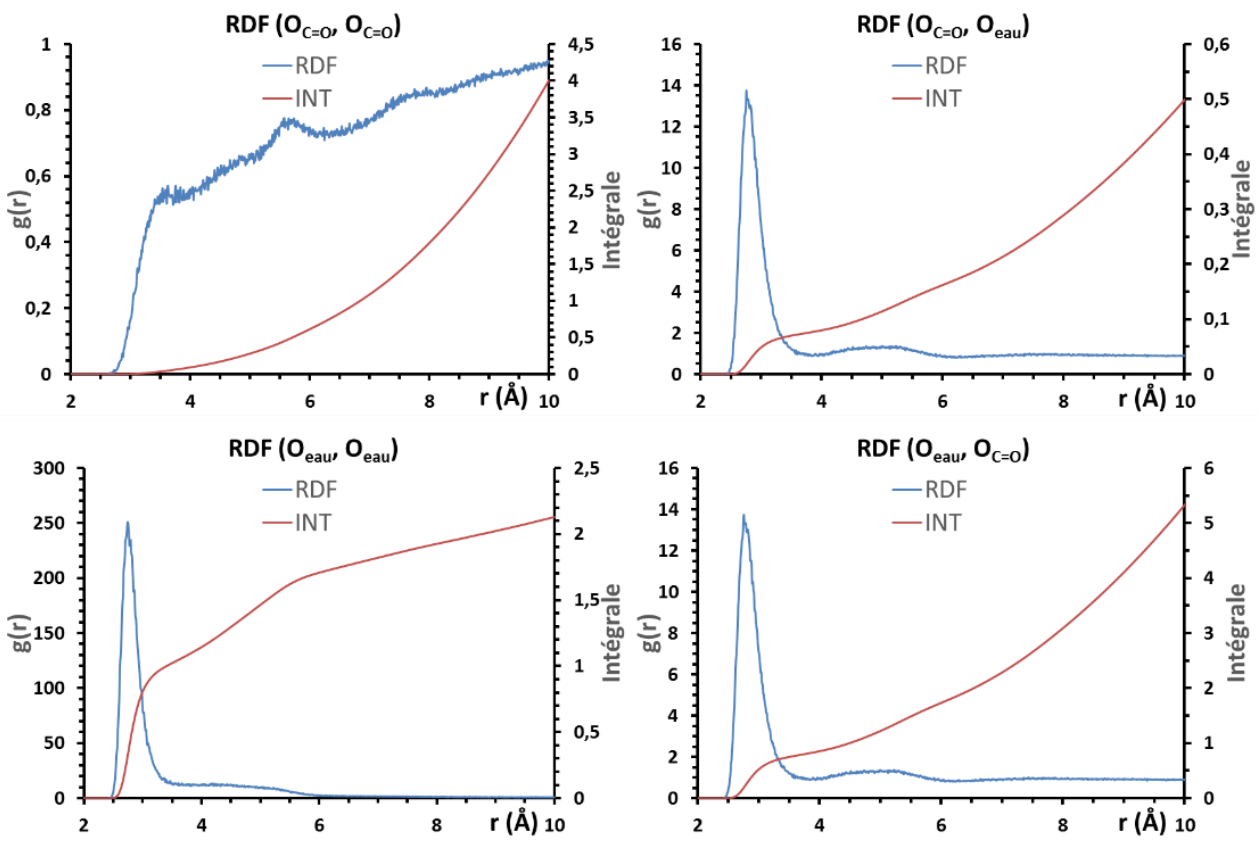


Figure A.4 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 2 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **MOEHA 0,5 mol/L**

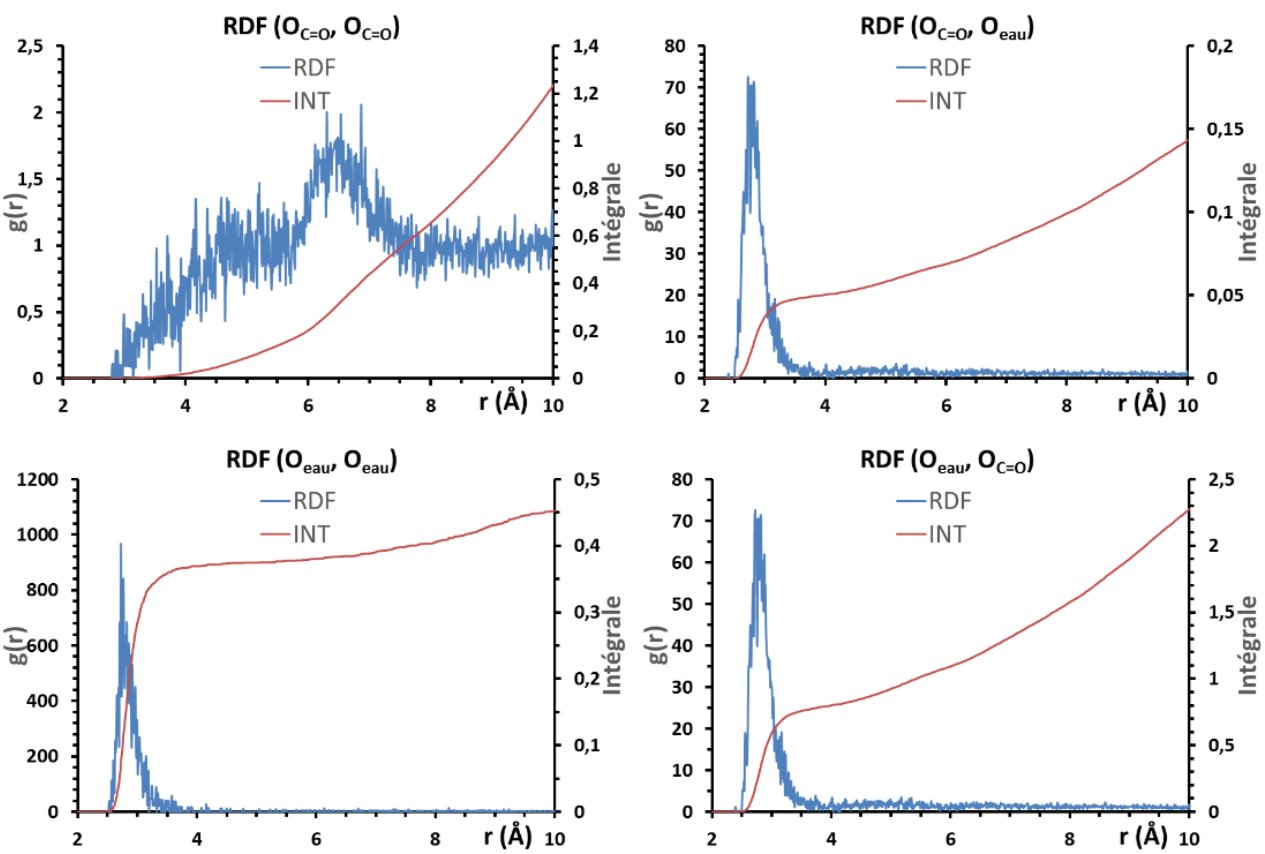


Figure A.5 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 0,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **MOEHA 1 mol/L**

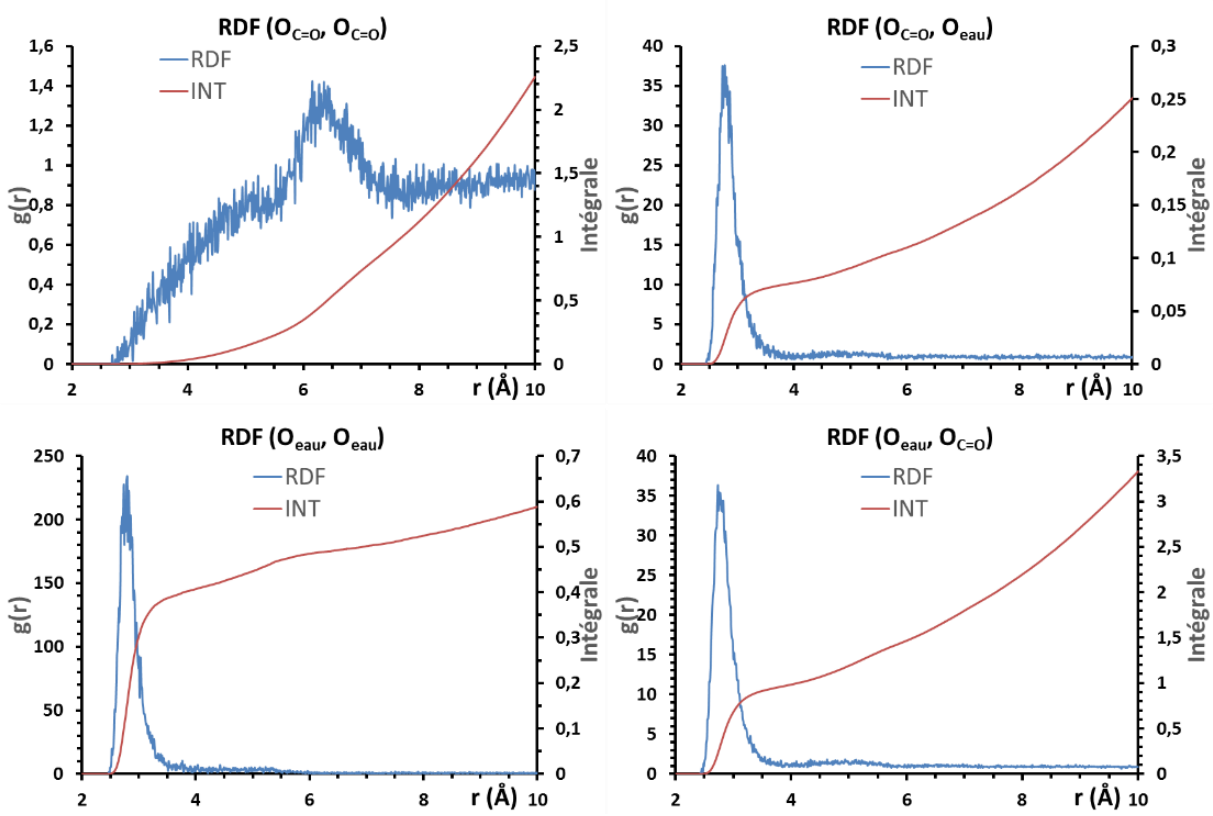


Figure A.6 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 1mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **MOEHA 1,5 mol/L**

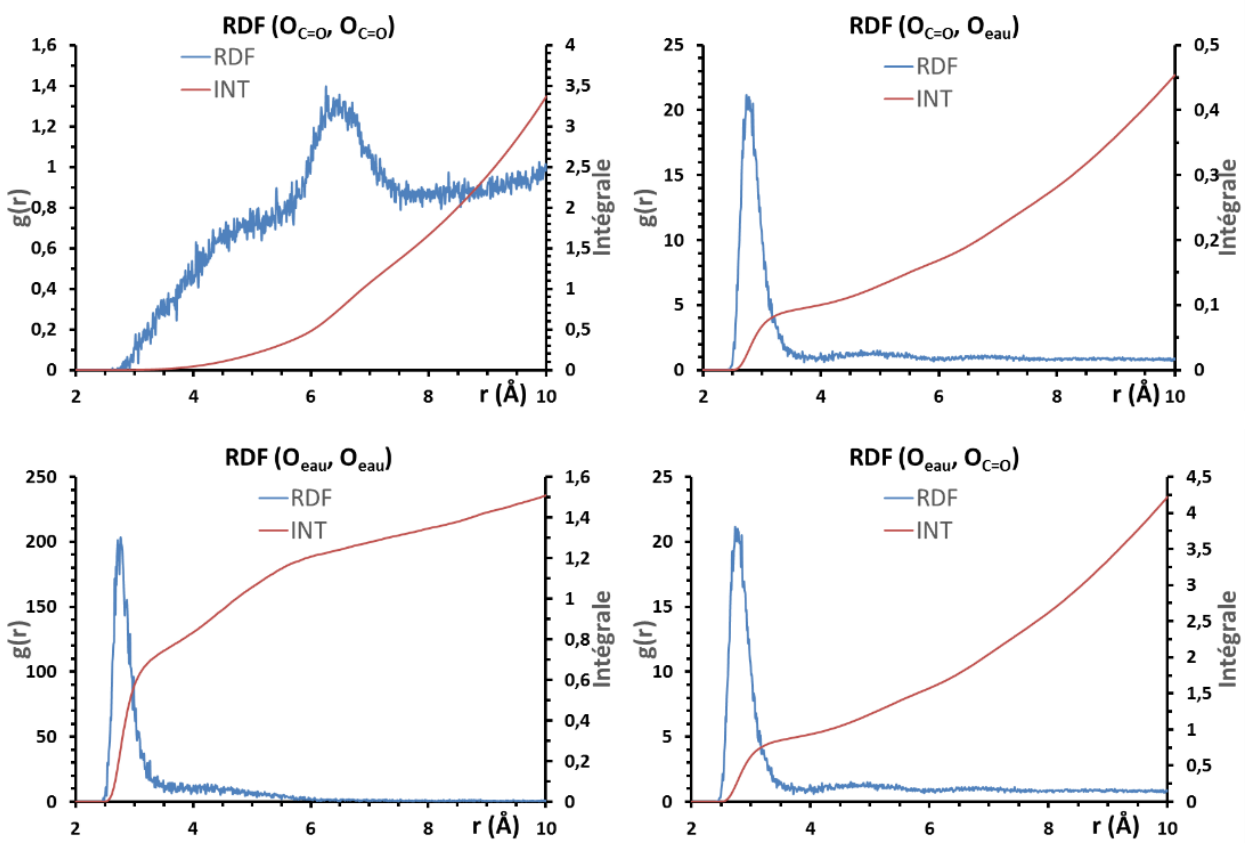


Figure A.7 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 1,5 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

- **MOEHA 2 mol/L**

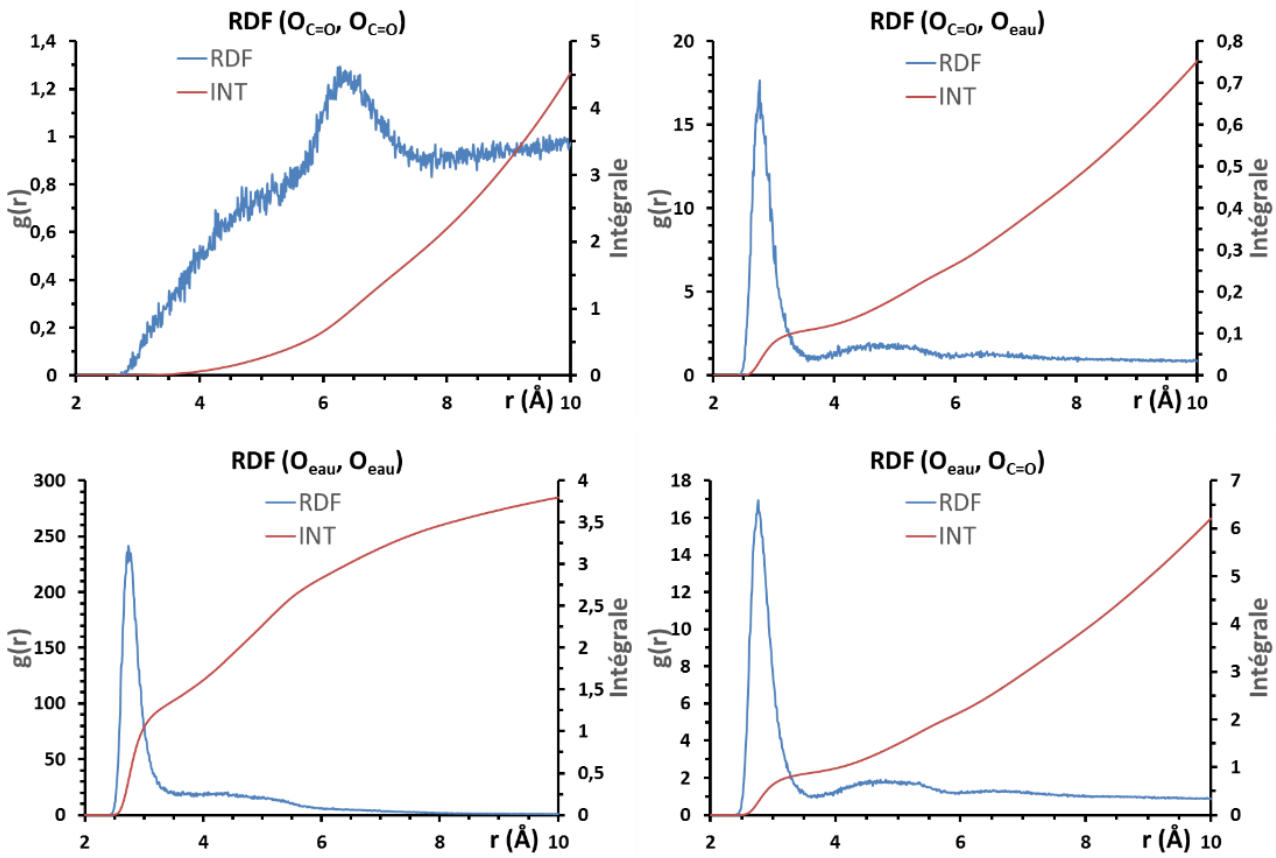


Figure A.8 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 2 mol/L dans l'heptane après extraction d'eau.

ANNEXE 4 : Phases organiques de monoamide après extraction de nitrate d'uranyle

Spectres IR

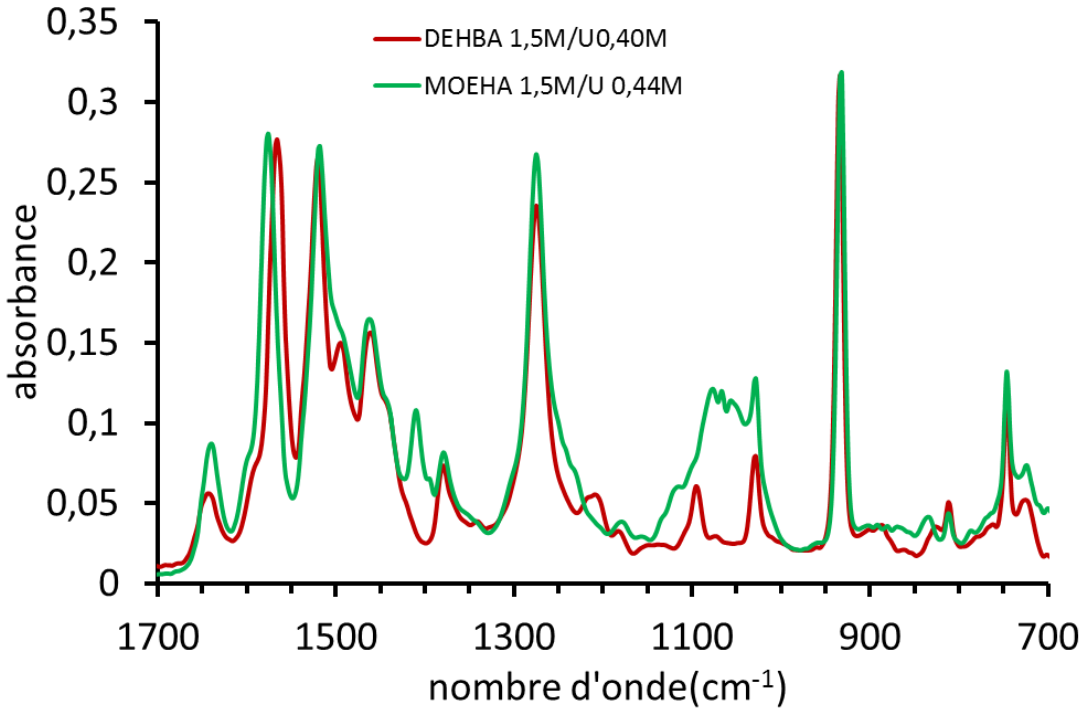


Figure A.9 : Spectres IR des solutions de DEHBA et MOEHA à 1,5 mol/L dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle

Fonctions de distribution radiale et intégrales

- **DEHBA 0,5 mol/L - U 0,12 mol/L**

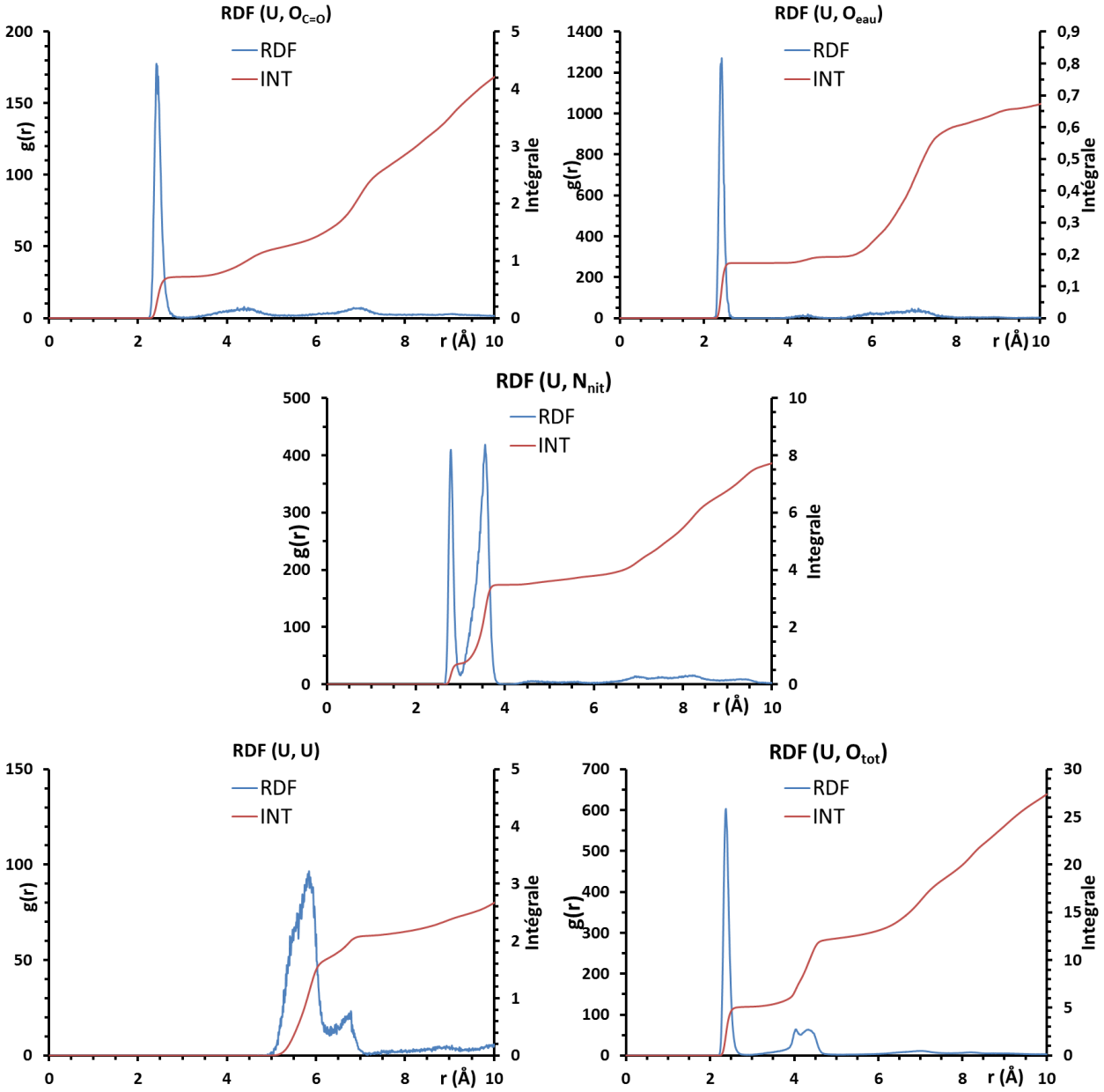


Figure A.10 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 0,5 mol/L – U 0,12 mol/L

- **DEHBA 0,5 mol/L - U 0,22 mol/L**

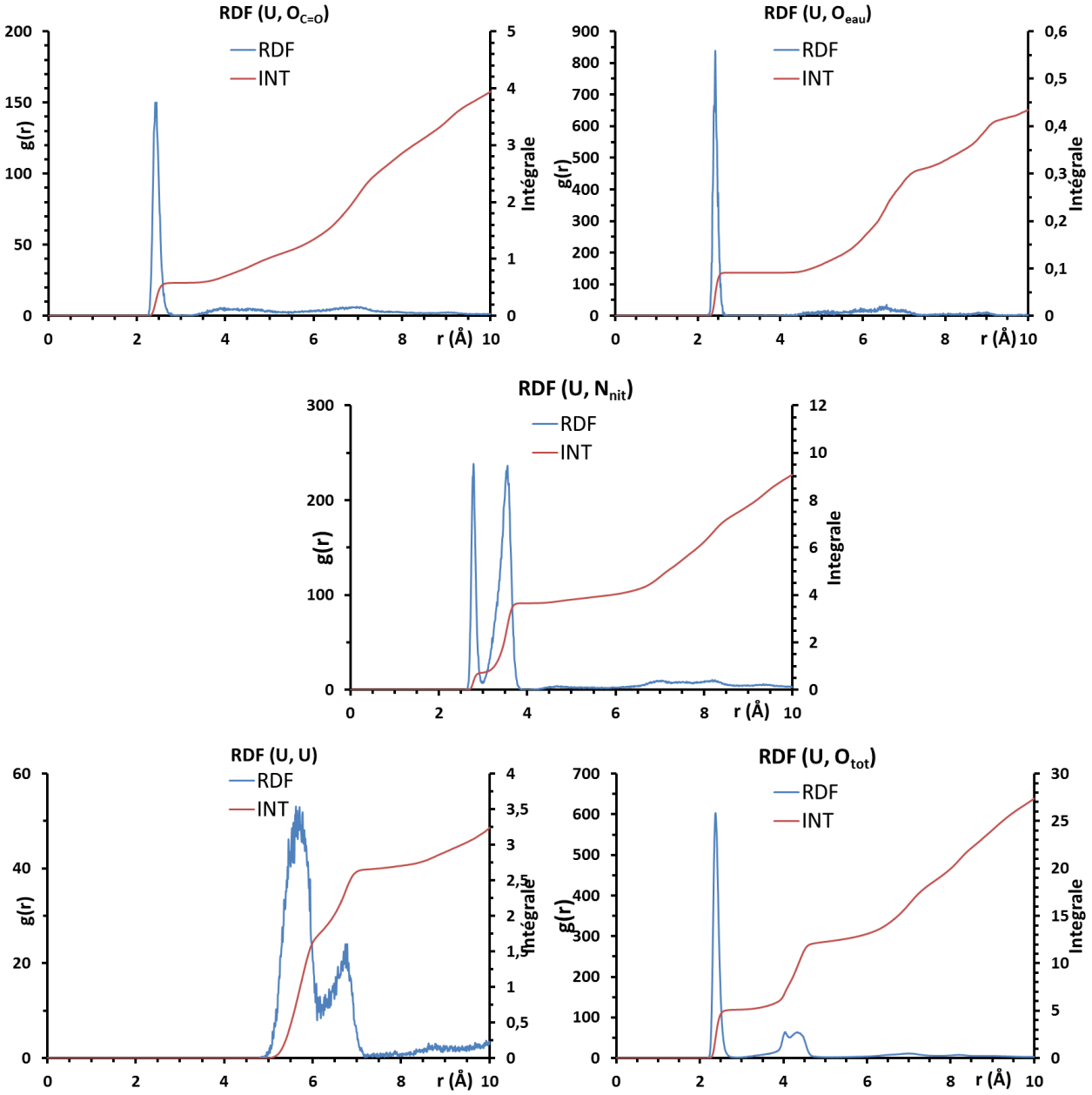


Figure A.11 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 0,5 mol/L – U 0,22 mol/L

- **DEHBA 1,5 mol/L - U 0,40 mol/L**

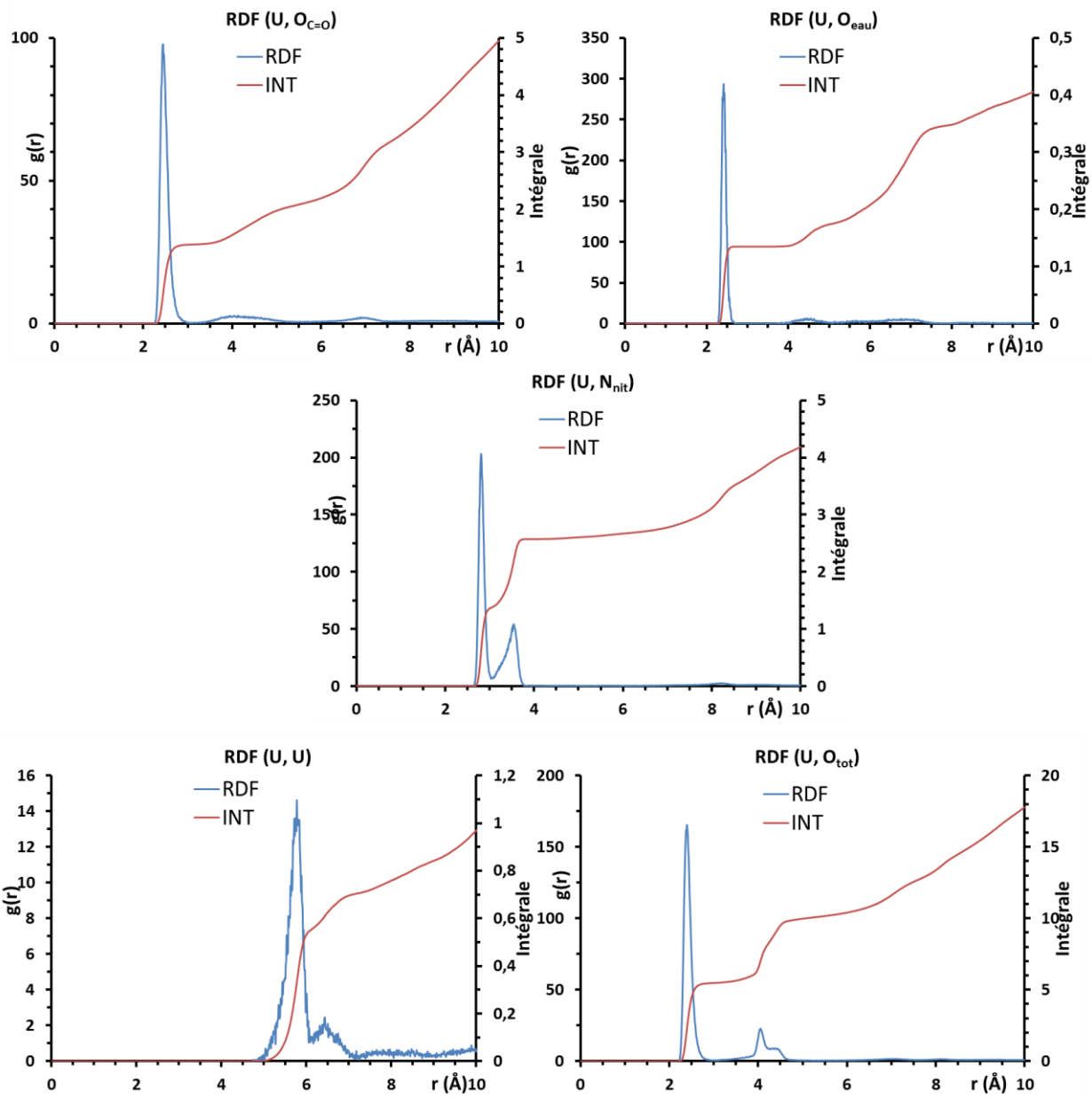


Figure A.12 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de DEHBA 1,5 mol/L - U 0,40 mol/L

- **MOEHA 0,5 mol/L - U 0,15 mol/L**

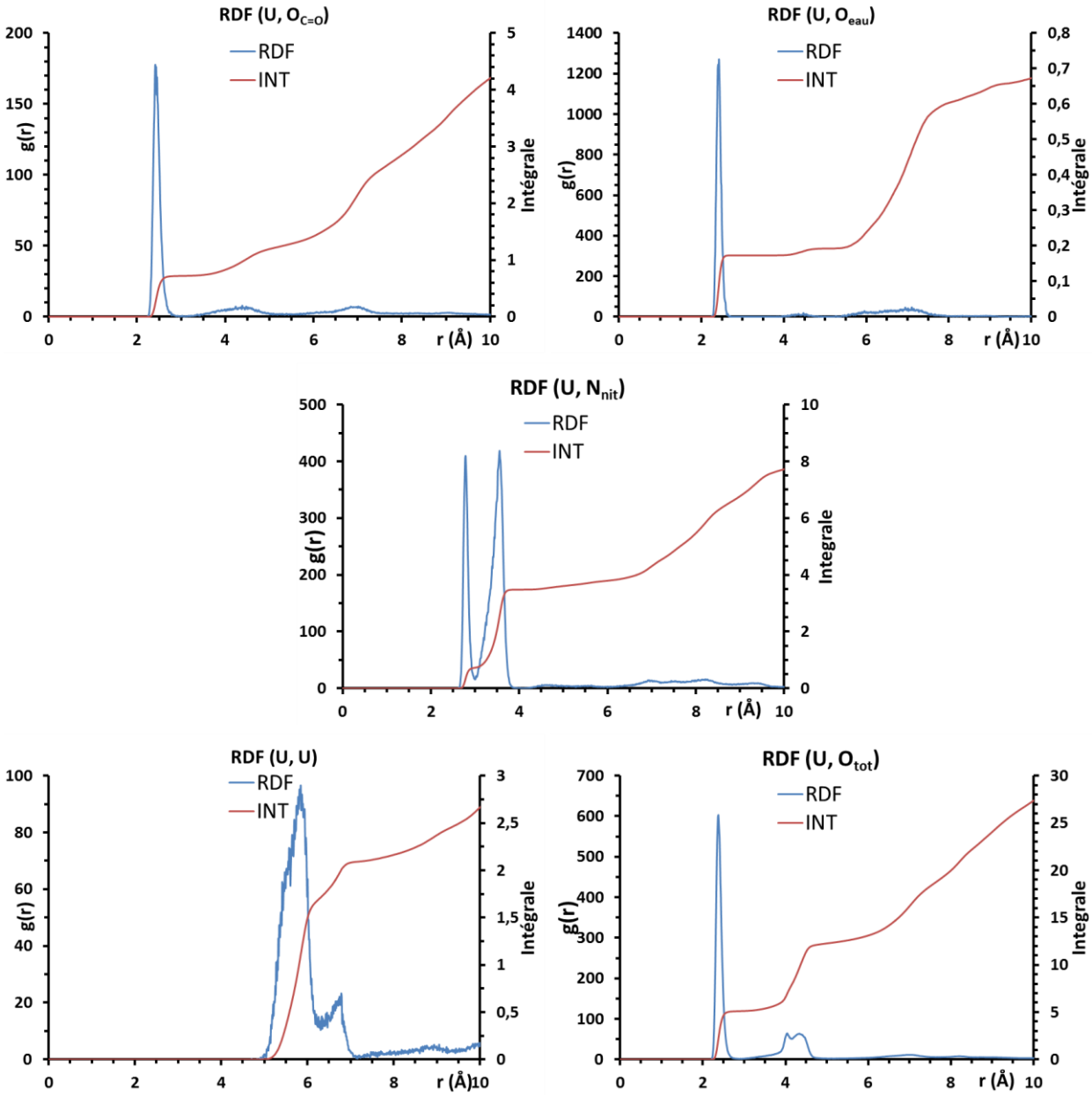


Figure A.13 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 0,5 mol/L - U 0,15 mol/L

- **MOEHA 0,5 mol/L - U 0,19 mol/L**

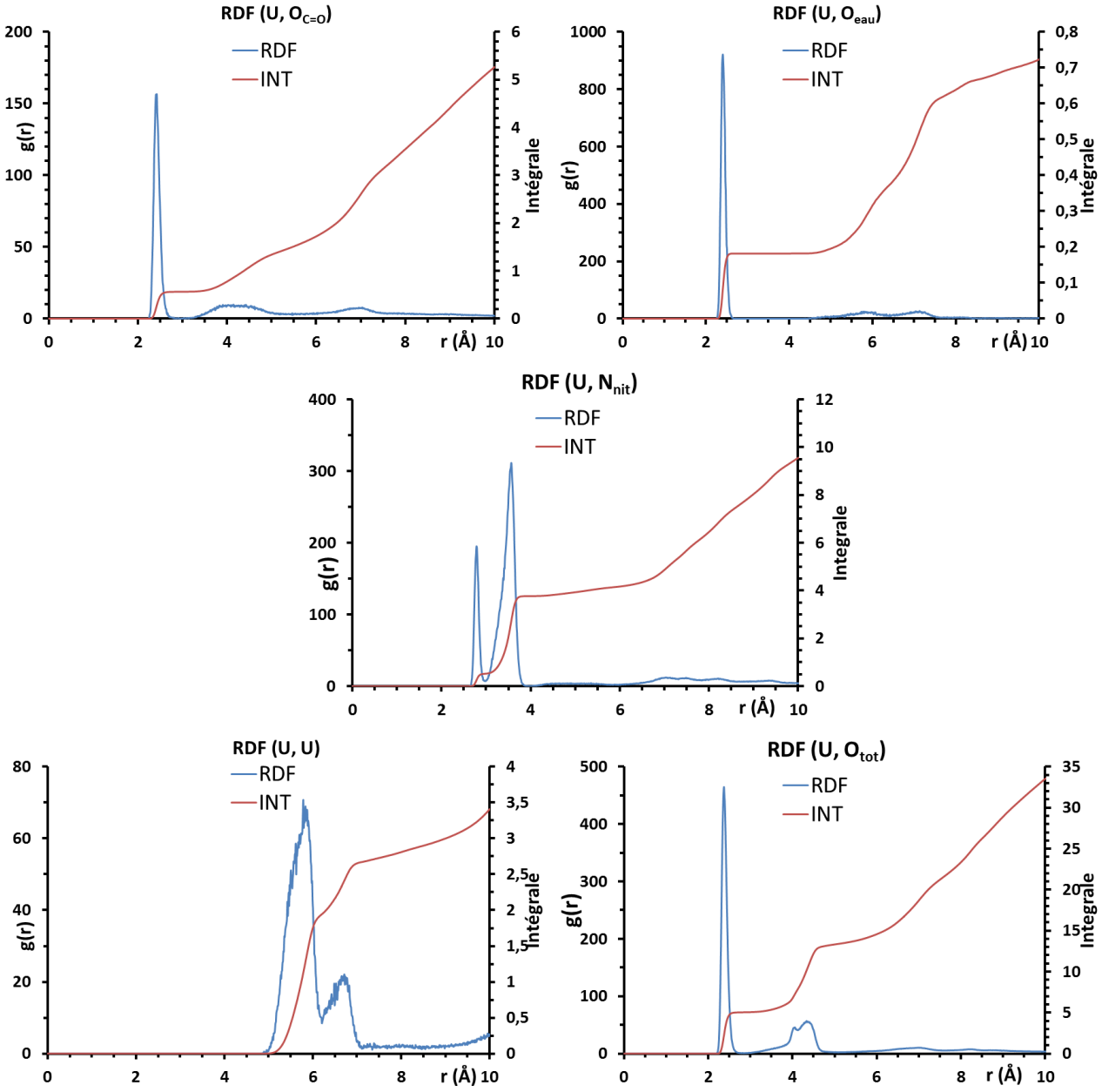


Figure A.14 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 0,5 mol/L - U 0,19 mol/L

- **MOEHA 1,5 mol/L - U 0,44 mol/L**

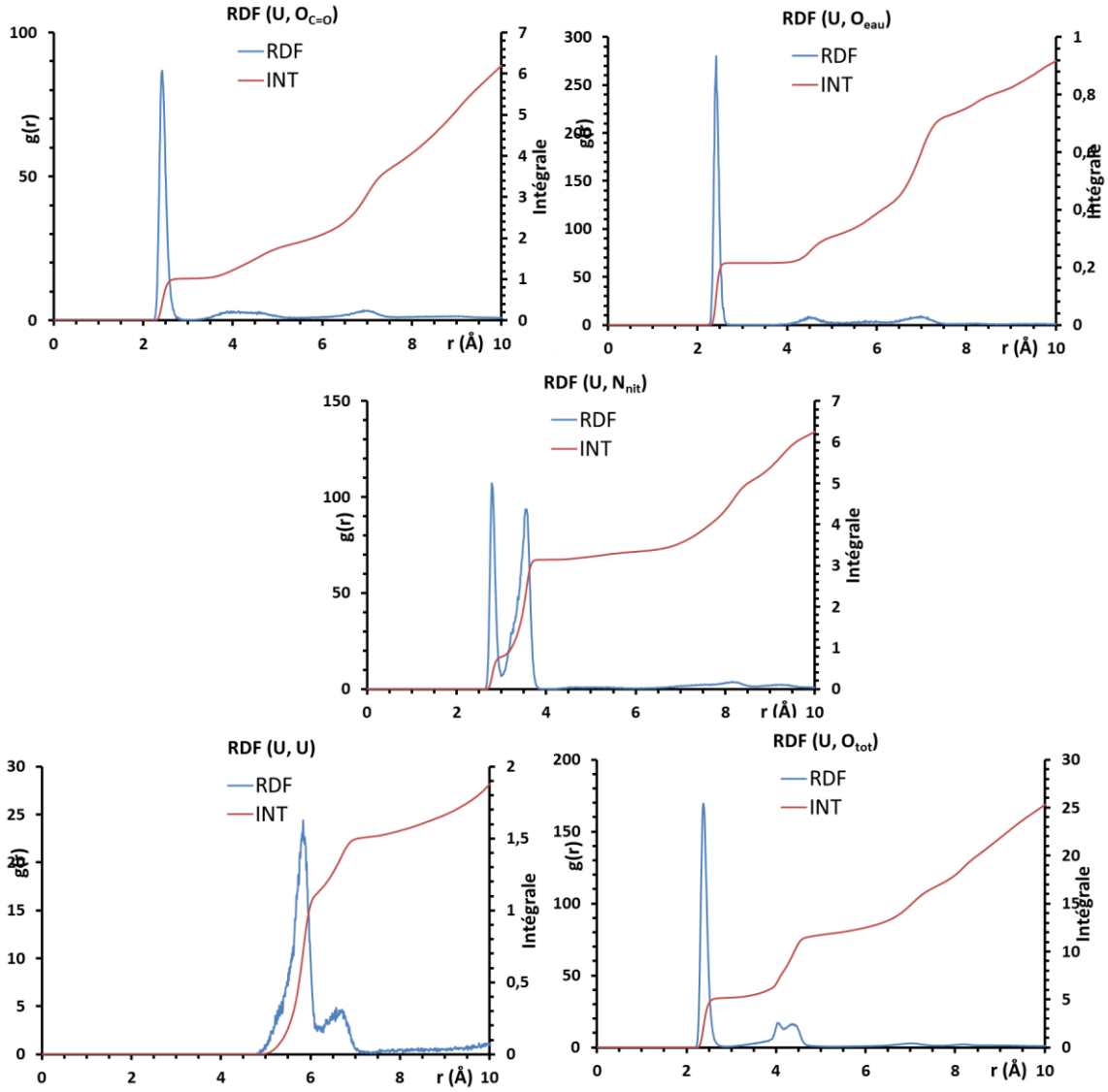


Figure A.15 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de MOEHA 1,5 mol/L - U 0,44 mol/L

Fonctions de distribution radiale et intégrales

- **Phase légère**

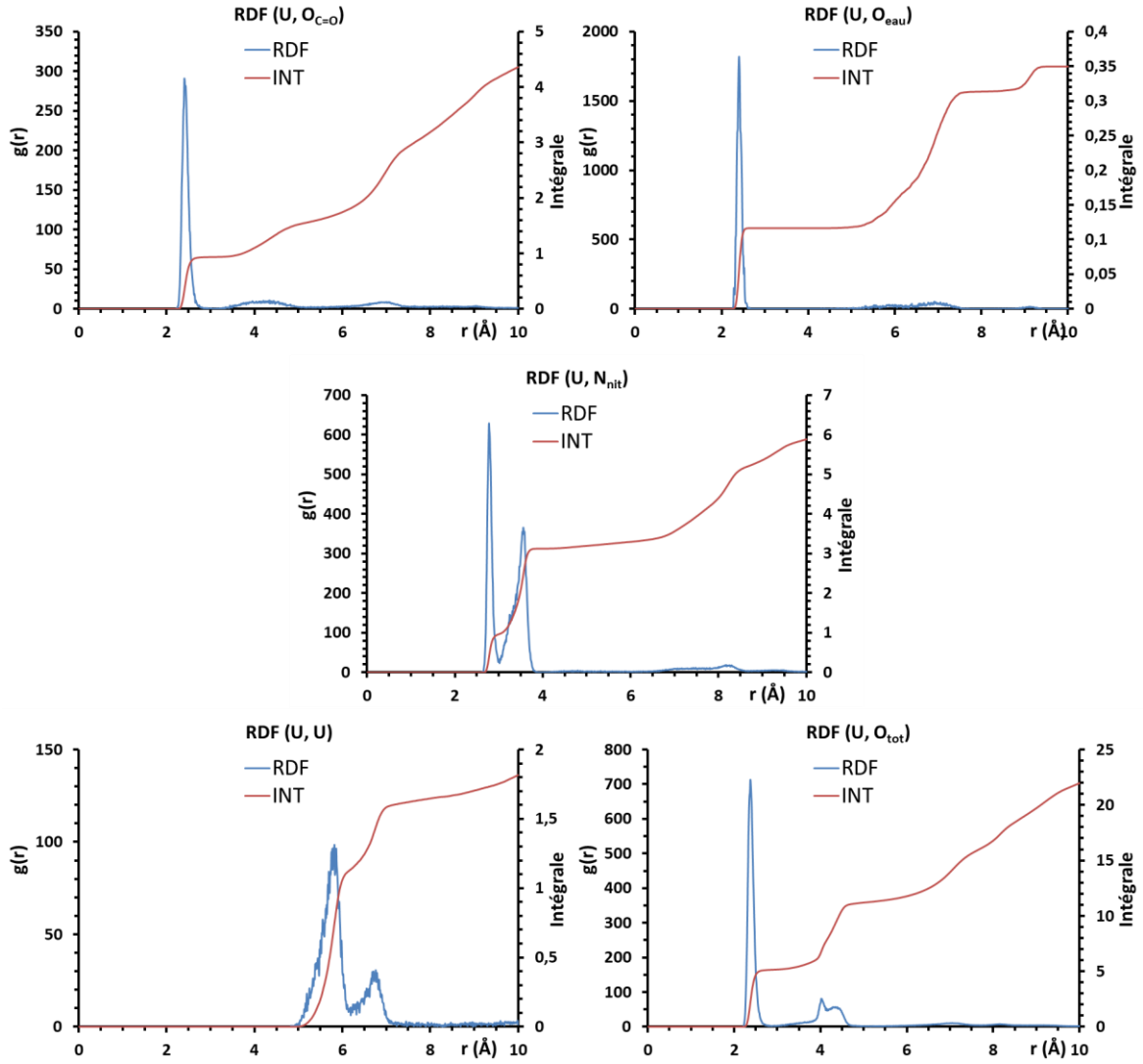


Figure A.16 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de phase légère de MOEHA

- **Phase lourde**

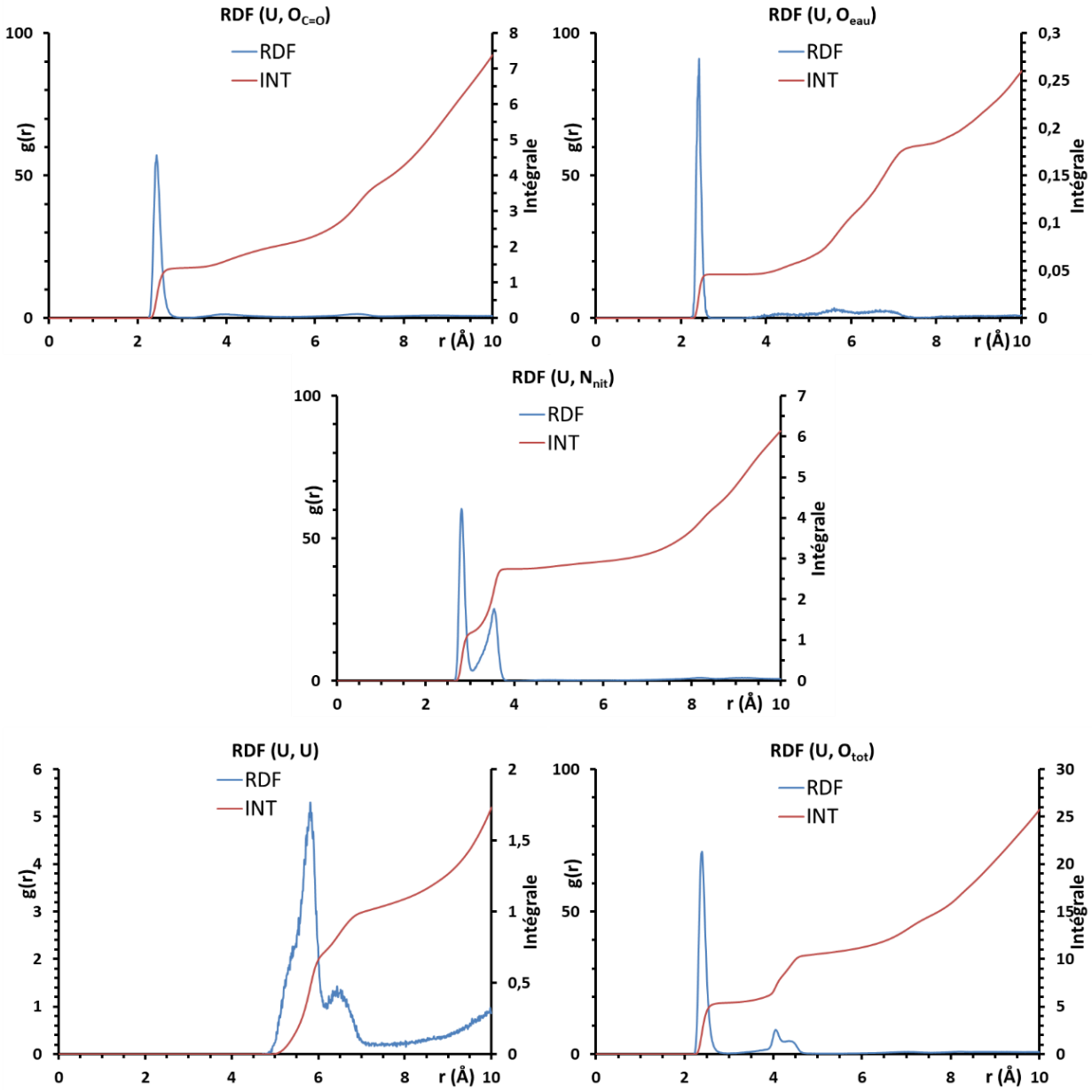


Figure A.17 : Fonctions de distribution radiale et intégrale pour la solution simulée de phase lourde de MOEHA

Fonctions de distribution radiale et intégrales

- **DMDOHEMA 0,6 mol/L**

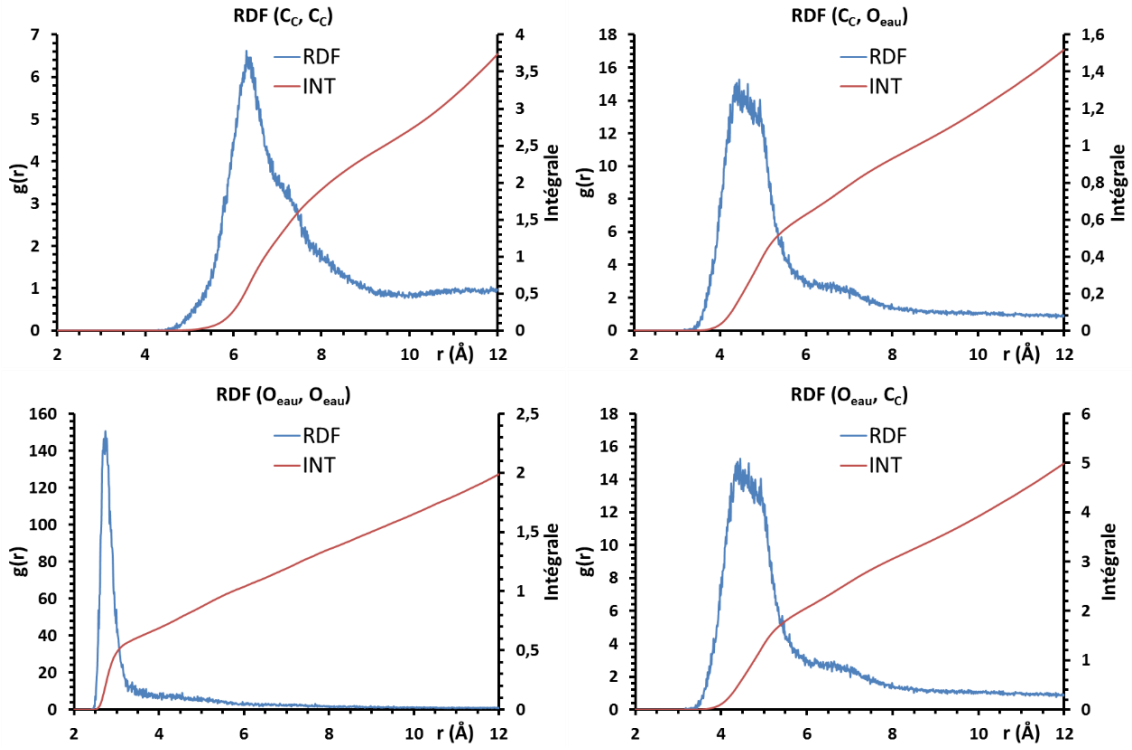


Figure A.18 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de DMDOHEMA 0,6 mol/L

- **DMDOHEMA 0,75 mol/L**

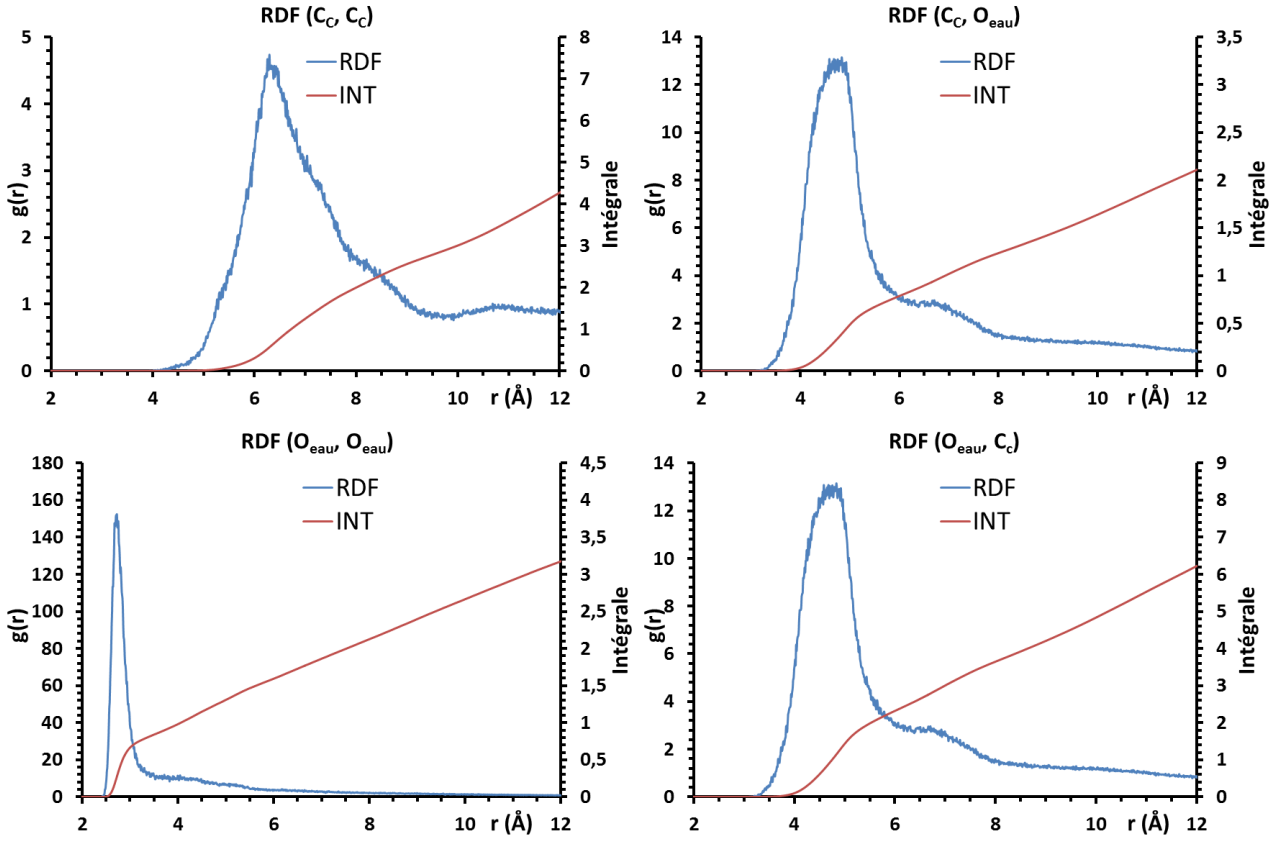


Figure A.19 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de DMDOHEMA 0,75 mol/L

ANNEXE 7 : Phases organiques de DMDOHEMA après extraction de nitrate d'uranyle

Fonctions de distribution radiale et intégrales

- **DMDOHEMA 0,6 mol/L – U 0, 048 mol/L**

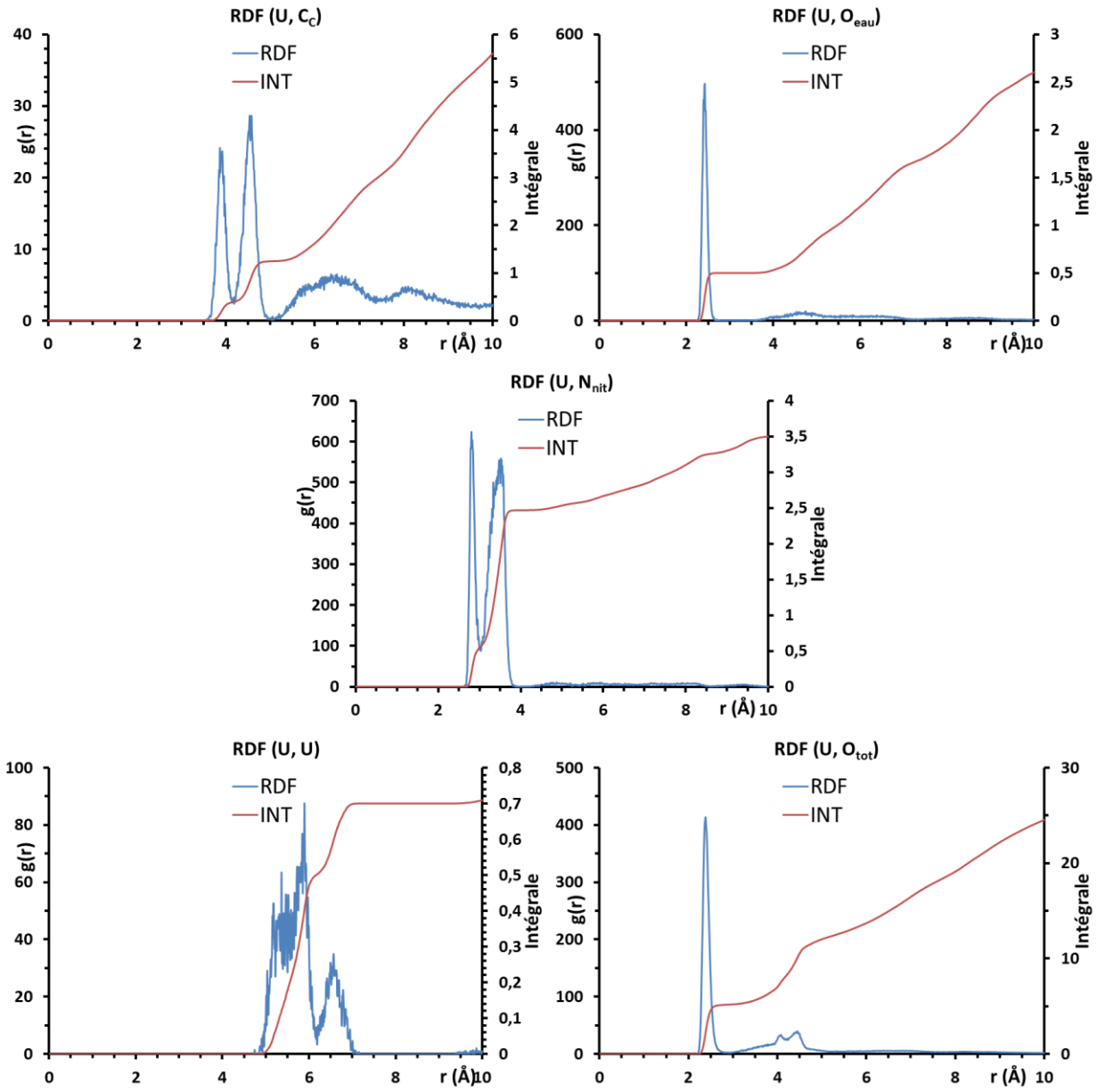


Figure A.20 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de DMDOHEMA 0,6 mol/L – U 0, 048 mol/L

- **DMDOHEMA 0,6 mol/L – U 0, 098 mol/L**

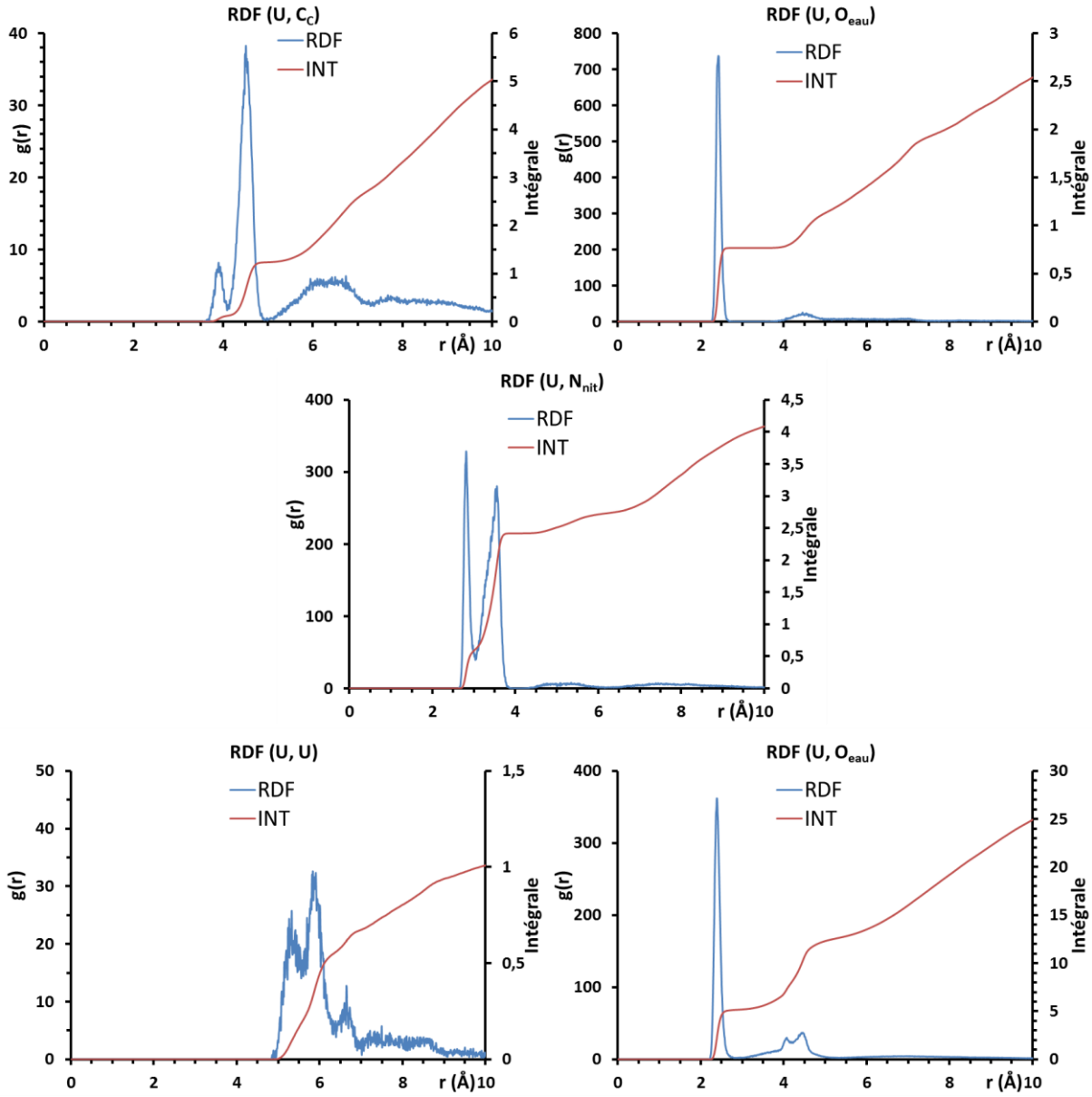


Figure A.21 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de DMDOHEMA 0,6 mol/L – U 0, 098 mol/L

- **DMDOHEMA 0,75 mol/L – U 0, 090 mol/L**

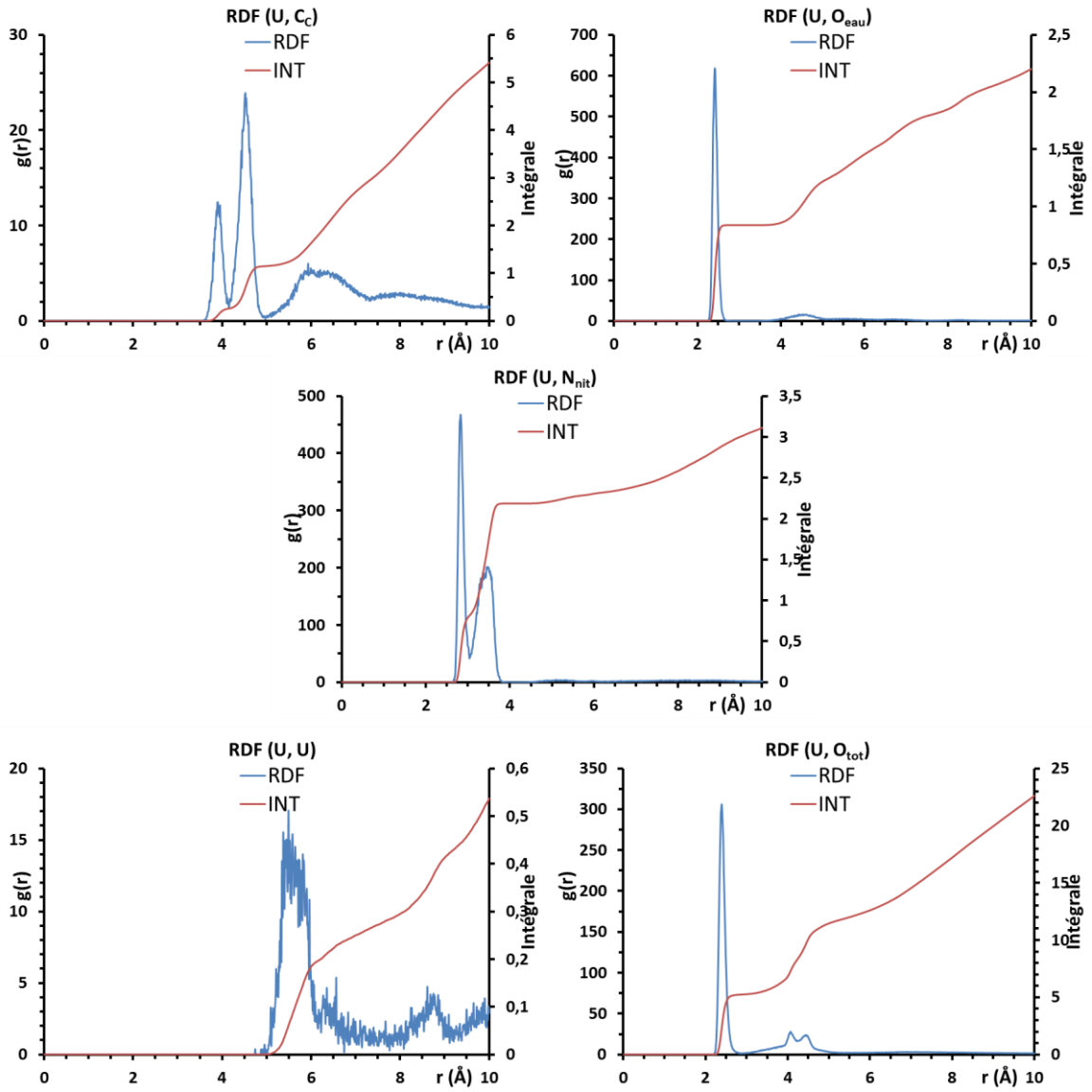


Figure A.22 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de DMDOHEMA 0,75 mol/L – U 0, 090 mol/L

- **DMDOHEMA 0,71 mol/L – U 0, 190 mol/L**

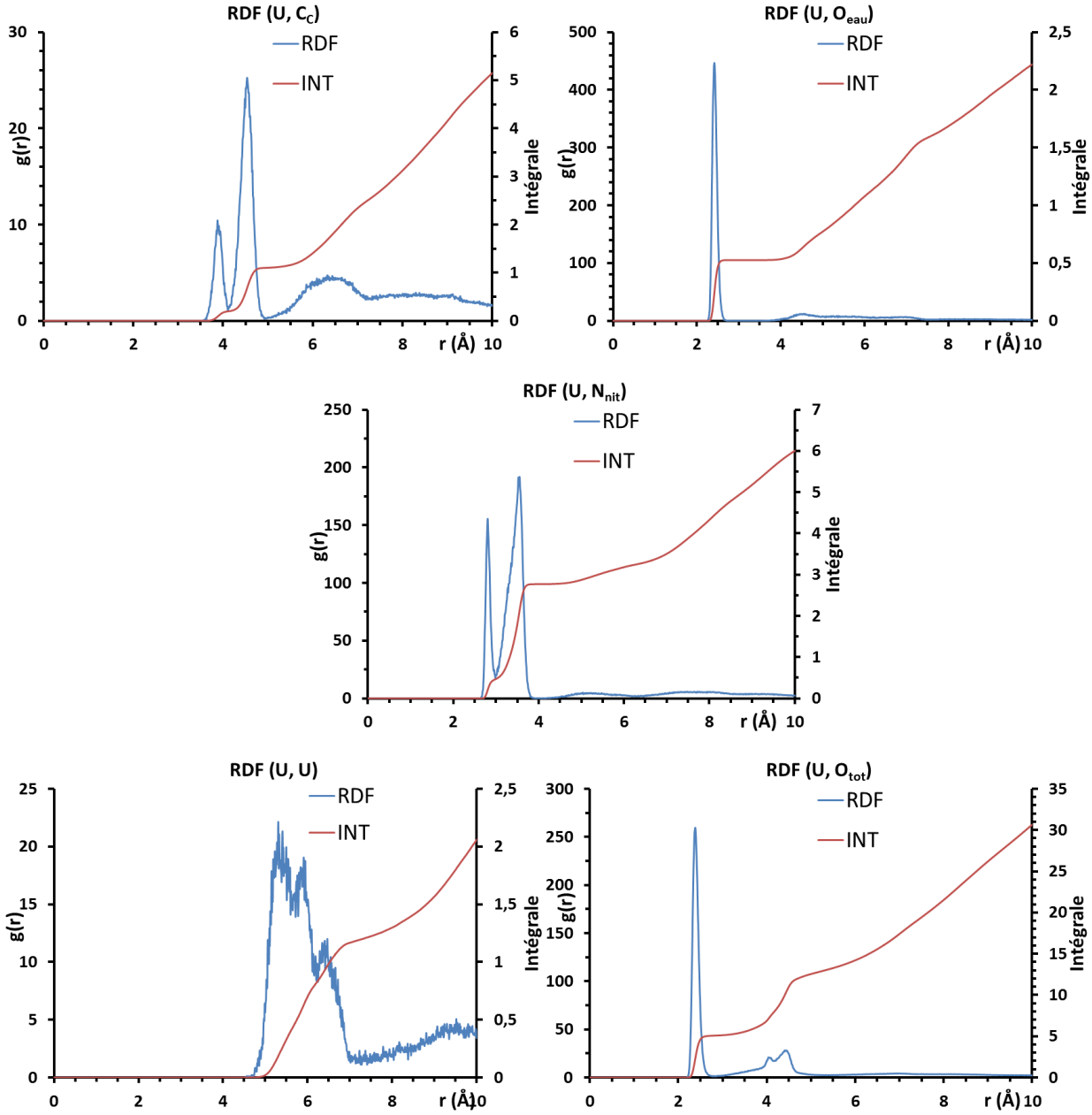


Figure A.23 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de DMDOHEMA 0,71 mol/L – U 0, 190 mol/L

Fonctions de distribution radiale et intégrale

- **TODGA 0,2 mol/L**

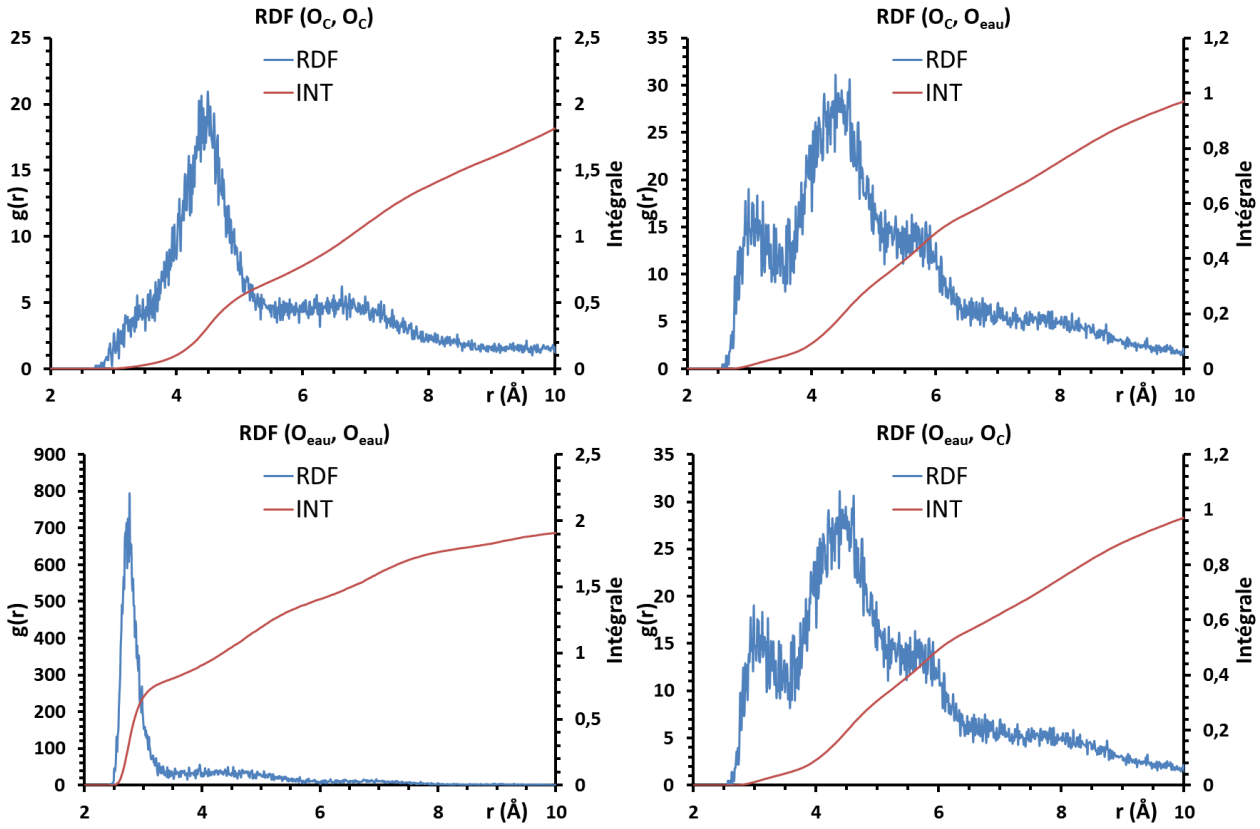


Figure A.24 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L

- **TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L**

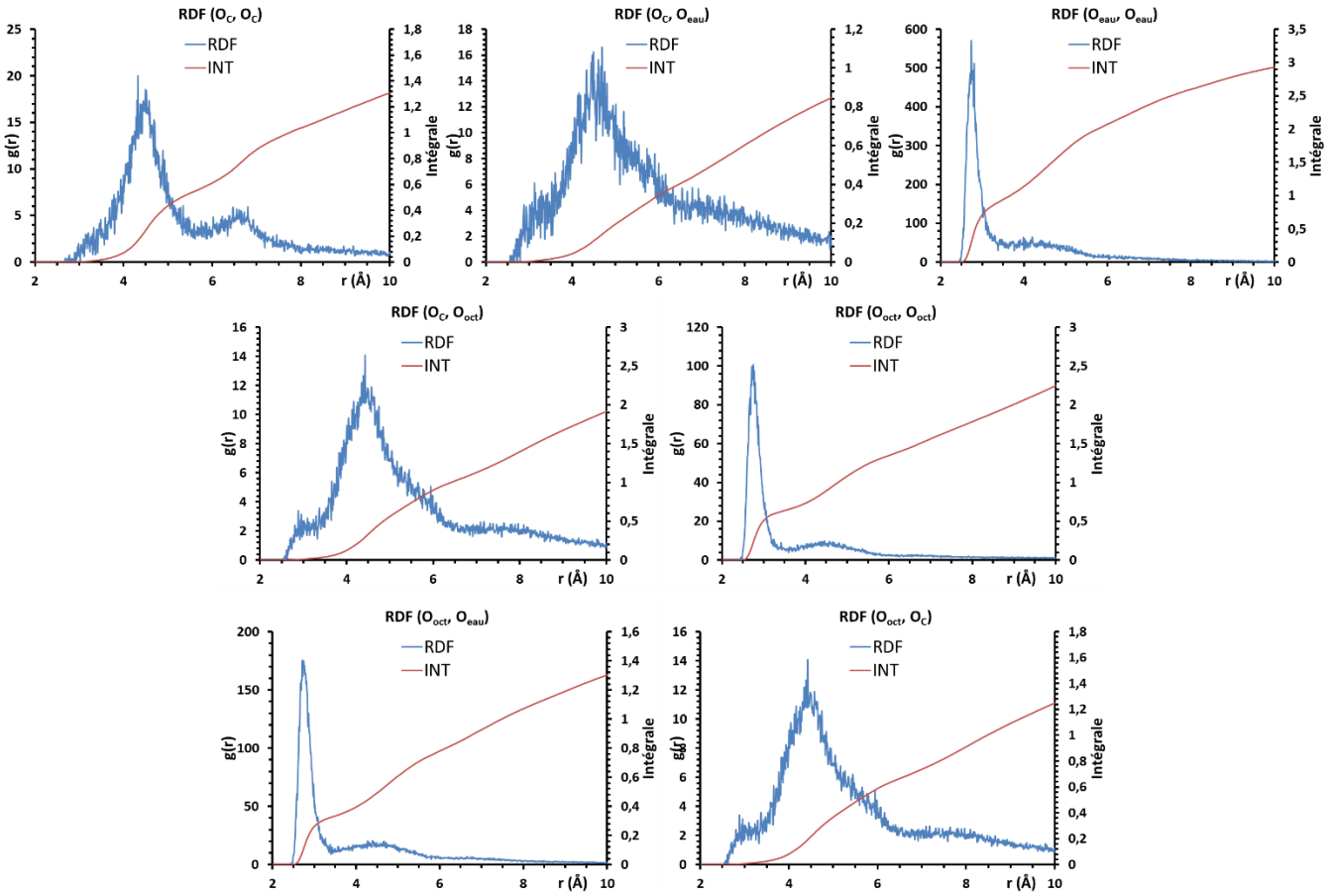


Figure A.25 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L

- **<u>TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L</u>**

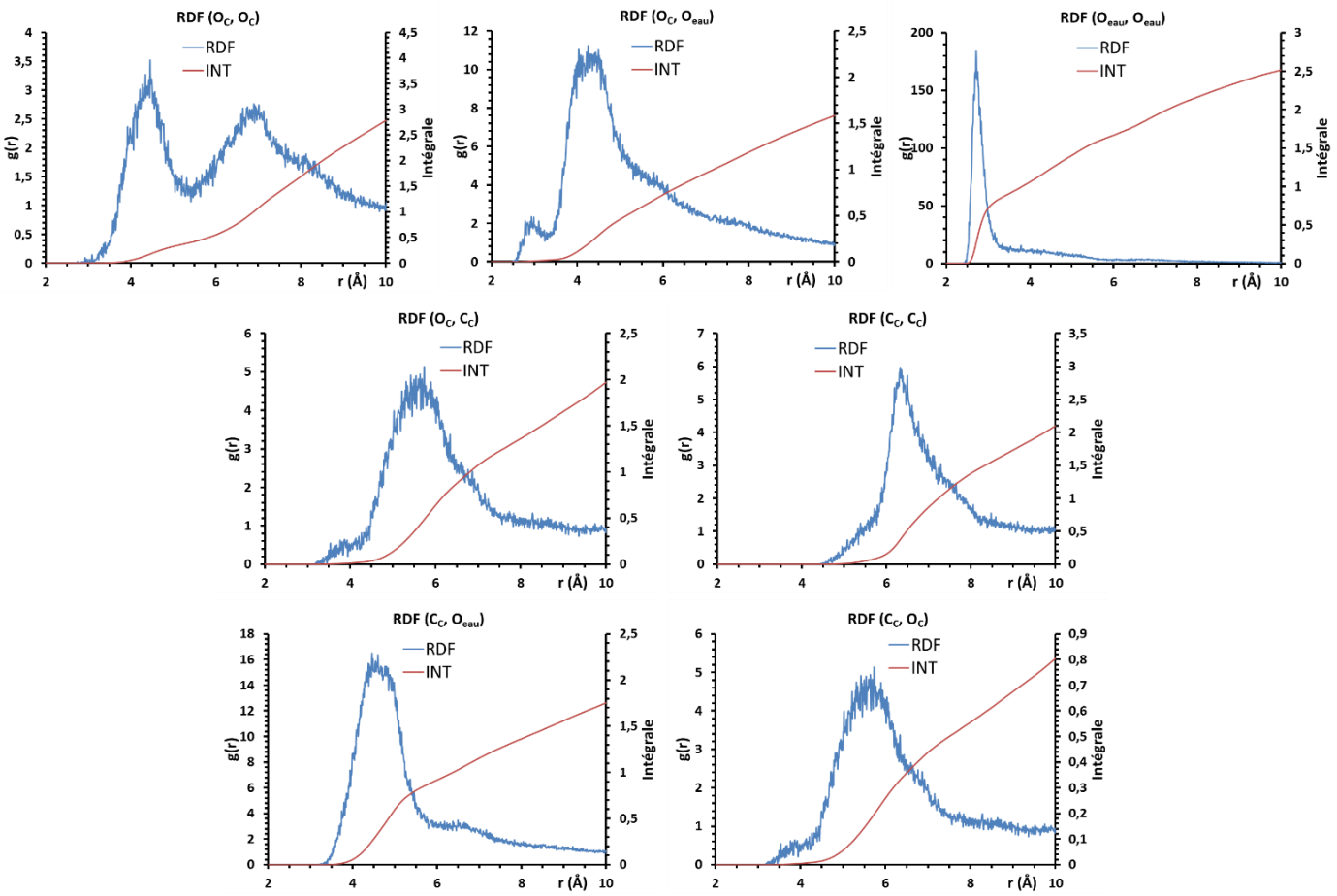


Figure A.26 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L

Fonctions de distribution radiale et intégrales

- **TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,019**

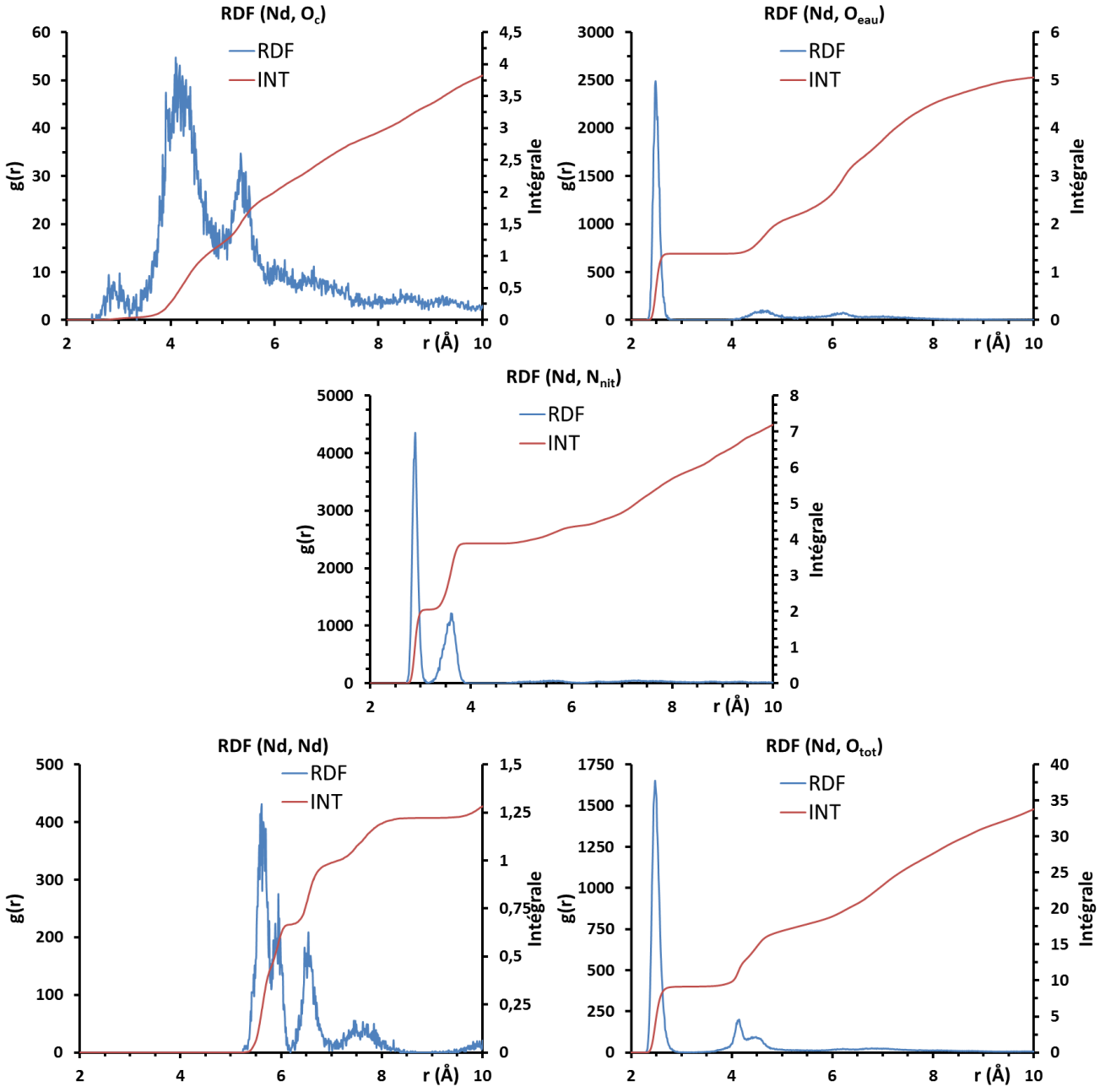


Figure A.27 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,019 mol/L

- **TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L**

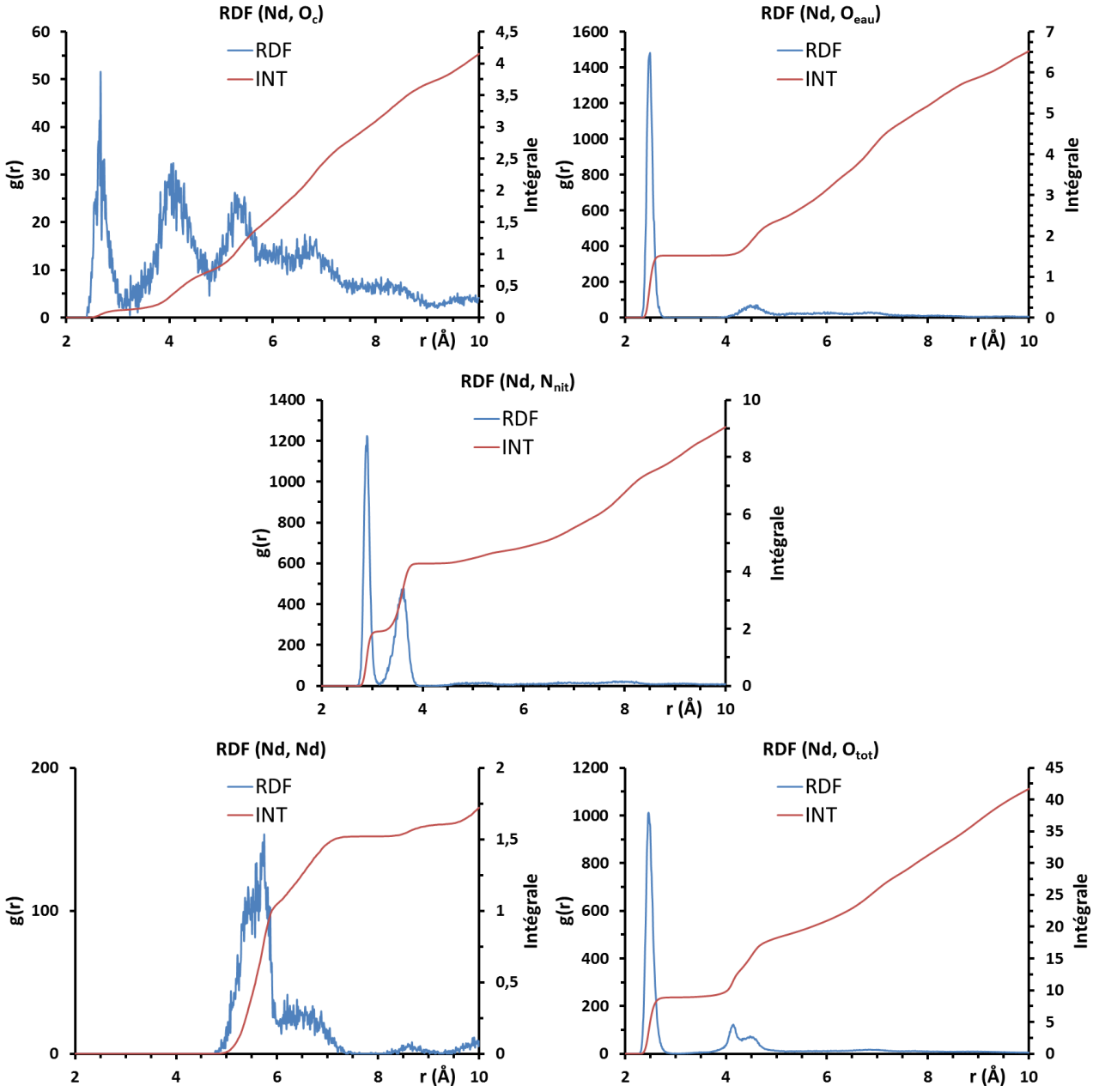


Figure A.28 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L – Nd 0,059 mol/L

- **TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,063 mol/L**

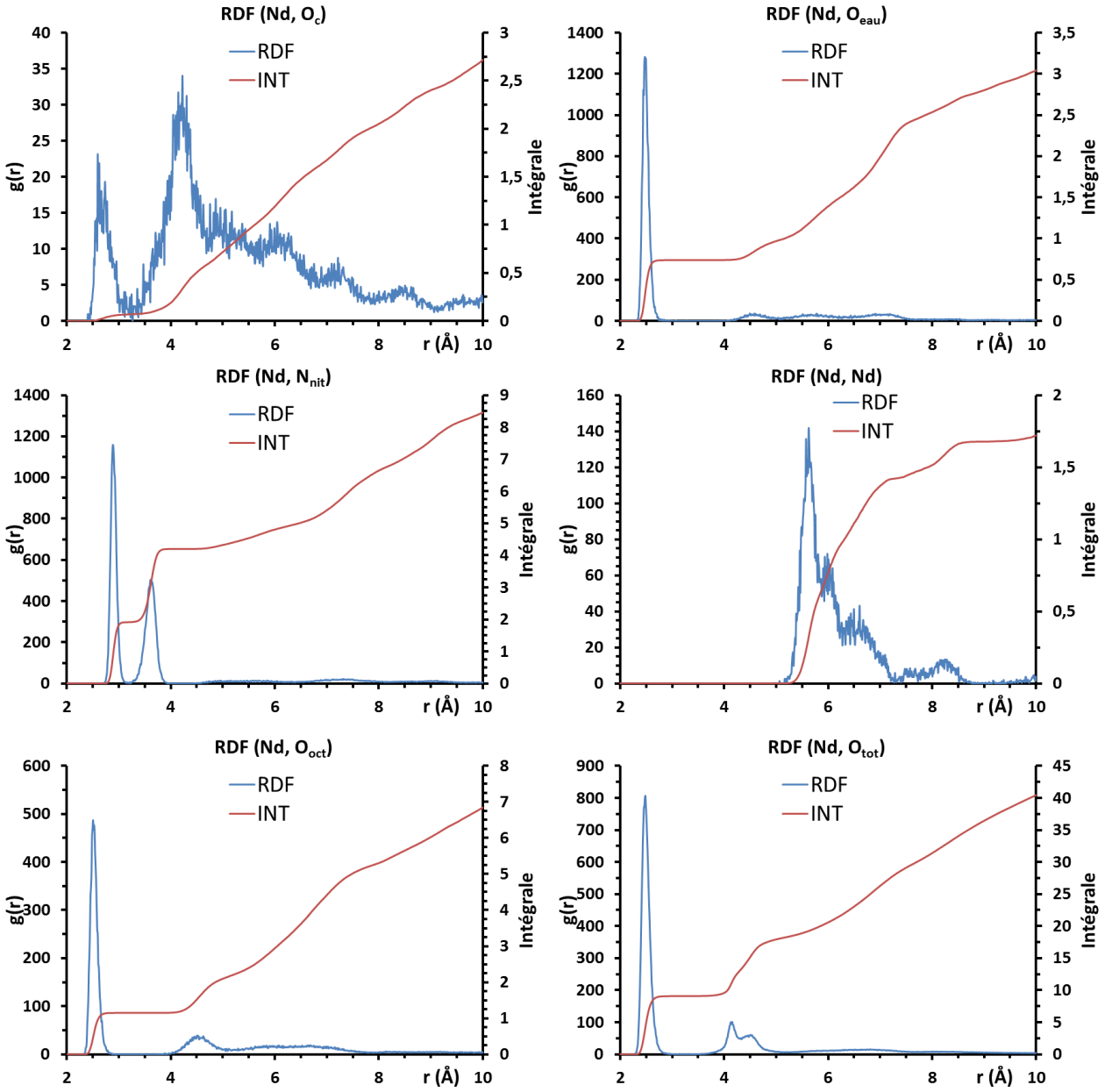


Figure A.29 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,063 mol/L

- **TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,079 mol/L**

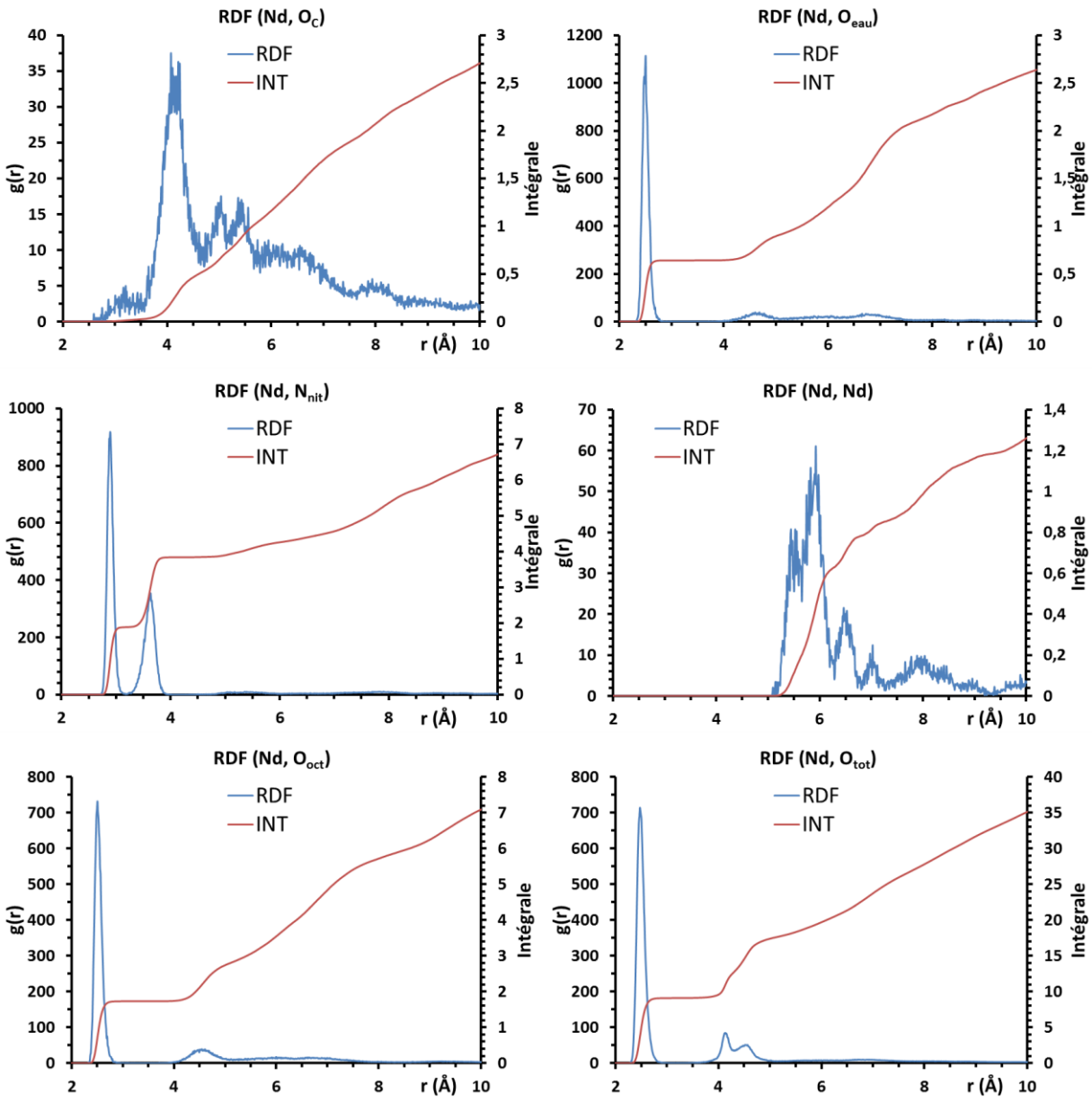


Figure A.30 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L + octanol 0,32 mol/L – Nd 0,079 mol/L

- **TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,059 mol/L**

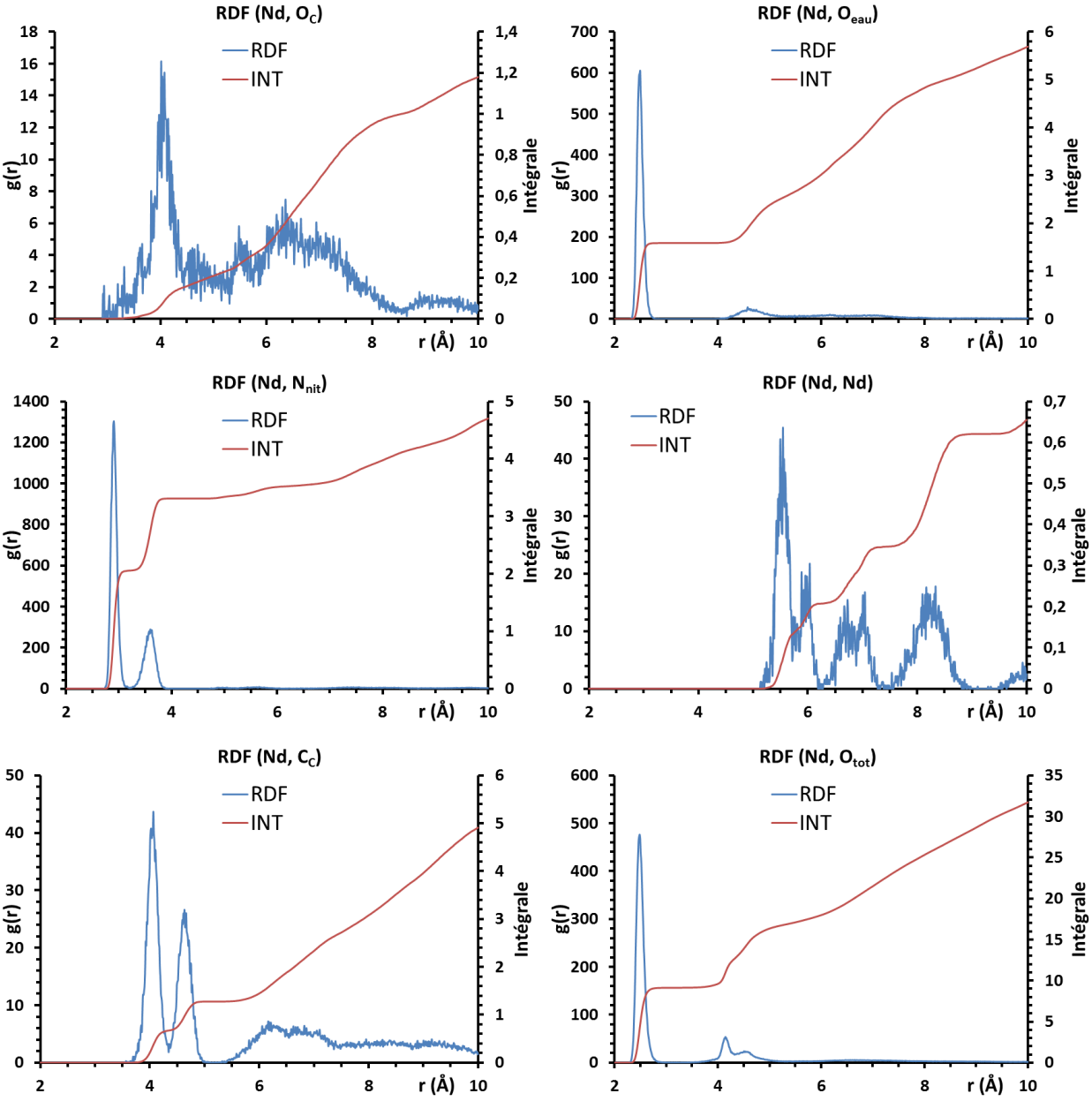


Figure A.31 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,059 mol/L

- **TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,093 mol/L**

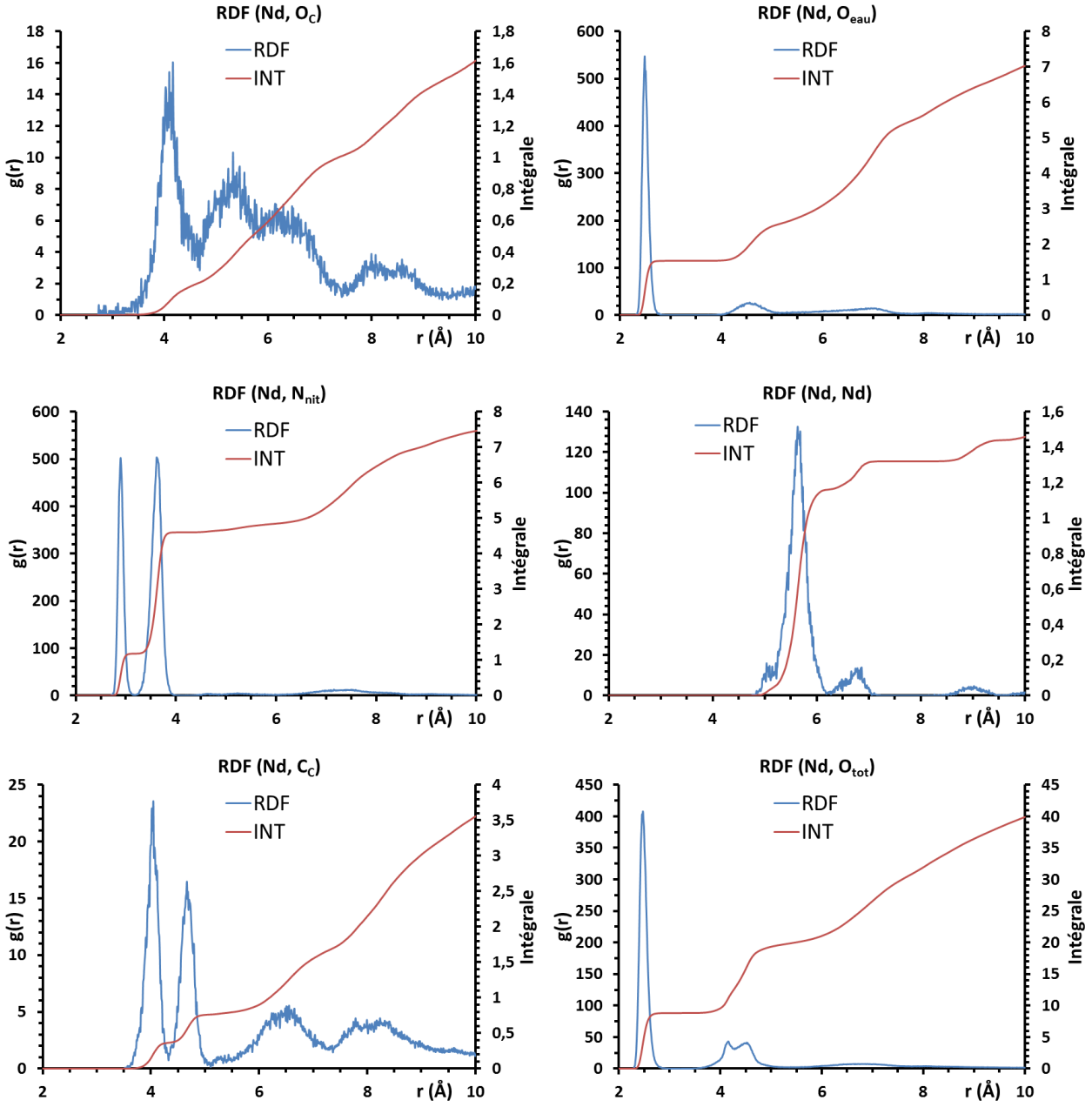


Figure A.32 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de TODGA 0,2 mol/L + DMDOHEMA 0,5 mol/L – Nd 0,093 mol/L

Fonctions de distribution radiale et intégrales

- **Phase légère de TODGA**

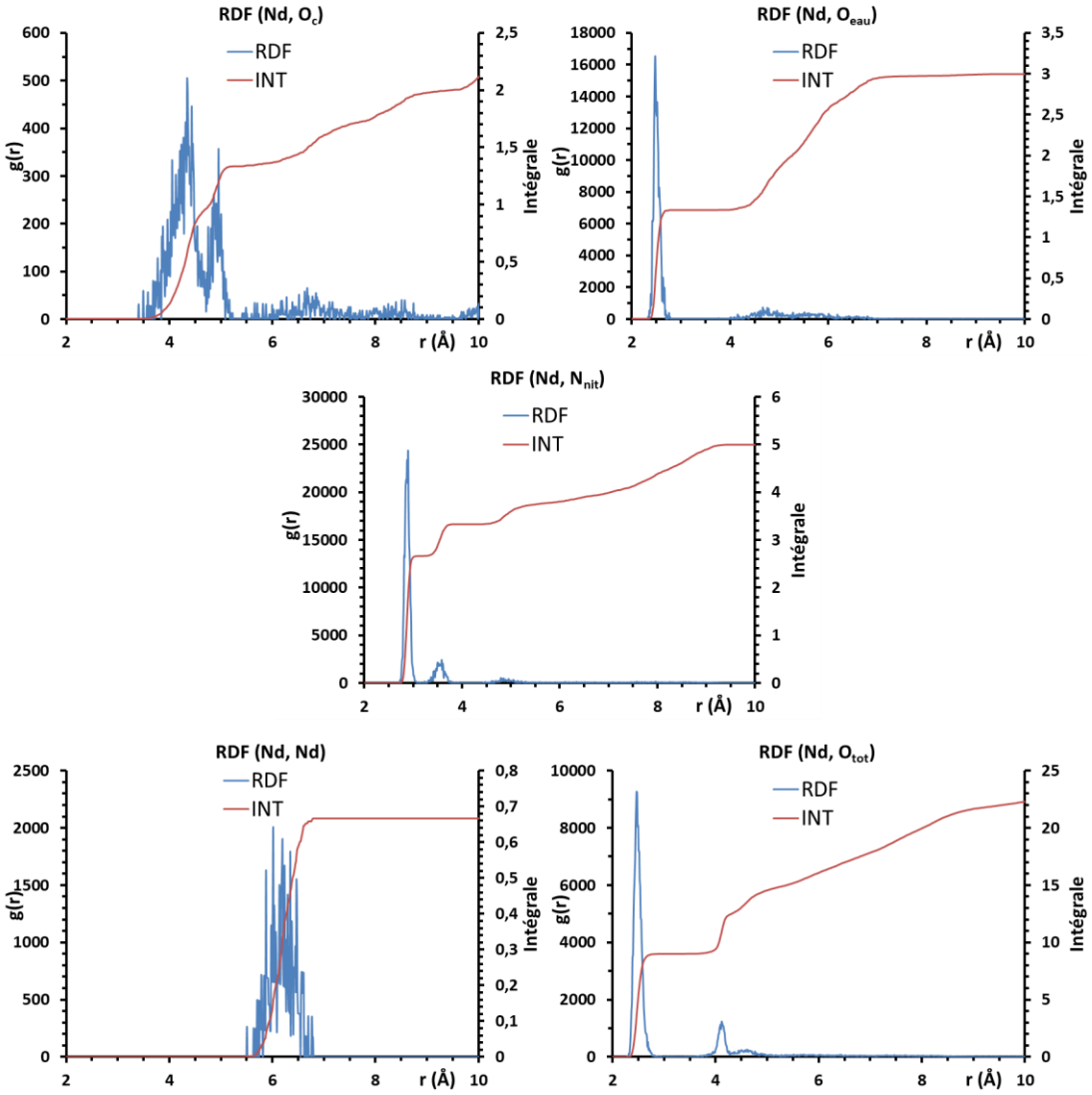


Figure A.33 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de phase légère de TODGA

- **Phase lourde de TODGA**

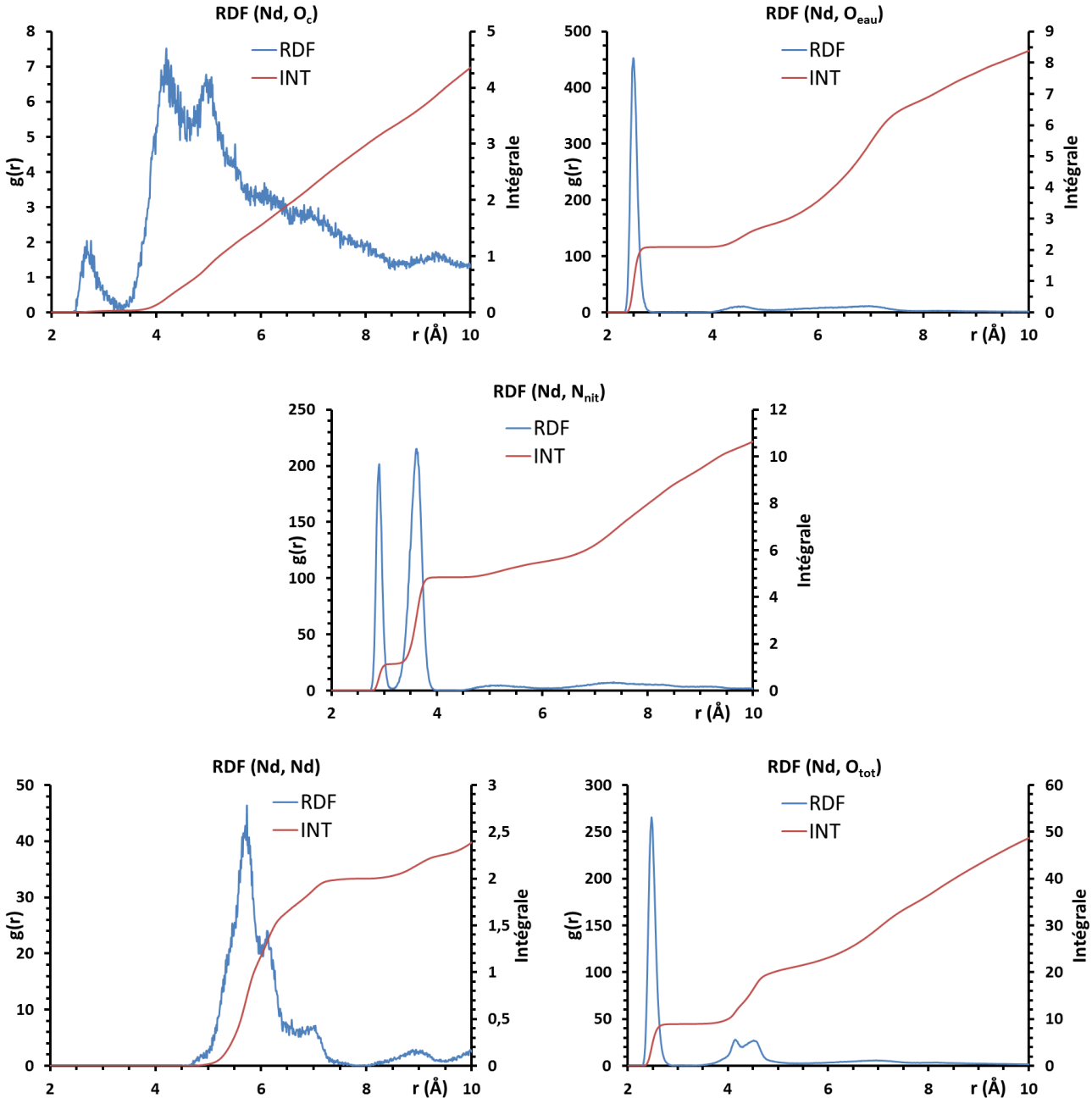


Figure A.34 : Fonctions de distribution radiale et intégrales pour la solution simulée de phase lourde de TODGA

ANNEXE 11 : Coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé par dynamique moléculaire en calculant le déplacement carré moyen (mean square displacement) des molécules d'intérêt. Il faut ensuite tracer la courbe du déplacement carré moyen en fonction du temps. Le coefficient directeur de la droite obtenue permet de remonter au coefficient de diffusion car a = 6D donc D = a/6. L'unité de D est alors le $Å^2$/ps, il faut ensuite faire la conversion en cm^2/s.

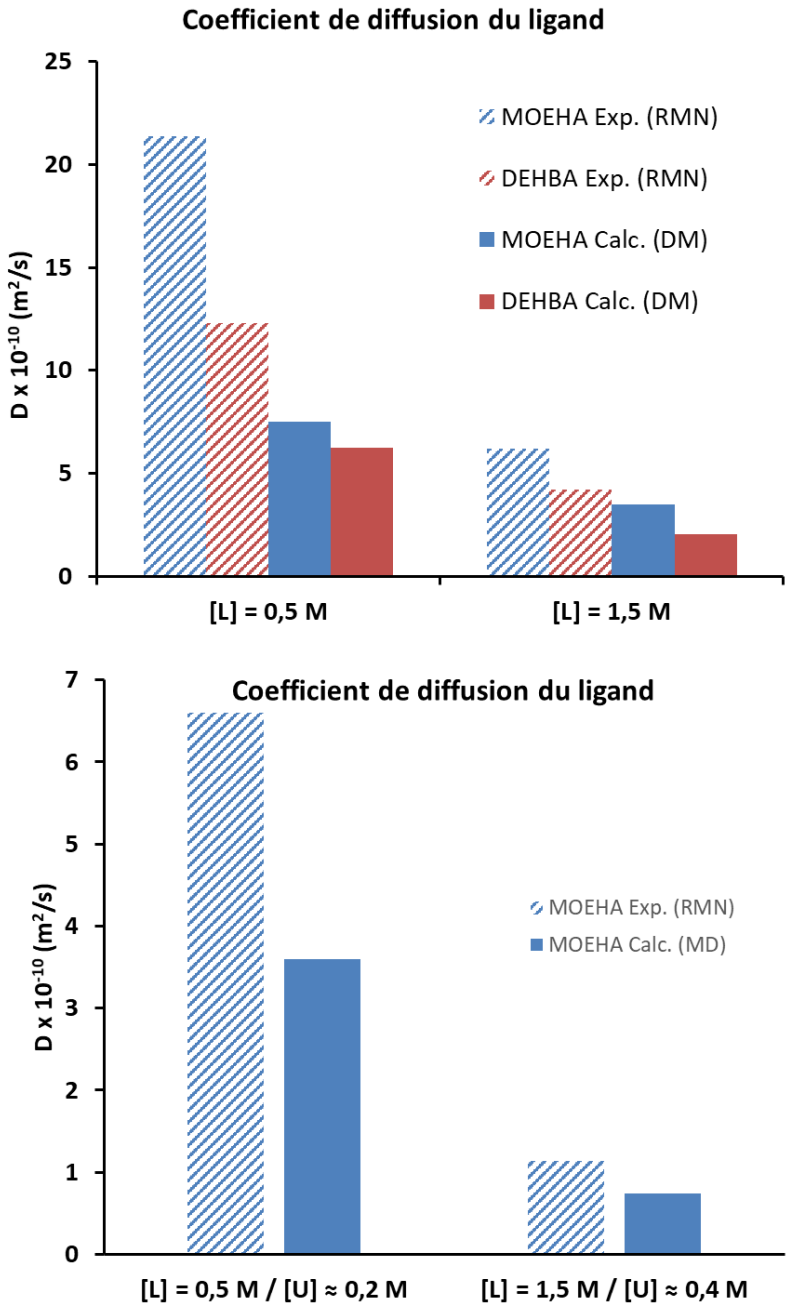


Figure A.35 : Coefficients de diffusion expérimentaux et calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire pour des solutions de DEHBA et MOEHA dans l'heptane (haut) et pour des solutions de MOEHA dans l'heptane après extraction de nitrate d'uranyle (bas)