



HAL
open science

Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique

Julie Muller

► **To cite this version:**

Julie Muller. Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066110 . tel-00833286

HAL Id: tel-00833286

<https://theses.hal.science/tel-00833286>

Submitted on 12 Jun 2013

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.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique
(Ecole Doctorale 388)

Présentée par

M^{elle} Julie MULLER

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Spéciation dans les phases organiques des systèmes
d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un
acide dialkylphosphorique**

Soutenance le 25 mai 2012, devant le jury composé de :

Pr. P. Rubini
Dr. V. Hubscher
Pr. G. Cote
Dr. T. Vercoüter
M. P. Baron
Dr. L. Berthon
Pr. J.P. Simonin

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique

Résumé : Le but de la thèse est d'améliorer la compréhension des équilibres chimiques mis en jeu lors de l'extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) dans le procédé hydrométallurgique DIAMEX-SANEX de retraitement du combustible nucléaire usé. Il s'agit de décrire au mieux les différents équilibres chimiques pour améliorer la modélisation des propriétés extractantes de ce procédé. La phase organique est constituée d'un mélange d'extractants : un malonamide, le DMDOHEMA, et un acide dialkylphosphorique, le HDEHP, dilués dans un alcane. Ce mélange extractant présente un comportement singulier comparé au comportement des deux extractants seuls. On observe un effet synergique vis-à-vis de l'extraction d'Eu(III) et Am(III) en milieu acide ($\text{HNO}_3 \approx 1 \text{ mol/L}$ en phase aqueuse) et un effet antagoniste à faible acidité ($\text{pH} < 1$). Dans le but de comprendre ce comportement, des études de spéciation moléculaires ont été réalisées après extraction de Ln(III) et Am(III) par diverses techniques spectroscopiques complémentaires (spectrométrie de masse à ionisation électrospray, spectroscopie IR, spectrométrie RMN, spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle, spectrophotométrie UV-Visible) mais également par des calculs de chimie quantique pour optimiser la géométrie des complexes formés. Les différentes techniques ont montré l'existence de complexes mixtes incluant les deux extractants, thermodynamiquement plus stables que les complexes unitaires, permettant d'expliquer la synergie sur l'extraction des cations métalliques. L'existence d'un adduit entre les deux extractants, venant consommer les extractants libres, expliquerait l'effet antagoniste observé à faible acidité.

Mots clés : extraction liquide-liquide, spéciation moléculaire, propriétés extractantes, malonamide, acide dialkylphosphorique, IR, UV-Visible, ESI-MS, RMN, SLRT.

Speciation in organic phases of mixed solvent extraction systems including a malonamide and a dialkylphosphoric acid.

Abstract: The aim of the thesis is to improve the understanding of chemical equilibria involved in the actinides(III) and lanthanides(III) extraction in the DIAMEX-SANEX hydrometallurgical process used for spent nuclear fuel treatment. The chemical extraction equilibria have to be better described in order to improve the modeling of extractant properties of this process. The organic phase is composed of a mixture of extractants: a malonamide, the DMDOHEMA, and a dialkylphosphoric acid, the HDEHP, both diluted in an alkane. The extractant mixture DMDOHEMA-HDEHP has a singular behavior compared to the behavior of the individual extractants. There is a synergistic effect during the extraction of Eu(III) and Am(III) in acid medium (about 1 mol/L aqueous nitric acid concentration) and an antagonist effect at low acidity ($\text{pH} < 1$). In order to understand the behavior of this chemical system, molecular speciation was performed using various spectrometry methods (electrospray ionization mass spectrometry, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectrometry, time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy and UV-visible spectroscopy) but also quantum chemistry calculation to optimize geometry of the complexes. These different techniques have shown the existence of mixed complexes, thermodynamically more stable than the unit complexes, explaining the synergistic extraction of metal cations. The existence of an adduct between the two extractants, consuming the free extractants, may explain the antagonistic effect.

Key Words: solvent extraction, molecular speciation, extractant properties, malonamide, dialkylphosphoric acid, IR, UV-Visible, ESI-MS, NMR, TRLIFS.

Travaux de thèse réalisés au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA Marcoule, DEN, DRCP, SCPS, LILA – BP 17171 – 30207 Bagnols-sur-Cèze)

Table des matières

Introduction	9
1. Bibliographie	13
1.1. Rappels d'extraction liquide-liquide	13
1.1.1. Grandeurs	13
1.1.2. Classification des systèmes	14
1.1.2.1. Extraction par simple partage	14
1.1.2.2. Extraction par solvataion	14
1.1.2.3. Extraction par échange d'ions	14
1.2. Synergie et antagonisme.....	16
1.2.1. Définition et quantification des effets	16
1.2.2. Classification des systèmes extractants à l'origine de la synergie	17
1.2.2.1. Agent chélatant-ligand neutre.....	17
1.2.2.2. Acide organophosphoré-ligand neutre.....	18
1.2.2.3. Deux ligands neutres	18
1.2.2.4. Deux ligands acides.....	18
1.2.3. Mécanismes à l'origine de la synergie	19
1.2.4. Notions d'antagonisme.....	19
1.2.5. Méthodes expérimentales	20
1.2.5.1. Méthode des pentes	21
1.2.5.2. Diagramme de Job.....	21
1.2.5.3. Méthode « mole ratio ».....	21
1.2.5.4. Modélisation	21
1.2.5.5. Etude de la phase organique	21
1.2.6. Bilan	22
1.3. Propriétés du DMDOHEMA.....	23
1.3.1. Organisation supramoléculaire.....	24
1.3.2. Propriétés extractantes.....	27
1.3.2.1. Extraction d'eau.....	27
1.3.2.2. Extraction d'acide nitrique	28
1.3.2.3. Extraction des actinides et lanthanides	30
1.3.3. Bilan	33
1.4. Propriétés de HDEHP	34
1.4.1. Généralités.....	34
1.4.2. Propriétés physicochimiques.....	34
1.4.2.1. Partage.....	35
1.4.2.2. Dissociation	36
1.4.2.3. Agrégation	36
1.4.3. Propriétés extractantes.....	39
1.4.3.1. Extraction d'eau et d'acide nitrique.....	39
1.4.3.2. Extraction de cations métalliques	39
1.4.4. Bilan	44
1.5. Propriétés des mélanges HDEHP-agent solvant	45
1.5.1. DMDOHEMA-HDHP	45
1.5.1.1. Propriétés extractantes.....	45
1.5.1.2. Spéciation supramoléculaire.....	46
1.5.1.3. Spéciation moléculaire	47
1.5.2. Autres systèmes.....	48
1.5.3. Bilan	49

2. Méthodologie 50

2.1. Préparation des solutions.....	50
2.1.1. Extraction liquide-liquide.....	50
2.1.2. Méthode des ajouts.....	50
2.2. Analyse de la composition des solutions.....	52
2.2.1. Dosage des extractants.....	52
2.2.1.1. DMDOHEMA.....	52
2.2.1.2. HDEHP.....	52
2.2.2. Dosage de l'eau.....	53
2.2.3. Dosage de l'acide.....	53
2.2.4. Dosage des lanthanides par ICP-AES.....	54
2.3. Spéciation en phase organique.....	55
2.3.1. Caractérisation des solutions avant extraction de solutés métalliques.....	55
2.3.1.1. Spectroscopie RMN.....	55
2.3.1.2. Spectroscopie IR.....	58
2.3.2. Extraction liquide-liquide.....	61
2.3.2.1. Méthode des pentes.....	61
2.3.2.2. Mesure des coefficients de distribution par spectrométrie gamma.....	62
2.3.3. Caractérisation des complexes.....	63
2.3.3.1. Spectrométrie de masse électrospray.....	63
2.3.3.2. Spectroscopie RMN.....	67
2.3.3.3. Spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle.....	68
2.3.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible.....	75

3. Propriétés extractantes 77

3.1. Extraction de l'eau et de l'acide nitrique.....	77
3.1.1. Influence de l'acidité.....	77
3.1.2. Influence de la concentration d'extractants.....	78
3.2. Extraction d'Eu(III) et Am(III).....	81
3.2.1. Influence de l'acidité.....	81
3.2.2. Influence de la concentration d'extractants.....	84
3.2.2.1. Milieu faiblement acide.....	84
3.2.2.2. Milieu acide.....	85
3.2.2.3. Influence des nitrates.....	87
3.3. Bilan.....	90

4. Caractérisation de la phase organique 91

4.1. Agrégation de HDEHP.....	91
4.1.1. Spéciation.....	91
4.1.2. Structure des espèces.....	96
4.2. Caractérisation des solutions de diamide.....	99
4.3. Interaction DMDOHEMA-HDEHP.....	102
4.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	102
4.3.2. Suivi des déplacements chimiques de HDEHP en présence de diamide.....	102
4.3.3. Mesure du coefficient d'autodiffusion des extractants.....	103
4.3.4. Interactions en phase gaz.....	104
4.4. Bilan.....	106

5. Caractérisation des complexes	107
5.1. Complexes DMDOHEMA-Ln(III) ou Am(III).....	107
5.1.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible	107
5.1.2. Interactions ligand-cation	109
5.1.3. Temps de vie et nombre d'hydratation des complexes d'Eu.....	110
5.1.4. Détermination de la stoechiométrie des espèces en phase gaz.....	112
5.1.5. Bilan	116
5.2. Complexes HDEHP-Ln(III).....	117
5.2.1. Influence de l'acidité.....	117
5.2.1.1. Faible acidité	118
5.2.1.2. Milieu acide	123
5.2.1.3. Bilan	126
5.2.2. Influence de la concentration de cations	127
5.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible	127
5.2.2.2. ESI-MS	128
5.2.2.3. Interactions ligand-cation	129
5.2.2.4. RMN	130
5.2.3. Bilan	132
5.3. Complexes DMDOHEMA-HDEHP.....	133
5.3.1. Caractérisation des complexes	133
5.3.1.1. Détermination de la stoechiométrie et stabilité des ions en phase gaz	133
5.3.1.2. Structure des complexes	140
5.3.1.3. Bilan	149
5.3.2. Compréhension de la synergie	150
5.3.2.1. Ajout de diamide à une phase organique de HDEHP-M	150
5.3.2.2. Ajout de HDEHP à une phase organique DMDOHEMA-M.....	161
5.3.2.3. Bilan	168
5.3.3. Discussion	169
Conclusion.....	174
Annexes	178
Références	192

Introduction

Aujourd'hui, la stratégie énergétique de la France est basée sur une production d'électricité d'environ 75 à 80% d'origine nucléaire par l'intermédiaire de 58 réacteurs répartis sur 19 centrales. Après son séjour en réacteur, un combustible nucléaire irradié se compose encore de matière valorisable (uranium ~94%, plutonium ~1%) et d'autres éléments radioactifs constituant les déchets (actinides mineurs ~0,1%, produits de fission ~0,4%, produits d'activation...). Dans le but de récupérer cette matière valorisable, le combustible est retraité grâce au procédé hydrométallurgique industriel PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) mis en œuvre dans les usines AREVA de la Hague. Ce procédé utilise le TBP (Tri-*n*-ButylPhosphate), dilué dans un hydrocarbure aliphatique, comme molécule extractante sélective de l'uranium et du plutonium. Pour valoriser et améliorer la gestion des déchets, deux lois ont été promulguées par le gouvernement : la loi du 30 décembre 1991, dite "loi Bataille", puis la loi du 28 juin 2006.

Dans le cadre de la loi Bataille, le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) a développé des procédés permettant la séparation des actinides mineurs à 99,8% : c'est ce qu'on a appelé la "séparation poussée" [MAD02] [BAR02] [BAR07]. Une stratégie comprenant deux étapes a été envisagée compte tenu de la difficulté de la séparation actinides(III) / lanthanides(III) : le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) qui consiste en la co-extraction des actinides et lanthanides contenus dans les raffinats de haute activité du procédé PUREX [CUI91] [MAD94] [BAR97] [SOR08], et le procédé SANEX (Selective ActiNide EXtraction) qui permet, dans une seconde étape, la séparation du groupe Am/Cm des lanthanides à partir de la solution issue du procédé DIAMEX [BAR02]. Une voie en un seul cycle a également été étudiée.

La phase organique du procédé DIAMEX-SANEX est composée d'un mélange de deux extractants : un malonamide, le DMDOHEMA (*N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiOctylHexyl-EthoxyMalonAmide) (~0,6M), et un acide dialkylphosphorique, le HDEHP (di-acide 2-ethylhexylphosphorique) (~0,3M), dilués dans un hydrocarbure aliphatique, le TPH (TetraPropylène Hydrogéné). Après une co-extraction des actinides et lanthanides à forte acidité nitrique, une dés extraction sélective des actinides est réalisée à faible acidité grâce à la présence de complexants sélectifs en phase aqueuse, tels que le HEDTA (acide Hydroxy-EthylEthylèneDiamineTriAcétique) ou le DTPA (acide DiéthylèneTriaminePentaAcétique), tandis que les lanthanides sont maintenus en phase organique grâce aux propriétés extractantes des acides dialkylphosphoriques (Figure 1) [HER99] [BAR01] [BAR02] [MAD02] [BAR07] [GAN07a] [GAN07b] [MIG07] [MIG09b].

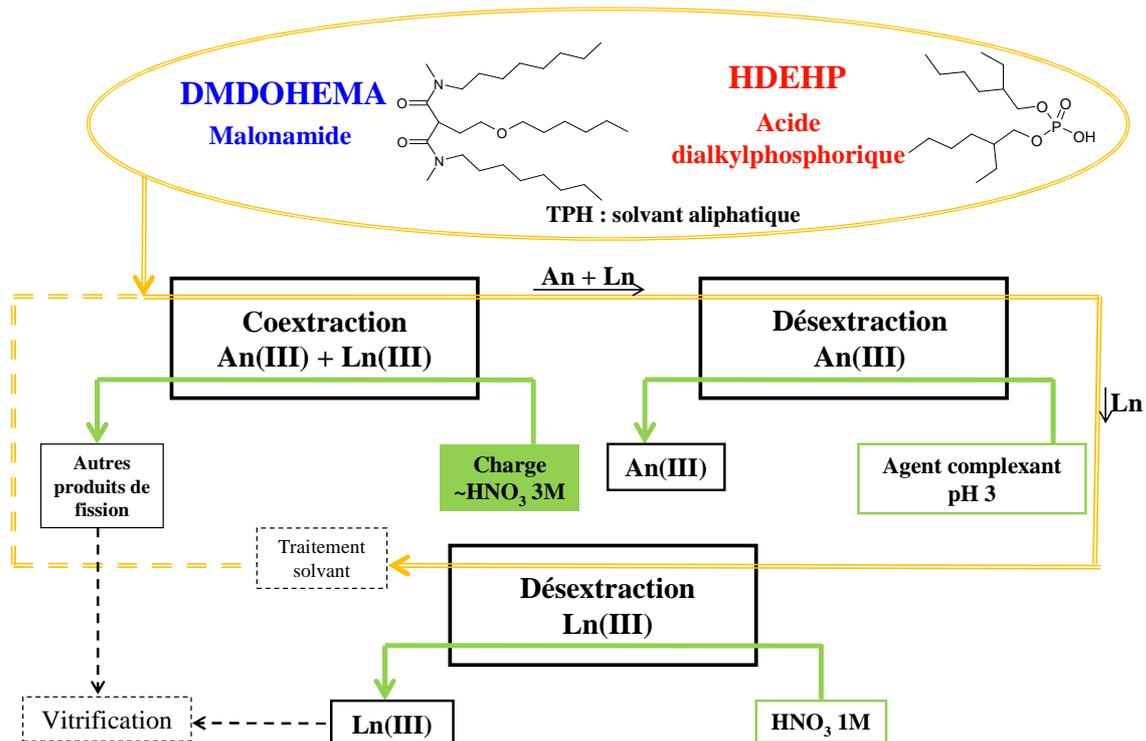


Figure 1 : Schéma de principe du procédé DIAMEX-SANEX.

La loi de 2006 vise à poursuivre les études de séparation/transmutation [BAR07] [ROS09] en synergie avec les études sur les réacteurs de génération IV, particulièrement adaptés à la transmutation des actinides. Deux options principales de recyclage sont évaluées [COM08] :

- le recyclage des actinides mineurs en mode hétérogène : les actinides sont recyclés concentrés dans des couvertures placées en périphérie d'une partie du parc de réacteurs. Les études menées pour la séparation poussée s'intègre dans cette stratégie ;
- le recyclage des actinides en mode homogène : les actinides sont dilués dans l'ensemble du combustible du parc. La "séparation groupée" permet de répondre à cette option.

Le procédé DIAMEX-SANEX en un seul cycle s'intègre dans ces deux types de recyclage. Dans le cadre du recyclage hétérogène, il se situe à la suite du procédé PUREX, permettant la séparation An(III)/Ln(III) [BAR07] [COM08] [ROS09]. En ce qui concerne le recyclage homogène, le concept GANEX (GRouped ActiNides EXtraction) est basé sur une étape de séparation sélective de l'uranium en tête de procédé, suivie d'une séparation groupée des éléments transuraniens (Np, Pu, Am et Cm). La première étape est effectuée avec l'utilisation de molécules extractantes de la famille des monoamides [MIG08] [MIG09a]. La seconde étape est envisagée avec le mélange extractant malonamide - acide dialkylphosphorique utilisé dans le procédé DIAMEX-SANEX [MIG07] [MIG09b].

C'est dans le cadre du procédé DIAMEX-SANEX que s'inscrivent ces travaux de thèse. Si la faisabilité scientifique et technologique du procédé a été prouvée [COM08], les modèles actuels utilisés pour définir les schémas de procédé ne sont fonctionnels que dans des plages de concentrations relativement réduites.

Cette thèse vise alors à mieux décrire les équilibres chimiques mis en jeu en présence du système extractant mixte contenant le malonamide DMDOHEMA et l'acide dialkylphosphorique HDEHP. Le but est d'aboutir à une compréhension approfondie des mécanismes d'extraction afin d'améliorer la modélisation des propriétés extractantes des procédés et mieux simuler leurs performances.

La démarche consiste à acquérir des données expérimentales en faisant varier les paramètres clés qui pilotent l'extraction liquide-liquide tels que les concentrations des extractants et des solutés. Des techniques d'analyse variées ont été utilisées afin d'obtenir des informations structurales et quantitatives. Les propriétés extractantes sont quantifiées par la mesure du coefficient de distribution lorsque les cations sont utilisés à l'état de traces, ou la mesure de concentration des solutés (H_2O , HNO_3 , Ln) en quantités macroscopiques. Les solutions organiques sont caractérisées par différentes techniques spectroscopiques complémentaires telles que la RMN, la spectroscopie IR, la Spectrométrie de Masse à Ionisation ElectroSpray (ESI-MS), la Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT), ou la spectrophotométrie UV-Visible. Ceci permettra d'aboutir à une spéciation moléculaire des espèces en phase organique et de faire un lien entre les espèces formées et les propriétés extractantes.

Deux domaines seront particulièrement étudiés : le domaine où apparaît un effet synergique (milieu acide), et celui où un effet antagoniste est observé (faible acidité). Les conditions expérimentales du procédé DIAMEX-SANEX sont conservées dans la plupart des études. Le TPH est utilisé comme diluant et les concentrations de 0,6M de DMDOHEMA et 0,3M de HDEHP ont été fixées. Néanmoins, dans certaines études un diluant deutéré a été utilisé. De plus, pour mieux comprendre le rôle de chaque extractant, le système a été décomposé, le deuxième extractant étant ajouté progressivement à la solution organique. Afin de simplifier l'étude, la présence de complexant en phase aqueuse n'a pas été considérée.

Ce mémoire est divisé en 5 chapitres :

- le premier fait un état de l'art de la littérature concernant les systèmes mixtes à base d'extractants diamide et acide alkylphosphorique, séparément ou en mélange ;
- le chapitre 2 donne les outils et informations nécessaires à la compréhension des études menées dans les chapitres suivants ;
- le chapitre 3 établit le comportement extractant du système par l'acquisition d'isothermes d'extraction des différents solutés (eau, acide, cations métalliques) ;

- le quatrième volet de la thèse est axé sur la caractérisation des solutions organiques avant extraction de cations ;
- le dernier chapitre vise à caractériser les complexes métalliques formés après extraction par le système extractant afin de proposer des équilibres d'extraction.

Ces deux derniers chapitres sont décomposés en trois parties : DMDOHEMA, HDEHP et le mélange DMDOHEMA-HDEHP, afin de mieux comprendre le rôle de chaque extractant dans la formation des complexes.

1. Bibliographie

En premier lieu, ce chapitre présente un rappel des principes d'extraction liquide-liquide. Celui-ci est suivi d'une étude bibliographique des effets synergique et antagoniste rencontrés en présence de plusieurs extractants, puis d'un bilan des connaissances sur les malonamides et l'acide dialkylphosphorique, extractants étudiés dans les présents travaux.

1.1. Rappels d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, ou extraction par solvant, consiste à transférer un élément spécifique (soluté) d'une phase liquide vers une seconde phase liquide non miscible à la première. Le partage de solutés entre ces deux phases liquides, généralement une phase organique (constituée d'une molécule extractante et d'un diluant) et une phase aqueuse, met en jeu des réactions d'extraction régies par des équilibres de distribution [COT98a].

1.1.1. Grandeurs

Le coefficient de distribution D_M d'un cation métallique M caractérise le transfert de matière entre les deux phases. Il est défini tel que :

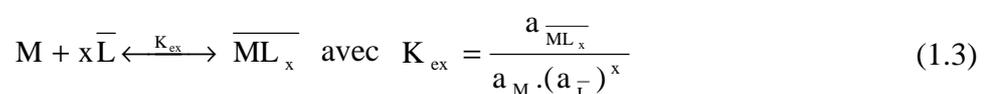
$$D_M = \frac{\Sigma[\overline{M}]}{\Sigma[M]} \quad (1.1)$$

où $\Sigma[\overline{M}]$ désigne la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase organique et $\Sigma[M]$ la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase aqueuse.

Lorsque deux cations métalliques M_1 et M_2 sont présents, le rapport de leurs coefficients de distribution permet de définir le facteur de séparation FS_{M_1/M_2} tel que :

$$FS_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (1.2)$$

La réaction d'extraction du cation métallique M par l'extractant L et la constante d'extraction K_{ex} qui caractérise l'équilibre peuvent s'écrire, de façon très générale, comme suit :



où a_X représente l'activité de l'espèce X. Les espèces surlignées sont situées en phase organique.

En faisant l'hypothèse que la solution est idéale, les activités sont considérées égales aux concentrations des espèces. Une constante apparente K'_{ex} peut alors être définie comme suit :

$$K'_{ex} = \frac{[\overline{ML}_x]}{[M][L]^x} \quad (1.4)$$

1.1.2. Classification des systèmes

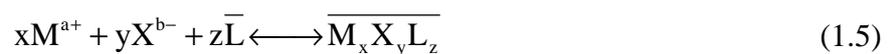
L'extraction d'un soluté peut être réalisée selon différents mécanismes. Plusieurs classifications des systèmes d'extraction sont proposées [MAR69] [COT98a]. La classification présentée ici est simplifiée et présente quelques systèmes pouvant être rencontrés en hydrométallurgie nucléaire.

1.1.2.1. Extraction par simple partage

Dans ce cas, le soluté conserve la même forme dans les deux phases et le partage est basé uniquement sur une différence d'affinité du soluté pour la phase aqueuse ou le diluant organique.

1.1.2.2. Extraction par solvatation

Dans ce cas, le soluté est extrait sous forme de complexes neutres ou de chélates dans la phase organique par extraction simultanée d'un anion dans les proportions stœchiométriques du point de vue de la neutralité, selon l'équilibre d'extraction suivant :



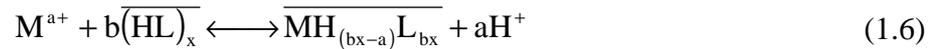
où M^{a+} est le cation métallique à extraire (UO_2^{2+} , Ln^{3+} ...), X^{b-} est le contre-ion anionique (NO_3^- , Cl^- ...) et L est l'extractant, généralement une molécule organique lipophile neutre contenant des atomes donneurs de type ester ou phosphate comme le TBP (phosphate de tri-*n*-butyle), les phosphonates, phosphinates, oxydes de phosphine, mono ou diamides tel que le DMDOHEMA (*N,N'*-Diméthyl *N,N'*-dioctylhexylethoxymalonamide).

1.1.2.3. Extraction par échange d'ions

L'extraction par échange d'ions peut être divisée en deux classes : l'extraction par échange de cations et l'extraction par échange de paire d'ions.

1.1.2.3.1. Extraction par échange cationique

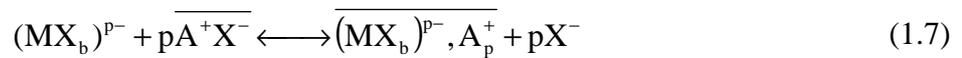
L'exemple d'extraction par échange de cations le plus simple suit l'équilibre :



où HL est l'extractant qui peut être un acide organique lipophile de type β -dicétone, acide carboxylique, acide sulfonique, ou encore acide organophosphoré tel que le HDEHP (acide di-2-ethylhexylphosphorique).

1.1.2.3.2. Extraction par formation de paire d'ions

L'extraction par échange d'anions ou formation de paire d'ions peut être décrite par l'équilibre :



où $(\text{MX}_b)^{p-}$ est un complexe métallique anionique et $\overline{\text{A}^+\text{X}^-}$ est l'extractant qui peut être un sel de base organique de type sel d'amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou encore un sel d'ammonium quaternaire comme le nitrate de trilaurylammonium.

Dans le cas où plusieurs extractants sont présents en phase organique, l'équilibre d'extraction s'avère généralement plus complexe et les propriétés extractantes peuvent montrer des effets de synergie ou d'antagonisme sur l'extraction.

1.2. Synergie et antagonisme

1.2.1. Définition et quantification des effets

En chimie, le terme « synergie » (le mot « synergisme » n'existe pas en français) désigne un phénomène dans lequel une ou plusieurs propriétés d'un mélange sont plus importantes que ce qu'elles ne le seraient si l'on additionnait les valeurs correspondant aux constituants pris séparément.

Dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, une synergie, ou un effet synergique, est synonyme d'amélioration des propriétés extractantes. Elle désigne le fait que, dans un système faisant intervenir deux extractants, l'extraction du soluté par leur mélange est plus importante que l'addition des extractions faisant intervenir chacun des extractants séparément. A l'inverse, le terme « antagonisme », ou effet antagoniste, est utilisé lorsque l'extraction par les deux extractants est inférieure à la somme des extractions par les extractants seuls [MAR69]. Ces phénomènes peuvent être quantifiés à l'aide des coefficients de distribution :

$$D_{A+B} = D_A + D_B + \Delta D \quad (1.8)$$

où D_A , D_B et D_{A+B} sont les coefficients de distribution du cation métallique entre les phases organique et aqueuse après extraction par les extractants A ou B et leur mélange aux mêmes concentrations. Lorsque $\Delta D > 0$, on parle d'effet synergique. Lorsque $\Delta D < 0$, on parle d'effet antagoniste.

Un coefficient de synergie (*synergism coefficient*) est également utilisé pour mesurer l'ampleur de la synergie :

$$\text{S.C.} = \log \frac{D_{A+B}}{D_A + D_B} \quad (1.9)$$

Si celui-ci est positif, il s'agit d'une synergie, s'il est négatif, d'un antagonisme [RAM84].

Dans le domaine de la chimie du cycle nucléaire, l'effet synergique a été observé dès 1954, lors de l'étude de l'extraction du praséodyme et du néodyme par le mélange HTTA-TBP (thenoyltrifluoroacetone-tributylphosphate) dans le benzène [CUN54]. Cependant, le mot synergie n'a été utilisé pour la première fois qu'en 1958 pour décrire l'extraction synergique de l'uranium par un mélange d'acide dialkylphosphorique et divers esters organophosphorés neutres [BLA58]. Dès lors, l'étude de ce phénomène s'est intensifiée et a été élargie à de nombreux cations métalliques et combinaisons d'extractants, avec Irving H. (U.K.) et Healy T.V. (U.S.A.) en tant que pionniers [HEA61a] [HEA61b] [HEA62a] [HEA62b] [FER62] [IRV60] [IRV61a] [IRV61b] [IRV61c].

Si les nombreuses et diverses études publiées à propos de cet effet synergique témoignent de son grand intérêt dans l'extraction des actinides et lanthanides, il n'en est pas de même pour l'antagonisme. Celui-ci a été découvert en même temps que la synergie [BLA58] mais le mot antagonisme n'a été suggéré qu'en 1967 [IRV67].

1.2.2. Classification des systèmes extractants à l'origine de la synergie

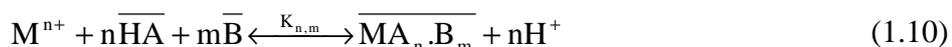
Devant la multitude de systèmes d'extractants pouvant être à l'origine d'une synergie, il n'y a pas de généralités concernant cet effet. Certains auteurs tentent tout de même de dégager une classification en fonction des combinaisons d'extractants [MAR69] [HAN71] [RAM84] :

- Agent chélatant-ligand neutre ;
- Acide organophosphoré-ligand neutre ;
- Deux ligands neutres ;
- Deux ligands acides.

1.2.2.1. Agent chélatant-ligand neutre

L'agent le plus étudié dans ces systèmes est la thenoyltrifluoroacétone (HTTA). Les ligands neutres sont des alcools, des cétones, des trialkylphosphates ou des oxydes de phosphine.

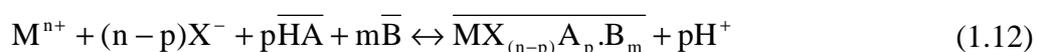
Ces systèmes synergiques s'appliquent à de nombreux métaux de divers degrés d'oxydation et dans de nombreuses conditions expérimentales. L'extraction peut être améliorée d'un facteur de l'ordre de 10^5 , dépendant principalement de la nature et des propriétés du ligand neutre. Les équilibres proposés pour rendre compte de ces effets synergiques sont les suivants :



où HA est l'extractant chélatant et B le donneur neutre.

Une augmentation de la synergie est généralement observée avec une augmentation de la basicité du ligand neutre.

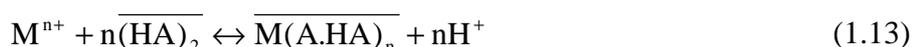
Dans certaines conditions, telles que la présence de nitrates en phase aqueuse, l'agent chélatant peut être remplacé par l'anion (ci-dessous X⁻) :



De tels complexes ternaires sont proposés dans le cas de l'extraction d'Am ou Eu à partir d'un milieu nitrique par le mélange HTTA-TBPO (thenoyltrifluoroacétone - oxyde de tri-*n*-butylphosphine) : $M(TTA)_2(NO_3)(TBPO)_2$ [IRV61c].

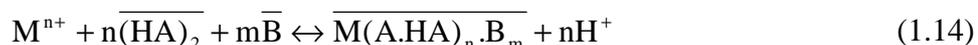
1.2.2.2. Acide organophosphoré-ligand neutre

A la différence des extractants acides chélatants, les acides organiques (acides phosphorés, carboxyliques ou sulfoniques) s'agrègent dans les solvants apolaires et extraient les métaux par un échange cationique selon l'équilibre suivant :



où HA représente l'acide organique et A sa forme déprotonée.

En présence d'un ligand neutre B, l'équilibre d'extraction synergique peut s'écrire :



Comme précédemment, cet équilibre entraîne généralement une augmentation de la synergie avec l'augmentation de la basicité du ligand neutre.

Les acides organiques ont également tendance à interagir avec d'autres extractants par liaison hydrogène avec les extractants donneurs, ce qui implique une synergie moins marquée, voire un effet antagoniste (voir 1.2.4 Notions d'antagonisme). C'est le cas des mélanges à base d'acide dialkylphosphorique détaillés plus loin (voir 1.5 Propriétés des mélanges HDEHP-agent solvantant).

1.2.2.3. Deux ligands neutres

Des effets synergiques sur l'extraction des terres rares et actinides ont été observés en combinant différents éthers, cétones, alcools ou esters. La synergie dans ce cas est assez peu marquée, d'un facteur généralement entre 2 et 5 [MAR69].

Dans un système éther ou cétone-alcool, deux raisons peuvent expliquer la synergie : l'augmentation de la capacité d'extraction de l'alcool due à la rupture de ses liaisons hydrogène par l'ajout de la cétone, ou l'action combinée des propriétés solvatantes de l'alcool et de sa polarité.

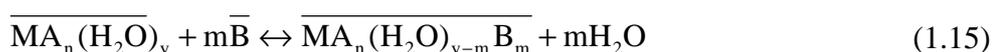
1.2.2.4. Deux ligands acides

Aucun effet synergique n'est observé pour la majorité des combinaisons d'extractants, hormis pour la combinaison de deux β -dicétones : l'extraction de Ln(III) par un mélange de HTTA et d'acétyl acétone (AA) est décrite par la formation d'espèces $M(TTA)_3(AA)$ [MAT83] [WOO72].

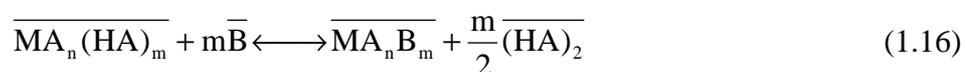
1.2.3. Mécanismes à l'origine de la synergie

S'il est admis que le phénomène de synergie est dû à une amélioration de la solubilité du complexe métallique en phase organique, le mécanisme de l'extraction à son origine est encore mal connu. Plusieurs possibilités sont toutefois couramment retenues dans le cas des deux premiers types de systèmes [MAR69] [CHO81] [MAT83] :

- le second ligand, neutre, prend la place des molécules d'eau résiduelles dans la sphère de coordination du complexe formé avec le premier ligand et le rend plus lipophile [IRV60] :



- le ligand neutre prend la place des molécules d'extractant acide dans la sphère de coordination du métal [LIE66] :



- la sphère de coordination du métal s'étend sous l'effet de l'addition des molécules extractantes, laissant assez de place pour les deux ligands (augmentation du nombre de coordination) [KAN75] [BHA80].

Une autre hypothèse pour expliquer un effet synergique peut être mentionnée : dans le cas où l'un des extractants a tendance à s'auto-associer, le deuxième extractant peut réduire cette association et rendre ainsi le premier plus disponible pour l'extraction [MAR69].

Les mécanismes d'extraction ne sont pas vus de la même manière par les différents auteurs. Certains considèrent que l'extractant neutre vient s'insérer dans le complexe initial formé avec l'autre ligand, d'autres voient l'extraction du métal par les deux extractants, sous forme d'adduit $\overline{\text{H.A.B}}$.

Alors que l'effet synergique est généralement dû à la formation de complexes métalliques mixtes, l'antagonisme s'explique par une interaction entre les deux extractants [RAM84].

1.2.4. Notions d'antagonisme

Lors de l'extraction des ions métalliques par des acides chélatants ou organophosphorés, l'ajout de quantités croissantes d'un extractant neutre conduit à une augmentation initiale de l'extraction, suivi par une diminution de cette amélioration, puis un antagonisme pour les plus fortes concentrations. Certains auteurs utilisent les termes « antisnergie » (*antisnergism*) ou « synergie négative » (*negative synergism*) [HEA62a]

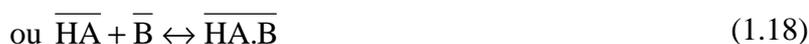
[MAS62] pour désigner cette diminution de l'effet synergique. D'autres préfèrent employer l'expression « destruction de synergie » (*destruction of synergism*) [WAN66] [HAN71].

Pour les extractants chélatants, une augmentation de la concentration d'eau extraite (due à une augmentation de la concentration d'extractant ou à l'utilisation d'un diluant plus polaire) est soupçonnée de jouer un rôle dans la destruction des complexes mixtes anhydres $MA_n.B_m$, formant des complexes $MA_n(H_2O)_y$ peu extractibles [RAM84].

Dans les systèmes à base d'acides organophosphorés, l'antagonisme est attribué à la formation d'adduit entre les deux extractants, diminuant leur concentration disponible pour l'extraction (ex : PC88A-TOPO (acide 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexylester-Tri-*n*-OctylPhosphineOxide) [MIS96], HDEHP-CMPO (octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylCarbamoyl-MethylPhosphineOxide) [DHA01], HDEHP-TBP [ZAN66]).

Si ici le terme « adduit » est employé pour désigner deux extractants liés par une interaction faible (généralement une liaison hydrogène), plusieurs auteurs l'utilisent pour désigner un complexe métallique faisant intervenir deux extractants, dont l'un n'est pas fortement lié au métal.

Les acides organophosphorés ont tendance à interagir avec les extractants neutres par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes pour former des adduits :



dont la constante d'association dépend du solvant, de l'acidité de HA et de la basicité de B [HAN71]. Il a également été suggéré que cette association ne fasse pas nécessairement intervenir l'acide organophosphoré sous sa forme monomérique :



où une seule liaison hydrogène est rompue dans le dimère pour se reformer avec le ligand neutre.

1.2.5. Méthodes expérimentales

De nombreuses méthodes sont employées afin d'établir la composition des espèces métalliques extraites et de calculer les constantes d'équilibre correspondantes. Les méthodes décrites dans cette partie peuvent être utilisées dans le cas de systèmes binaires générant des effets synergique ou antagoniste [MAT83] [RAM84].

1.2.5.1. Méthode des pentes

Cette méthode est largement appliquée aux systèmes d'extraction impliquant tous types de combinaisons d'extractants. Le coefficient de distribution D_{A+B} est mesuré en fonction de l'acidité ou de la concentration de l'un des deux extractants, en gardant les autres paramètres constants. La composition de l'espèce métallique mixte peut être déterminée par la pente du graphe de $\log D_{A+B}$ en fonction du logarithme de la concentration, et la constante d'équilibre peut être calculée à partir de ces résultats. Cependant, cette méthode est applicable si seulement une espèce synergique est prédominante dans les conditions expérimentales employées et que les interactions entre les différents extractants sont négligeables. Sa limitation survient lorsque la pente de la droite n'est pas un nombre entier. Ceci peut être dû à une interaction des extractants entre eux ou à l'extraction de plus d'une espèce.

1.2.5.2. Diagramme de Job

Cette méthode est applicable aux systèmes dont seulement une espèce est responsable de la synergie. Le coefficient de distribution est mesuré avec une phase aqueuse de composition fixe et une phase organique où les extractants HA et B sont dans des proportions variables mais en gardant la concentration totale d'extractant constante. Le tracé de la variation de D_{A+B} en fonction du ratio $[HA]_{tot}/[B]_{tot}$ atteint son maximum à un ratio n/m permettant d'en déduire la stoechiométrie MA_nB_m .

1.2.5.3. Méthode « mole ratio »

L'extraction de l'ion métallique est étudiée en fonction de l'une des concentrations d'extractant, $[HA]_{tot}$ ou $[B]_{tot}$, en gardant la concentration de l'autre en excès par rapport à l'espèce métallique. L'extraction est ensuite suivie en fonction de $[HA]_{tot}/[M]$ ou $[B]_{tot}/[M]$ et le ratio correspondant à l'extraction maximale donne la stoechiométrie de l'espèce extraite. L'utilisation de cette méthode nécessite des conditions expérimentales adéquates et une constante de formation relativement élevée.

1.2.5.4. Modélisation

La modélisation des données, suivie d'un ajustement, peut être utilisée pour déterminer la stoechiométrie de complexes mixtes simples, responsables de la synergie sur l'extraction. La composition et la constante de formation de ces espèces peuvent être déterminées à l'aide des coefficients de distribution de l'ion métallique et des différents équilibres présents en faisant varier la concentration de l'un des deux extractants.

1.2.5.5. Etude de la phase organique

L'étude de la formation des espèces mixtes en phase organique s'avère très utile pour corroborer les conclusions des données d'extraction, notamment car celles-ci sont

indépendantes de l'extraction. Pour cela, les diverses espèces impliquées dans l'équilibre doivent avoir des propriétés physicochimiques différentes. Ainsi, de nombreuses techniques d'analyse ont été employées pour caractériser les complexes métalliques (IRTF, RMN, UV-Visible...).

1.2.6. Bilan

Les nombreuses études sur l'extraction de cations métalliques par divers systèmes extractants ont clairement établi que l'effet synergique est dû à la formation de complexes mixtes hydrophobes (donc plus extractibles), tandis que l'antagonisme, ou la destruction de synergie, est dû à un effet de milieu (apport d'eau, interactions entre les ligands). Dans un même système chimique, il est possible d'avoir des domaines de concentration dans lesquels des effets synergiques existent et d'autres dans lesquels un effet antagoniste est observé. Cependant, le mécanisme de ces effets et la structure de ces complexes restent encore mal connus.

1.3. Propriétés du DMDOHEMA

Les malonamides, diamides dont les deux fonctions amides ne sont séparées que par un seul atome de carbone, sont étudiés depuis de nombreuses années. Le choix des diamides dans les procédés d'extraction s'est imposé assez rapidement [MUS87] [MUS88] [CUI91] [CUI93]. En effet, l'effet chélatant des malonamides permet l'extraction, à partir de solutions d'acide nitrique, de cations à l'état d'oxydation III, IV ou V tels que les actinides(III) et les lanthanides(III) mais aussi le plutonium(IV) et l'uranium(IV) [NIG94b]. De plus, ils présentent l'avantage d'être composés uniquement d'atomes de carbone, hydrogène, oxygène et azote (CHON), sans phosphore ni soufre, ce qui leur confère une totale incinérabilité.

Deux malonamides ont été étudiés en particulier dans le cadre des procédés DIAMEX puis DIAMEX-SANEX : le DMDBTDMA (*N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiButylTétraDécyl MalonAmide) et le DMDOHEMA (*N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiOctylHexylEthoxyMalonAmide).

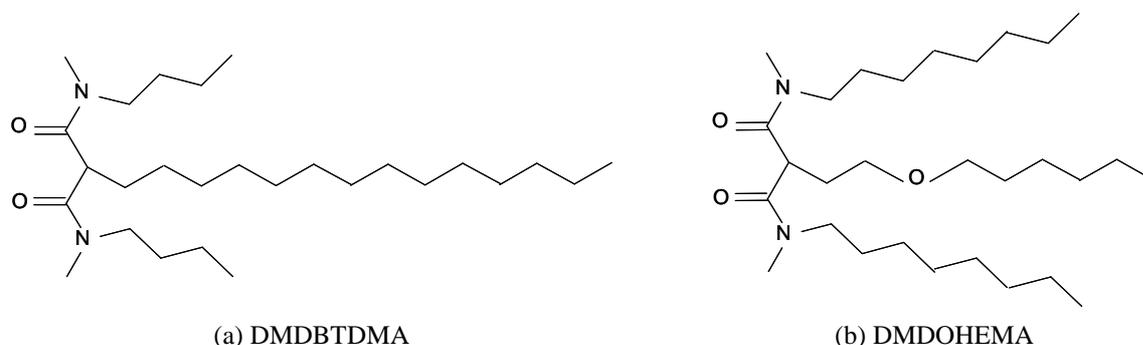


Figure 2 : Formules semi-développées des molécules de malonamide (a) DMDBTDMA et (b) DMDOHEMA.

Ces deux malonamides ont été sélectionnés du fait de leur fort potentiel à extraire les actinides de degré d'oxydation III des solutions d'acide nitrique et de leur possible utilisation dans des diluants aliphatiques [CHA98]. La première molécule retenue était le DMDBTDMA. Celle-ci a permis de démontrer la faisabilité scientifique du procédé DIAMEX. Par la suite, la formule de la molécule extractante a été optimisée. La nouvelle molécule de référence retenue pour le procédé DIAMEX est le DMDOHEMA [CHA97]. Comparé au DMDBTDMA, la solubilité dans les alcanes est améliorée, les coefficients de distribution des nitrates métalliques sont augmentés et les produits de dégradation formés lors de la radiolyse sont moins gênants.

Dans ce sous-chapitre sont regroupées les données relatives à la spéciation des malonamides dans les phases organiques utilisées en extraction liquide-liquide.

1.3.1. Organisation supramoléculaire

Les phénomènes d'agrégation dans les systèmes d'extraction liquide-liquide sont considérés depuis que Osseo-Asare [OSS91] a observé des similarités entre le comportement des surfactants et celui du TBP en 1991. Les études d'agrégation sur les diamides, et notamment sur le DMDBDTMA, ont été menées afin de mieux comprendre l'apparition de troisième phase dans les systèmes d'extraction liquide-liquide.

En effet, les malonamides possèdent des propriétés tensioactives dues à leur caractère amphiphile : ils disposent d'une partie hydrophile qui englobe les fonctions amides et d'une partie hydrophobe constituée des chaînes alkyles. Ces molécules ont la faculté de s'auto-associer dans les solvants apolaires sous forme de petits agrégats (Figure 5). L'équilibre général de l'agrégation d'un diamide D dans un alcane s'écrit comme suit :



où n représente le nombre d'agrégation et K_n la constante d'agrégation (Tableau 1).

Les solutions organiques de malonamides en solution dans les alcanes ont été caractérisées par de nombreuses techniques :

- Calorimétrie [FLA01] ;
- Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN) [NIG92] [NIG94a] [DOZ06] [DOZ07] ;
- Osmométrie à pression de vapeur (VPO) [MAR06] [BOS06] [BER07] [GAN07a] ;
- Diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles (DXPA et DNPA) [ERL98] [ERL99] [MAR06] [BER07] [BAU07] [TES08] [MER09a] [BER10].

Ces études ont montré que la taille et la structure de ces édifices moléculaires sont fonction de plusieurs paramètres :

- la concentration d'extractant. Lorsque celle-ci augmente, le diamide passe de sa forme monomérique à un agrégat de type micelle inverse sphérique, puis tendrait vers des structures de type cylindrique pour des concentrations élevées (Figure 3) ;
- la nature et la concentration du soluté extrait. L'extraction de cations métalliques, d'acide nitrique et d'eau favorise l'agrégation ;
- la température. Son augmentation défavorise l'agrégation.

D'un point de vue qualitatif, l'influence des paramètres est représentée Figure 3. La valeur de la c.m.c. n'est pas clairement définie et varie en fonction de la nature du soluté extrait.

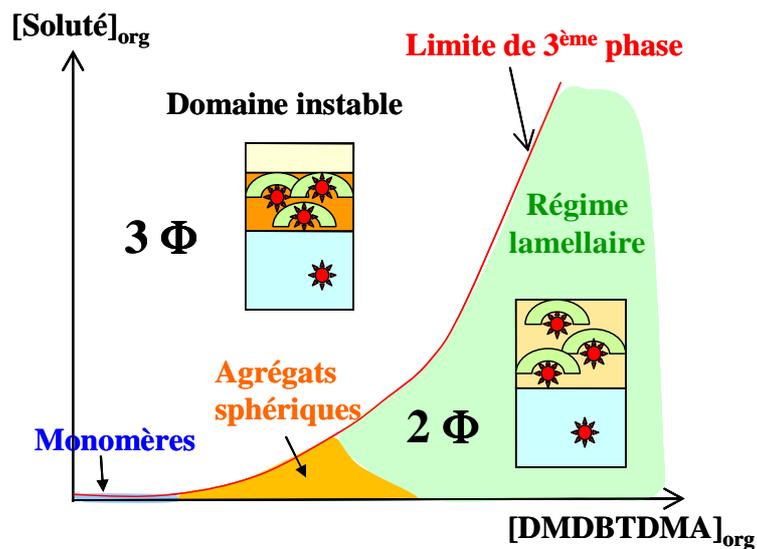


Figure 3 : Comportement de la phase organique après extraction de soluté par le DMDBTDMA et domaine d'apparition de la troisième phase [MAR06].

Il a également été montré, avec le DMDBTDMA, que les interactions entre agrégats sont responsables de la formation de la troisième phase [ERL98] [ERL99] [MAR06] [BER07] [BAU07] [TES08] [BER10] [TES10].

La molécule de DMDOHEMA a ensuite été plus particulièrement étudiée au cours des thèses de Bosland [BOS06], Gannaz [GAN07a] et Meridiano [MER09a]. Les données de la littérature sont regroupées Tableau 1 et résument l'influence du milieu sur la taille des agrégats de DMDOHEMA. Son comportement en solution est analogue à celui du DMDBTDMA.

Tableau 1 : Données de la littérature concernant l'agrégation du DMDOHEMA en phase organique.

Solvant	Phase aqueuse	M(III)	[DMDOHEMA] (mol.L ⁻¹)	Nombre de DMDOHEMA	log K _n	log K' _{ex}	Temp.(°C)	Méthode	Référence
pentane	H ₂ O	-	0,2 à 0,7	4	-	-	24	VPO	[ANT08]
	3M HNO ₃	Ce	0,1 à 0,7	4 à 8	-	-	24	VPO	[GAN07a]
heptane	2,93M LiNO ₃	-	0,1 à 1,4	4	0,69	-	25	VPO	[MER09a]
				10	0,77	-			
	3M HNO ₃	-	0,1 à 1,4	6	0,79	-	25	VPO	
				32	27,29	-			
LiNO ₃	Eu 0 à 0,19M	0,5	4 à 8	-	-	25	VPO + DNPA/DXPA		
<i>t</i> -butylbenzène	1M NaNO ₃	Eu	0,6	3	-	-1,13	23	distribution	[LUM03]
dodécane	H ₂ O	-	0,7	4	-	-	23	DXPA	[ABE03]
	H ₂ O	-	0,7	4	-	-	24	DNPA	[GAN07a]
	2M HNO ₃	-	0,7	5	-	-	24	DNPA	[GAN07a]
	4M HNO ₃	-	0,7	9	-	-	24	DNPA	[GAN07a]
	2M LiNO ₃	Eu	0,7	4	-	-	24	DNPA	[GAN07a]
	2,5M NaNO ₃	Nd	0,5 à 1,1	2	-	-	10	distribution	[CHA02]
							40		
	1M HNO ₃ + 2M NaNO ₃	Nd	0,1 à 1	3	-	3,1	10 à 15	distribution	[DEL02]
							25 à 40		
	1M HNO ₃ + 2M NaNO ₃	Nd	0,65 à 0,7	4	-	-	-	ESI-MS	[GAN07a]
2M HNO ₃	Eu	0,8	8	-	-	24	DNPA	[GAN07a]	
3M HNO ₃	Nd	0,7	9	-	-	24	DNPA	[GAN07a]	
3M HNO ₃	Am/Nd/Eu/Yb	0,65 à 0,7	2	-	-	-	EXAFS	[GAN07a]	
TPH	H ₂ O	-	0,1 à 1	4	49	-	25 à 35	VPO	[BOS06]
	HNO ₃	-	0,1 à 1	4	414	-	25 à 35	VPO	
				15	1,4.10 ¹²	-			
3M HNO ₃	-	0,2 à 1	12	-	-	25	distribution	[BOS06]	

Le diagramme de spéciation supramoléculaire du DMDOHEMA dans l'heptane après contact avec une phase aqueuse neutre est présenté Figure 4. Au-delà de la c.m.c. évaluée à environ 0,1M, la formation de petits agrégats de type micelle inverse sphérique composés de 4 molécules de diamides est suivie, pour les plus fortes concentrations d'extractant ($\geq 0,7M$), par la formation d'agrégats plus gros, apparentés à des cylindres, et contenant environ 10 molécules de diamides [MER09b].

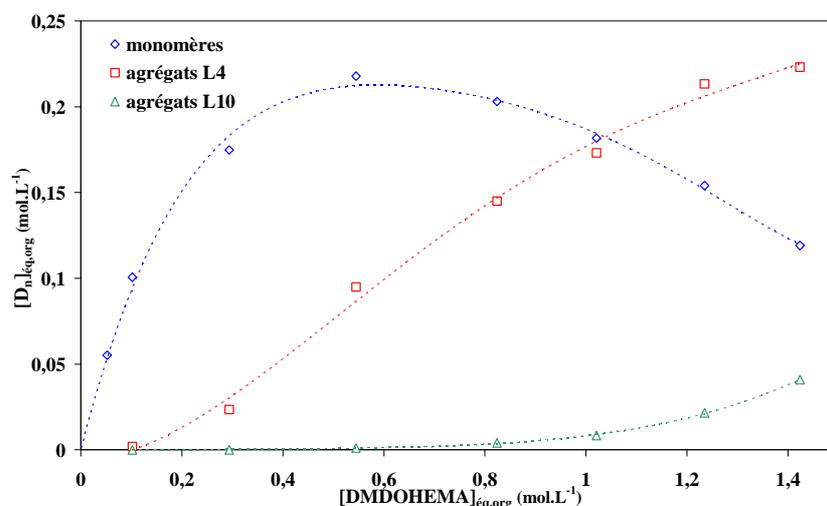


Figure 4 : Diagramme de spéciation des espèces (monomères \diamond , agrégats de 4 \square et de 10 \triangle diamides) en fonction de la concentration totale de diamide. L = DMDOHEMA. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,01 à 1,45 M dans l'heptane. Phase aqueuse initiale : LiNO₃ 2,93 M. Température : 24°C [MER09b].

La présence d'acide nitrique ou de nitrate d'euprium en phase aqueuse conduit à une augmentation du nombre d'agrégation : $n \approx 6$ et 32 pour HNO_3 3M et $n \approx 4$ à 8 pour $[\text{Eu}]_{\text{org,éq}} = 0$ à 0,19M (Tableau 1).

Guilbaud [GUI12] a réalisé des études de dynamique moléculaire dans le but de représenter les agrégats observés. Les simulations montrent qu'en l'absence de soluté, les agrégats contenant 4 molécules de DMDOHEMA ne sont pas clairement structurés (Figure 5a). A l'inverse, la présence de soluté métallique structure les agrégats : ceux-ci sont constitués d'un cœur polaire, responsable de l'association avec les espèces hydrosolubles (eau, acide et ions métalliques) et d'une couronne apolaire permettant la solubilité de ces espèces en phase organique (Figure 5b).

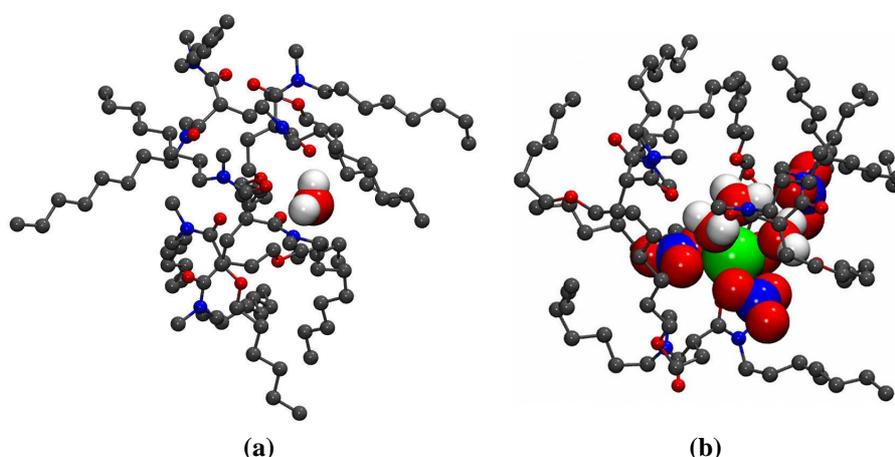


Figure 5 : Structure moléculaire typique de deux agrégats de malonamide en l'absence (a) ou en présence (b) d'un sel métallique. (a) 4 molécules de DMDOHEMA et une molécule d'eau, (b) 4 molécules de DMDOHEMA, 4 molécules d'eau, un cation métallique Eu^{3+} et ses trois nitrates [GUI12].

1.3.2. Propriétés extractantes

Après avoir décrit le comportement tensioactif des malonamides et ses conséquences en terme de propriétés physico-chimiques, cette partie présente les propriétés extractantes des malonamides ainsi que la spéciation moléculaire des espèces en phase organique.

1.3.2.1. Extraction d'eau

Les malonamides, au contact d'une phase aqueuse, extraient de l'eau en quantité non négligeable (Figure 6) [BOS06] [MER09a]. La concentration d'eau extraite en phase organique dépend de la concentration de diamide et de la nature du diluant [NIG92] [BOS06] [MAR06]. Cependant, aucune liaison diamide- H_2O n'a pu être mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Certains ont suggérés que l'eau soit extraite sous forme solubilisée en phase organique plutôt que sous forme d'espèces hydratées de type $\overline{\text{D}_x(\text{H}_2\text{O})}$, mais le mécanisme est encore flou [NIG94a] [BOS06].

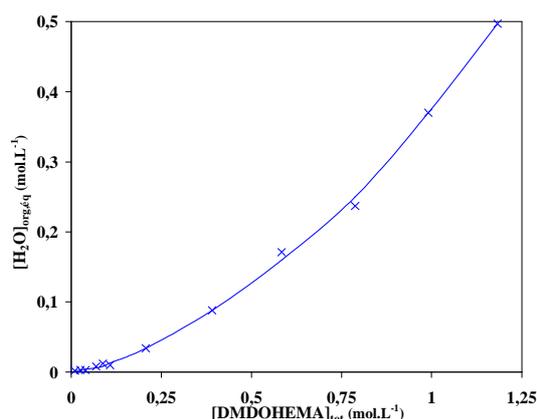


Figure 6 : Concentration d'eau extraite par le DMDOHEMA. Phase organique initiale : DMDOHEMA dans le TPH. Phase aqueuse initiale : H₂O. Température : 25°C [BOS06].

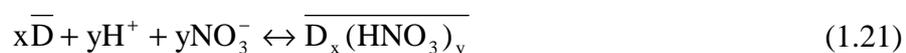
Les études de Meridiano [MER09a] ont permis d'établir un lien entre l'organisation supramoléculaire des molécules de DMDOHEMA dans l'heptane et leurs propriétés extractantes vis-à-vis de l'eau. Il montre que le nombre de molécules d'eau solubilisées par molécule de diamide dépend de l'état d'agrégation de la solution (Tableau 2).

Tableau 2 : Nombre de molécules d'eau solubilisées par espèce dans une phase organique de DMDOHEMA. $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1$. Phase organique initiale : DMDOHEMA dans le *n*-heptane. Phase aqueuse initiale : LiNO₃ 2,93M. Température : 24°C [MER09a].

Nombre d'agrégation	Nombre de molécules d'eau solubilisées par espèce	Rapport $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{D}}$
monomère	0,18	0,18
tétramère (D ₄)	1,42	0,36
décamère (D ₁₀)	9	0,9

1.3.2.2. Extraction d'acide nitrique

Du fait de leur basicité, les malonamides extraient de l'acide nitrique selon l'équilibre :



L'extraction d'acide nitrique par les malonamides a été étudiée par de nombreux auteurs [MUS87] [NIG92] [NIG94a] [TIA94] [SPJ97] [LEF01] [BOS06] [GAN06] [GAN07a] [GAN07b] [MER09a] et la plupart considère la coexistence de différents complexes, dont la prédominance dépend de l'acidité de la phase aqueuse :

- $\overline{D(\text{HNO}_3)_y}$ avec $1 \leq y \leq 4$;
- $\overline{D_2(\text{HNO}_3)}$.

Les complexes $\overline{D(\text{HNO}_3)_3}$ et $\overline{D(\text{HNO}_3)_4}$ ne sont observés qu'à forte, voire très forte acidité (respectivement $[\text{HNO}_3] \geq 5\text{M}$ et 12M).

D'après les études de spectroscopie IR menées sur le DMDBTDMA et le DMDOMA (*N,N'*-DiMethyl-*N,N'*-DiOctylMalonAmide), pour les complexes ne comportant qu'une seule molécule d'acide ($\overline{D(\text{HNO}_3)}$ et $\overline{D_2(\text{HNO}_3)}$), HNO_3 est lié au malonamide par liaison hydrogène sur l'oxygène d'un groupement carbonyle du diamide. Pour les complexes $\overline{D(\text{HNO}_3)_2}$ et $\overline{D(\text{HNO}_3)_3}$, la liaison se fait par un transfert de proton entre l'acide nitrique et ce groupement carbonyle. Le diamide serait alors protoné grâce à une liaison covalente entre le proton et l'oxygène d'une des deux liaisons $\text{C}=\text{O}$ et une liaison hydrogène avec le deuxième groupe carbonyle [MUS87] [NIG94a] [TIA94].

L'extraction d'acide nitrique conduit à une coextraction des molécules d'eau [NIG94a] [BOS06] [MER09a] (Figure 7).

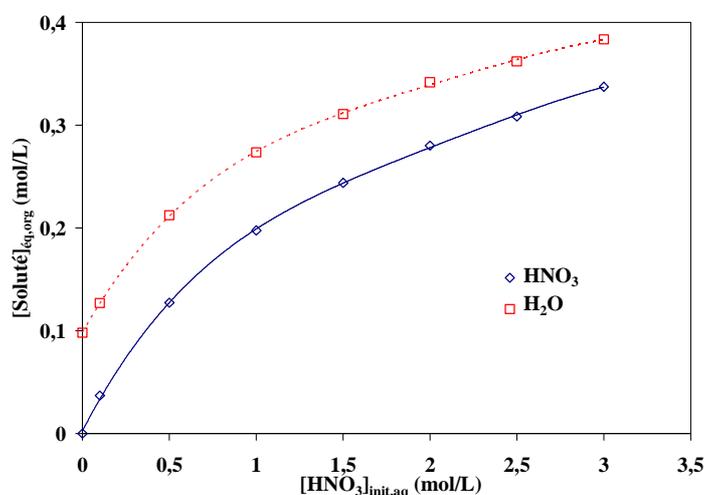


Figure 7 : Extraction d'eau (□) et d'acide nitrique (◇) en phase organique en fonction de l'acidité de la phase aqueuse pour une concentration de diamide de 0,47M. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,47M dans le *n*-heptane. Phase aqueuse initiales : HNO_3 - LiNO_3 avec acidité variable et activité d'eau constante ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,87$). Température : 24°C [MER09a].

Spjuth [SPJ97] [SPJ00] a observé que les ratios $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{diamide}]$ et $[\text{HNO}_3]/[\text{diamide}]$ sont constants (0,3 et ~ 1) pour deux malonamides, le DMDPHTDMA (*N,N'*-DiMethyl-*N,N'*-DiPhenylTetraDecylMalonAmide) et le DMDCHTDMA (*N,N'*-DiMethyl-*N,N'*-DiCycloHexylTetraDecylMalonAmide), quelles que soient l'acidité et la concentration d'extractant. Dans le cas du DMDOHEMA, l'extraction d'acide étant dépendante de la concentration de malonamide, les auteurs considèrent l'existence d'agrégats de type

$\overline{(D)_x(HNO_3)_y(H_2O)_z}$ avec $x \geq 4$ (Tableau 1), en plus des espèces $\overline{D(HNO_3)_y}$ et $\overline{D_2(HNO_3)}$ citées ci-dessus [BOS06] [GAN07a] [MER09a].

Les stœchiométries retenues varient selon les auteurs et les techniques utilisées, mais un lien entre extraction d'acide nitrique et organisation supramoléculaire semble exister.

1.3.2.3. Extraction des actinides et lanthanides

L'extraction d'actinides et de lanthanides a été étudiée à partir d'un milieu nitrique. Le DMDOHEMA est un extractant solvatant dont les propriétés extractantes augmentent avec l'acidité nitrique de la phase aqueuse (Figure 8) [GAN07a].

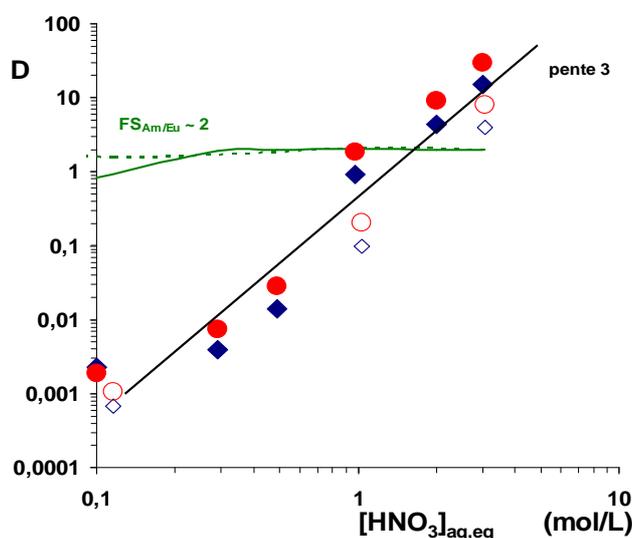


Figure 8 : Coefficients de distribution de Am(III) (●,○) et Eu(III) (◆,◇) et facteurs de séparation Am/Eu dans le TPH (—) ou le *n*-dodécane (---) en fonction de l'acidité nitrique. Phase organique : DMDOHEMA 0,65M dans le TPH (●,◆) ou dans le *n*-dodécane (○,◇). Phase aqueuse : Am(III) et Eu(III) en traces dans HNO₃ [GAN07a].

Les malonamides extraient mieux les lanthanides légers que les lourds (Figure 9) et ont une meilleure affinité pour les actinides que pour les lanthanides [DAL97] [GAN07a].

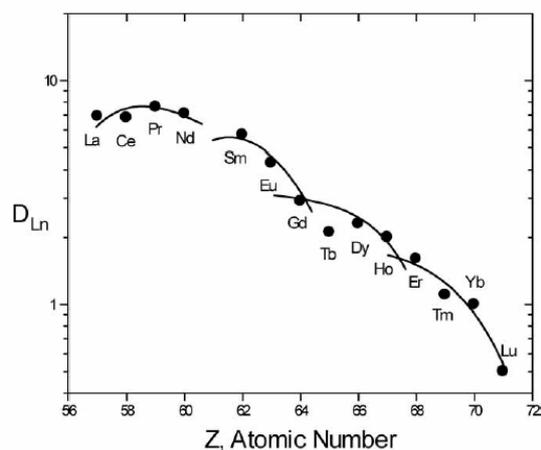


Figure 9 : Coefficient de distribution des lanthanides. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,7M dans le *n*-dodécane. Phase aqueuse initiale : Ln(III) en macro-concentration dans HNO₃ 1M - LiNO₃ 2M. Température : 23°C [GAN07b].

L'extraction de cations métalliques au degré d'oxydation III par les malonamides est exothermique [FLA01] et est généralement représenté par l'équilibre général suivant :



Comme pour l'extraction de l'acide nitrique, la stœchiométrie des complexes n'est pas clairement définie et varie selon les auteurs et les techniques employées (méthode des pentes, EXAFS, ESI-MS...). Cependant, certains paramètres influant le nombre de diamides engagés dans les complexes ont pu être identifiés :

- La température. Lorsqu'elle augmente de 10 à 40°C, le nombre de diamides entourant le métal augmente de 2 à 4 [DEL02] [CHA02] (Tableau 1).
- L'acidité nitrique de la phase aqueuse. Tian [TIA94] observe des pentes variables pour les coefficients de distribution en fonction de l'acidité en phase aqueuse initiale avec le DEDBMA (*N,N'*-DiEthyl-*N,N'*-DiButylMalonAmide). Il propose ainsi des complexes faisant intervenir l'acide nitrique : $M(NO_3)_3(D)_x(HNO_3)_y$, complexes également proposé par Nigond [NIG92] pour le DMDBTDMA avec $1 \leq x \leq 2$ et $0 \leq y \leq 1$. Cependant, la caractérisation des phases organiques par UV-Visible et RMN après extraction de Nd par le DMDBTDMA n'a pas permis de mettre en évidence plusieurs complexes en faisant varier l'acidité [DAL97]. Bosland [BOS06] considère que l'acide nitrique n'est pas présent dans les complexes métalliques et n'est extrait que par les agrégats de diamide. Gannaz [GAN07b] obtient une pente de 2 pour la droite $\log D_M$ vs. $\log [DMDOHEMA]$ en milieu acide tandis que Meridiano [MER09a] observe une pente de 3 en milieu neutre (LiNO₃).

- La concentration de cations métalliques. Meridiano [MER09a] observe, par spectrométrie de masse à ionisation électrospray, que le nombre de molécules de diamide autour du métal diminue de 4 à 2 lorsque le rapport molaire diamide/europium passe de 198 à 3,8 (Figure 10).

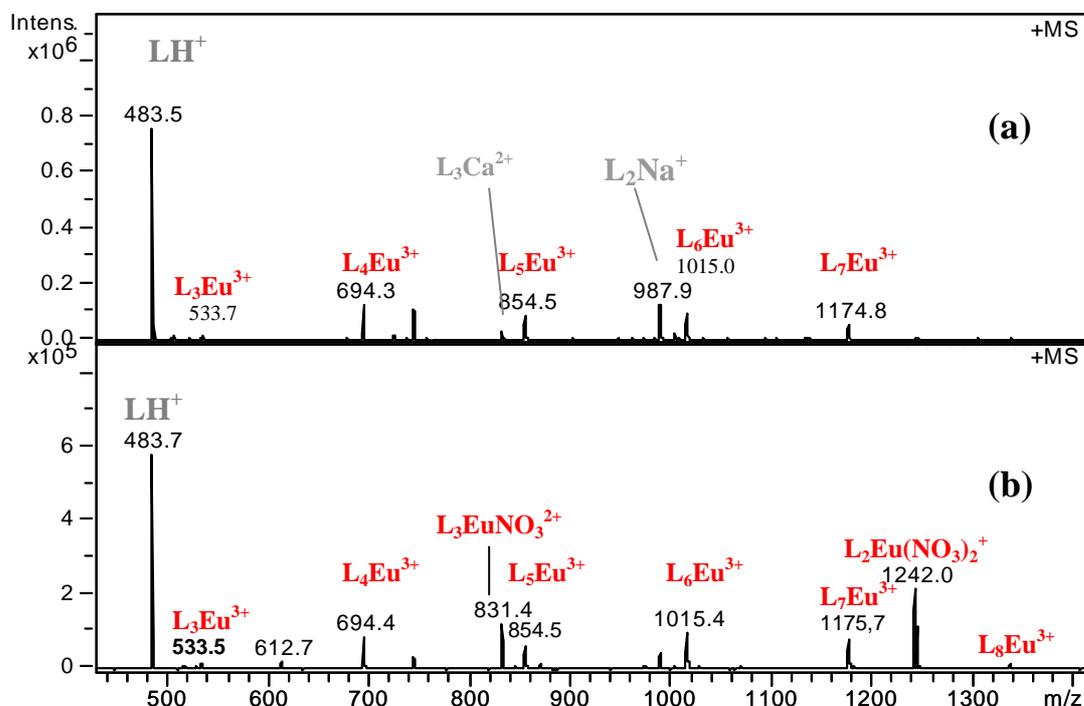


Figure 10 : Spectres ESI-MS du DMDOHEMA après extraction d'euporium. L = DMDOHEMA. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,5M dans le *n*-dodécane. Phase aqueuse initiale (a) Eu(NO₃)₃ 0,1M ou (b) Eu(NO₃)₃ 0,4M dans LiNO₃ 3M [MER09a].

Les études structurales par EXAFS de solutions de DMDOHEMA après extraction d'Am ou Eu suggèrent que la sphère interne du complexe métallique serait composée de 8 atomes d'oxygène. Un complexe contenant 2 molécules de DMDOHEMA bidentés et 3 anions nitrate monodentés serait compatible avec ces résultats [GAN06]. Ce complexe constituerait le cœur polaire de micelles inverses de diamide et serait entouré de molécules d'eau, d'acide et de diamides.

Des études structurales par RMN et dynamique moléculaire des complexes de lanthane(III) avec le TEEEMA (2-(2-ethoxyethyl)-*N,N,N',N'*-tetraethylmalonamide) suggèrent qu'une molécule d'eau serait présente dans la sphère de coordination du métal et ferait le lien entre le cation et l'oxygène du groupement éther du TEEEMA (Figure 11) [BER02].

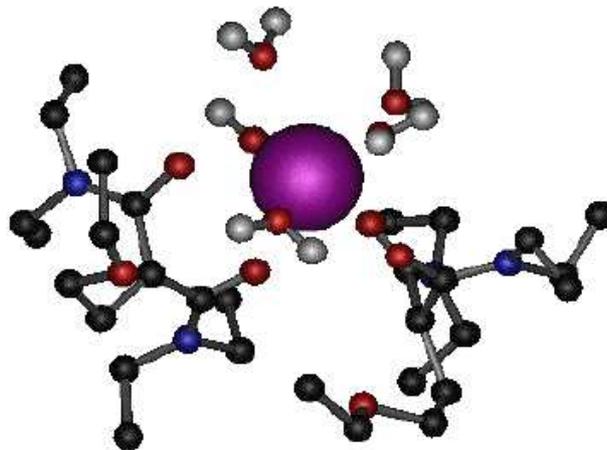


Figure 11 : Image du système $(\text{TEEEMA})_2/\text{La}^{3+}/(\text{H}_2\text{O})_5$ [BER02].

1.3.3. Bilan

Les phases organiques de malonamides sont encore mal définies. Le DMDOHEMA a tendance à s'associer sous forme d'agrégats dans les solvants apolaires, ce qui rend plus complexe la spéciation moléculaire et l'analyse structurale des espèces présentes en solution. C'est pourquoi les espèces proposées diffèrent selon les auteurs.

1.4. Propriétés de HDEHP

1.4.1. Généralités

Les acides dialkylphosphoriques, de formule générale $(RO)_2POOH$, sont des composés ayant de très bonnes performances extractantes vis-à-vis des cations métalliques. Ils sont utilisés en extraction liquide-liquide et ont de nombreuses applications dans l'industrie, l'hydrométallurgie ou la chimie analytique. Leur intérêt a été mis en évidence dans les années 1950, lorsque l'acide dibutylphosphorique, produit de dégradation du TBP, s'est avéré être un bon complexant de l'uranium et autres métaux. Les investigations ont alors démarré avec l'extraction de l'U(VI) en milieu sulfurique par l'acide di-2-ethylhexylphosphorique [BAE58].

Cet acide organique, couramment appelé HDEHP ou D₂EHPA (représenté par HL dans la suite de ce manuscrit), est connu pour son utilisation industrielle (extraction des terres rares en milieu HCl) [COT98c] et est également l'un des plus connus dans le domaine du nucléaire, notamment pour son application dans le procédé américain TALSPEAK (Trivalent Actinide - Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Komplexes). C'est actuellement une des molécules de référence pour la séparation An/Ln dans les procédés DIAMEX-SANEX et GANEX. Sa stabilité chimique, ses capacités d'extraction et de désextraction, sa faible solubilité en phase aqueuse et sa disponibilité en quantités commerciales sont les principaux avantages de l'utilisation de HDEHP.

1.4.2. Propriétés physicochimiques

HDEHP est un di-ester mono acide de formule semi-développée ci-dessous (Figure 12). C'est un échangeur cationique ainsi qu'un agent chélatant. Dans les systèmes liquide-liquide, HDEHP peut être impliqué dans trois types d'équilibres : l'agrégation en phase organique, la dissociation en phase aqueuse et la distribution entre ces deux phases.

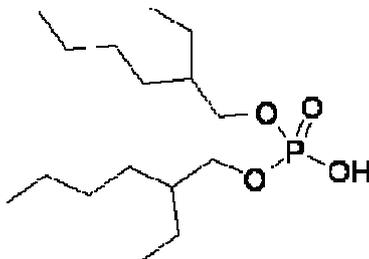


Figure 12 : Formule semi-développée de la molécule de HDEHP.

Dans une revue récente, Kolarik [KOL10] regroupe un ensemble de données concernant les constantes d'auto-association, de partage et de dissociation des acides

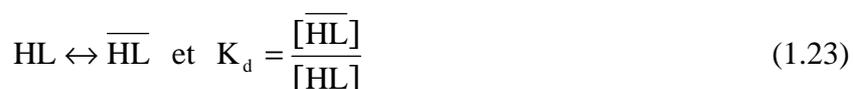
organophosphoriques. Il constate une grande disparité des résultats en fonction des auteurs et des techniques expérimentales utilisées.

Les paragraphes suivants regroupent les données obtenues avec l'extractant HDEHP.

1.4.2.1. Partage

En extraction liquide-liquide, il peut s'avérer utile de connaître la distribution de l'extractant lui-même entre les phases organique et aqueuse afin de décrire les équilibres et de connaître la part de ligand solubilisée en phase aqueuse.

L'équilibre de partage de HDEHP sous forme monomérique entre les phases organique et aqueuse et le coefficient de partage associé s'écrivent :



Les valeurs trouvées dans la littérature sont regroupées dans le Tableau 3.

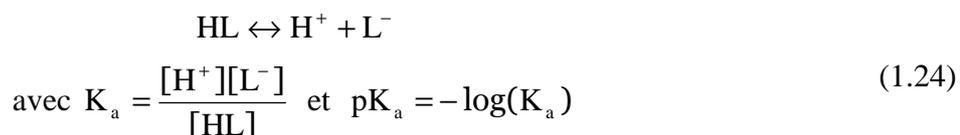
Tableau 3 : Constantes de partage K_d de HDEHP entre les phases organique et aqueuse.

Solvant	Phase aqueuse	Temp. (°C)	log K_d	Référence
hexane	H ₂ O	25	2,34	[FUX90]
	H ₂ O	25	2,91	[ACH88]
	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	3,48	[ULY70]
	1M (H,Na) ₂ SO ₄	20	3,50	[BIS03]
benzène	H ₂ O	ambiante	3,25	[TAO03]
	0,2M (H,Na)ClO ₄	25	2,97	[MIY90]
heptane	H ₂ O	ambiante	3,04	[TAO03]
	0,1M (H,Na)NO ₃	25	3,20	[KOM81]
	0,2M (H,Na)ClO ₄	25	2,61	[MIY90]
toluène	H ₂ O	25	3,26	[ACH88]
	0,1M (H,Na)ClO ₄	25	4,79	[LIE72]
octane	H ₂ O	ambiante	2,66	[TAO03]
	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	3,48	[ULY70]
dodécane	H ₂ O	ambiante	2,33	[TAO03]
	(H,Na)NO ₃	25	1,94	[FUX90]
kérosène	H ₂ O	25	3,30	[ACH88]
	0,33M Na ₂ SO ₄	25	2,90	[FUX90]
	0,5M (H,Na) ₂ SO ₄	25	3,54	[HUA86]
	1M NaClO ₄	ambiante	3,5	[SEL88]
	0,1M (Na,H)Cl	30	3,22	[BIS00]

Ces données montrent que la solubilité de HDEHP en phase aqueuse est relativement faible.

1.4.2.2. Dissociation

En admettant que seule la forme monomérique de l'acide organophosphoré peut se trouver en phase aqueuse, l'équilibre de dissociation s'écrit :



Les constantes de dissociation de HDEHP déterminées par titrage potentiométrique sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Constantes de dissociation K_a de HDEHP dans les alcanes.

Solvant	Phase aqueuse	Temp. (°C)	pK _a	Référence
hexane	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	1,30	[ULY70]
	1M (H,Na) ₂ SO ₄	20	1,35	[BIS03]
benzène	0,2M (H,Na)ClO ₄	25	1,9	[MIY90]
heptane	0,1M (H,Na)NO ₃	25	1,51	[KOM81]
	0,2M (H,Na)ClO ₄	25	1,9	[MIY90]
toluène	0,1M (H,Na)ClO ₄	25	0,47	[LIE72]
octane	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	1,30	[ULY70]
kérosène	0,5M (H,Na) ₂ SO ₄	25	1,27	[HUA86]
	1M NaClO ₄	ambiante	1,5	[SEL88]
	0,1M (Na,H)Cl	30	1,70	[BIS00]
eau *	-	27	2,75	[TAO03]

* Tao [TAO03] calcule la constante de dissociation de HDEHP par potentiométrie dans des mélanges éthanol/eau afin de le solubiliser et a estimé son pK_a dans l'eau par extrapolation à $2,75 \pm 0,03$.

1.4.2.3. Agrégation

HDEHP est connu pour s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogène dans les diluants organiques non-polaires comme le TPH, le kérosène, le toluène ou les alcanes (Figure 13). Son auto-association en phase aqueuse peut toutefois être négligée dans la plupart des cas du fait de sa faible concentration en phase aqueuse et de la forte capacité de l'eau à former des liaisons hydrogène.

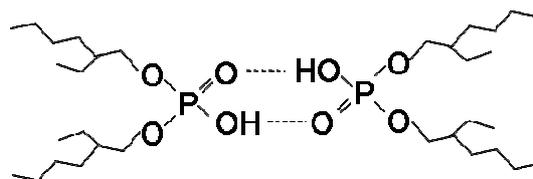
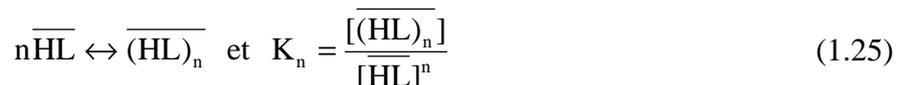


Figure 13 : Dimère de HDEHP

Les réactions d'association et leur constante d'équilibre peuvent s'écrire comme suit :



Le Tableau 5 regroupe les constantes d'association de cet acide dialkylphosphorique dans divers alcanes. Les valeurs varient selon les auteurs, les techniques employées et la nature de la phase aqueuse, tout en restant aux alentours de 10^4 - 10^5 pour l'équilibre de dimérisation.

La majorité des auteurs ne considère que l'existence de dimères. Cependant, dès 1962, Baes [BAE62] observe une déviation du comportement idéal de l'acide dialkylphosphorique dimérisé lors de mesures isopièstiques de solutions de HDEHP dans l'octane. Il calcule alors une activité des dimères en faisant une correction empirique. Plus tard, Danesi [DAN81] attribue la déviation des pentes du comportement attendu à l'existence d'interactions faibles dimère-dimère. En 2002, Buch [BUC02] considère l'existence de dimères et trimères pour interpréter les données d'osmométrie à pression de vapeur, obtenant des nombres d'agrégation supérieurs à 2 dans le pentane (Figure 14a). Gannaz [GAN07a] étudie par la suite l'organisation supramoléculaire de HDHP (acide di-*n*-hexylphosphorique) par VPO également, et considère la présence supplémentaire de tétramères (Figure 14b). Le diagramme de répartition des espèces montre la faible participation des trimères dans le cas de HDHP.

Tableau 5 : Constantes d'agrégation de HDEHP.

Solvant	Phase aqueuse	Temp. (°C)	Méthode	log K ₂	log K ₃	log K ₄	Référence
pentane	-	24	VPO	2,06	3,52		[BUC01]
	-		VPO	2,17 ⁽¹⁾	2,18 ⁽¹⁾	5,34 ⁽¹⁾	[GAN07a]
hexane	H ₂ O	25	titrage	4,33			[FUX90]
	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	titrage	4,53			[ULY70]
	1M (H,Na) ₂ SO ₄	20	distribution	4,48			[BIS03]
cyclohexane	?	?	?	4,61			[SUN96]
	-	37	VPO	4,1			[JED94]
	-	37	VPO	4,20			[PRO91]
cyclohexane deutéré	-		RMN			6,53 ⁽²⁾	[PAT86a]
benzène	H ₂ O	ambiante	titrage	3,85			[TAO03]
	?	?	?	3,94			[SUN96]
	0,2M (H,Na)ClO ₄	25	distribution	7,34			[MIY90]
	0,2M (H,Na)ClO ₄	40	distribution	7,00			[MIY90]
	-	37	VPO	5,26			[JED94]
	-	37	VPO	4,17			[PRO91]
heptane	H ₂ O	ambiante	titrage	3,54			[TAO03]
	0,2M (H,Na)ClO ₄	25	distribution	7,82			[MIY90]
	0,1M (H,Na)NO ₃	25	distribution	4,50			[KOM81]
toluène	-	ambiante	titrage	4,36			[TAO03]
	-	25	VPO	3,68			[MIR92]
	-	37	VPO	3,01			[MIR92]
	-	50	VPO	2,42			[MIR92]
	?	?	?	4,47			[SUN96]
	0,1M (H,Na)ClO ₄	25	distribution	5,10			[LIE72]
octane	?	?	?	5,29			[SUN96]
	H ₂ O	?	titrage	4,02			[TAO03]
	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	titrage	4,53			[ULY70]
dodécane	-	25	titrage	4,43			[FUX90]
	H ₂ O	ambiante	titrage	4,33			[TAO03]
kérosène	H ₂ O	25	titrage	3,93			[FUX90]
	0,33M Na ₂ SO ₄	25	titrage	4,10			[FUX90]
	0,5M (H,Na) ₂ SO ₄	25	distribution	4,42			[HUA86]
	1M NaClO ₄	ambiante	titrage	4,5			[SEL88]
	0,1M (Na,H)Cl	30	distribution	4,53			[BIS00]

⁽¹⁾ Etude réalisée avec HDHP

⁽²⁾ Pour n = 3,8

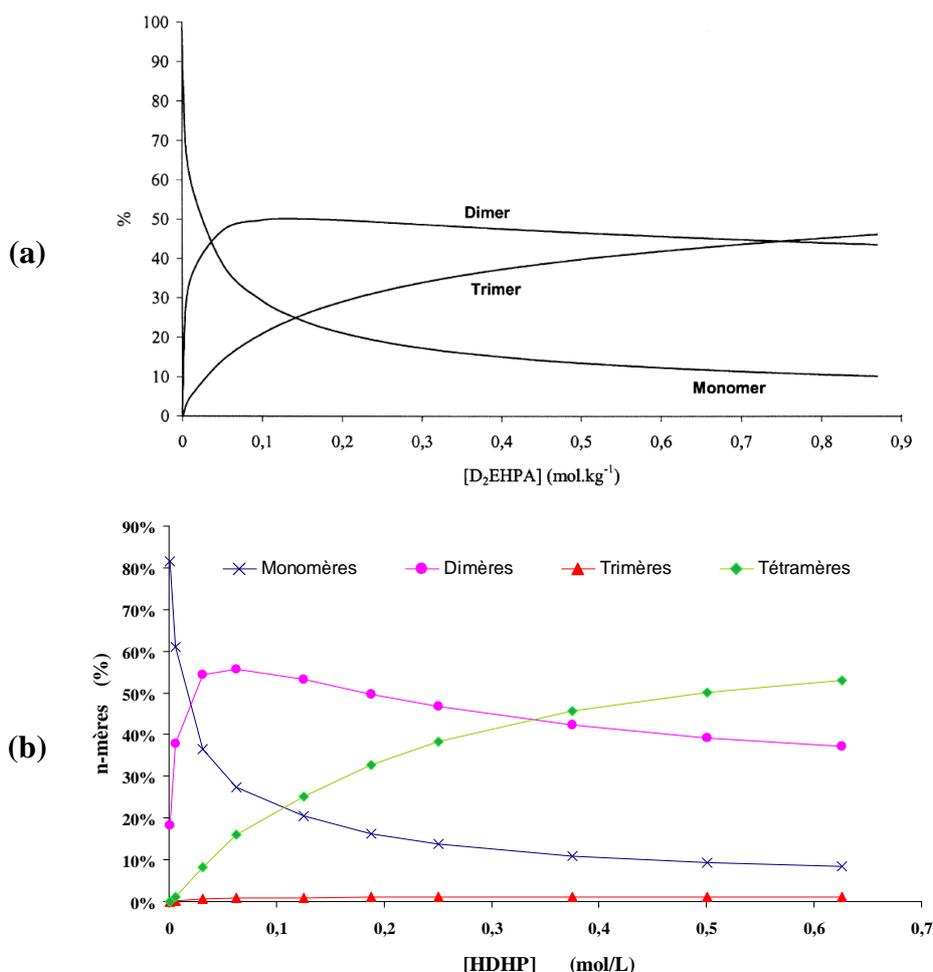


Figure 14 : Répartition des espèces de HDEHP (a) et HDHP (b) en phase organique en fonction de la concentration d'extractant. Phase organiques : (a) HDEHP (D₂EHPA) dans le dodécane, (b) HDHP dans le pentane. Température : 24°C [BUC02] [GAN07].

En présence de soluté extrait (Ln), une augmentation de l'agrégation de la solution est observée [GAN07a] [ROB11].

1.4.3. Propriétés extractantes

1.4.3.1. Extraction d'eau et d'acide nitrique

Les acides dialkylphosphoriques ne sont pas connus pour extraire l'eau ou l'acide nitrique. Peu d'études reportent les concentrations d'eau ou d'acide en phase organique.

1.4.3.2. Extraction de cations métalliques

Seule l'extraction de cations métalliques au degré d'oxydation III (An(III) et Ln (III)) sera présentée ici.

En milieu faiblement acide (pH > 1), l'extraction de cations métalliques par HDEHP se fait principalement par un mécanisme de chélation avec échange cationique. Cette réaction d'extraction dans un solvant aliphatique s'écrit généralement comme suit :



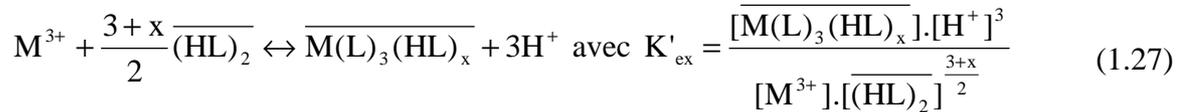
La stœchiométrie du complexe final dépend du métal extrait, de la nature du solvant et de l'acidité de la phase aqueuse [DUB67].

A forte acidité, l'acide dialkylphosphorique peut toutefois se révéler être un extractant solvatant [SVA80].

Une pente de -3 est généralement obtenue sur le graphique $\log D_M$ en fonction de l'acidité de la phase aqueuse, témoignant de l'échange de 3 protons lors de l'extraction. L'intervention de 3 dimères de HDEHP est alors proposée [PEP57] [KOS78] [KAN80] [SVA80] [MAS95].

A faible acidité et selon les conditions expérimentales (nature du diluant ou du cation), l'influence de la concentration totale de HDEHP sur $\log D_M$ peut donner des pentes comprises entre 2,5 et 3. Certains auteurs considèrent alors les stœchiométries $M(L)_3(HL)_3$ et/ou $M(L)_3(HL)_2$ pour les complexes métalliques de HDEHP (Tableau 6) [DUB67] [WEA71] [MAS76] [MEL99] [LUN83]. Zalupski [ZAL11] obtient une pente de 2,3 pour $\log D_M$ vs. $\log [HDEHP]_{tot}$ dans le dodécane, mais il la corrige de façon empirique pour rendre compte de l'activité des dimères de HDEHP et de leur déviation du comportement idéal selon Baes [BAES62] et obtient une pente de 3,1 avec l'activité de HDEHP.

Les équilibres d'extraction de cations métalliques au degré d'oxydation III sont proposés comme suit :



Les valeurs des constantes d'équilibre trouvées dans la littérature sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Stœchiométries des complexes $M(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_x$ déterminées par la méthode des pentes et constantes d'extraction K'_{ex} correspondantes, entre 22 et 25°C.

Solvant	Métal(III)	Phase aqueuse	x	log K'_{ex}	Référence
hexane	Eu	0,1M (H,Na)ClO ₄	3	2,11	[KAN80]
	Eu	HCl pH=1	2	-	[DUB67]
	Tb	0,1M (H,Na)ClO ₄	3	2,61	[KAN80]
	Am	1M (H,Na)ClO ₄	3	0,6	[KOL82]
benzène	Eu	0,1M (H,Na)ClO ₄	3	-0,89	[KAN80]
	Eu	1M (Na,H)Cl	3	-1,92	[MAS76]
	Eu	HCl pH=1	3	-	[DUB67]
	Tb	0,1M (H,Na)ClO ₄	3	-0,13	[KAN80]
	Am	1M (Na,H)Cl	3	-3,55	[MAS76]
heptane	Eu	1M (H,Na)ClO ₄	2	1,15	[LUN83]
	Eu	1M (Na,H)Cl	2	0,28	[MAS76]
	Am	1M (H,Na)ClO ₄	2	-0,85	[LUN83]
	Am	1M (Na,H)Cl	2	-1,37	[MAS76]
toluène	Nd	HClO ₄ dilué	3	-1,3	[PIE63]
	Eu	0,1M (H,Na)ClO ₄	3	-0,48	[KAN80]
	Eu	0,5M HCl	3	-0,44	[PEP57]
	Eu	1M (H,Na)NO ₃	3	-0,8	[KOL66]
	Eu	HCl pH=1	3	-	[DUB67]
	Gd	HClO ₄ dilué	3	-0,05	[PIE63]
	Tb	0,1M (H,Na)ClO ₄	3	0,4	[KAN80]
	Tb	1M (H,Na)NO ₃	3	0,4	[KOL66]
	Am	1M (H,Na)ClO ₄	3	-1,8	[KOL82]
	Am	HClO ₄ I=0,05	3	-1,53	[PEP58b]
décane	Ce	(H,Na)ClO ₄ I=0,5	3	0,85	[KOS78]
	Eu	(H,Na)ClO ₄ I=0,5	3	2,5	[KOS78]
	Eu	HCl pH=1	2	-	[DUB67]
	Am	(H,Na)ClO ₄ I=0,5	3	0,95	[KOS78]
	Cm	(H,Na)ClO ₄ I=0,5	3	0,98	[KOS78]
dodécane	Eu	HCl pH=1	2	-	[DUB67]
kérosène	Gd	(H,Na)NO ₃	1	-11,9	[ELH06]

Gannaz [GAN07b] étudie l'influence de la température sur l'extraction d'Eu(III) et Am(III) par HDHP. Les pentes $\log D_M$ vs. $\log [\text{HDHP}]_{\text{ini}}$ restent inchangées (pentés de 3) mais la valeur de la constante d'équilibre K'_{ex} diminue lorsque la température augmente. Zalupski [ZAL08] fait les mêmes observations avec HDEHP. Il mesure également les chaleurs de réaction lors de l'extraction de lanthanides(III) et observe une augmentation de l'enthalpie le long de la série Nd(III)-Lu(III), avec une inversion de la tendance entre La(III) et Nd(III) (Figure 15).

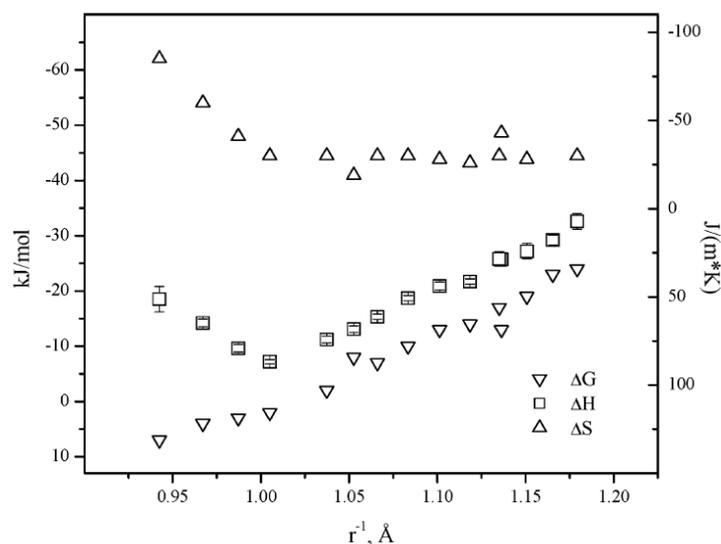


Figure 15 : Evolution des grandeurs thermodynamiques pour l'extraction de lanthanides(III) par HDEHP dans un solvant aliphatique. ΔG , ΔH en kJ/mol , ΔS en J/(mol.K) [ZAL08].

HDEHP a une meilleure affinité pour les lanthanides que pour les actinides et le coefficient de distribution des cations métalliques extraits augmente le long de la série des lanthanides (Figure 16) [LUM10]. Le facteur de séparation $FS_{\text{Nd}/\text{Am}}$ est d'environ 2 [WEA68]. L'extraction d'Eu(III) et Am(III) par HDEHP se fait avec un facteur de séparation Eu/Am d'environ 40 en milieu chloré (Figure 17a) et diminue lorsque l'acidité augmente en milieu HNO_3 tel que $FS_{\text{Eu}/\text{Am}} \sim 8$ pour $[\text{HNO}_3] > 2\text{M}$ (Figure 17b).

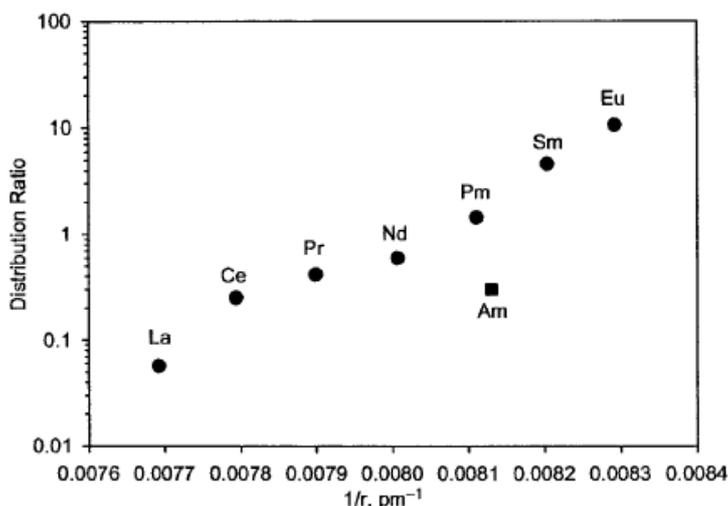


Figure 16 : Coefficients de distribution des éléments trivalents du bloc f. Phase organique : HDEHP 0,5M dans le diisoprylbenzène. Phase aqueuse : HCl 2M [LUM10].

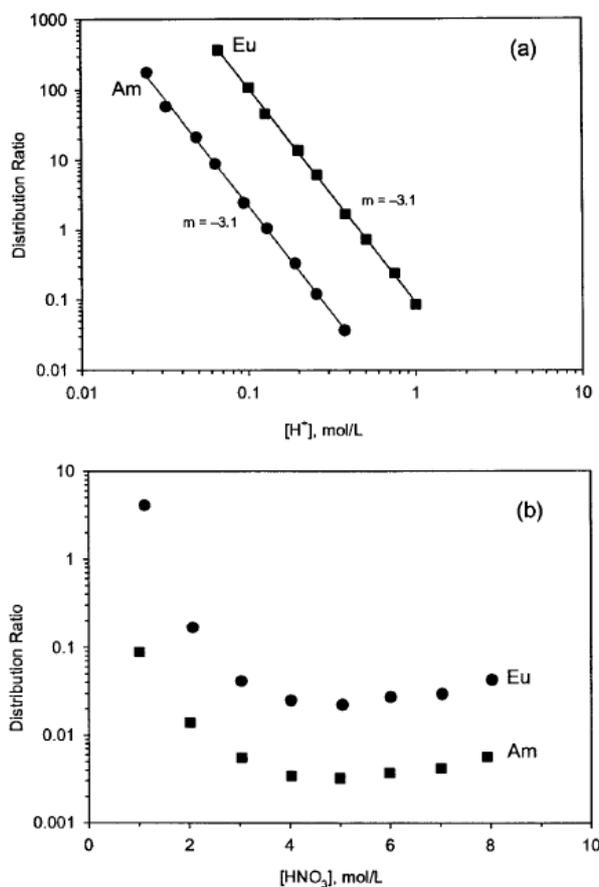


Figure 17 : Extraction d'Eu(III) et Am(III) par HDEHP. Phase organique : (a) HDEHP 0,3M dans le *n*-heptane, (b) HDEHP dans le *n*-décane. Phase aqueuse : (a) 1M (NaCl+HCl), (b) HNO₃ [LUM10].

Les structures des complexes formés en phase organique après extraction de Ln(III) ou An(III) par HDEHP (ou HDHP) ont été étudiées par de nombreuses méthodes comme IRTF [GAN07a] [JEN01] [ROB11], EXAFS [COC05] [GAN06] ou ESI-MS [LEC08]. Celles-ci montrent que les cations seraient entourés de 6 ligands provenant de 3 dimères de HDEHP : M(L.HL)₃ (Figure 18).

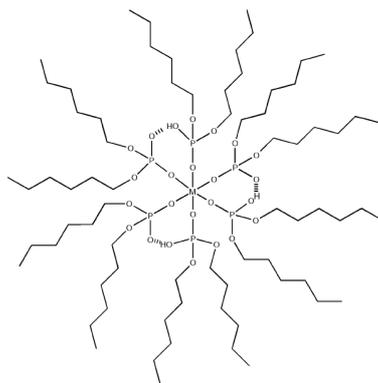


Figure 18 : Structure proposée pour les complexes Nd³⁺ et Yb³⁺ formés lors de l'extraction par HDHP : M(DHP.HDHP)₃ [GAN06].

Par contre, selon les études EXAFS de Guoxin [GUO03], la structure des complexes dépendrait du ratio HDEHP/Ln(III) : pour un rapport supérieur ou égal à 6, les complexes

seraient mononucléaires, entourés de 6 molécules de HDEHP monodentées, et seraient polynucléaires entourés d'extractants bidentés pour un rapport inférieur à 6.

Si les études EXAFS de Gannaz [GAN07a] semblent indiquer que les cations sont entourés de 6 oxygènes dans les complexes avec HDHP, il y a toutefois une différence dans le nombre de phosphores distants : 6 pour Nd et Yb, et 3 pour Am et Eu. Il propose alors des complexes neutres $M(DHP)_3(H_2O)_3$ pour ces deux derniers cations.

La présence d'espèces binucléaires a été observée lors de l'extraction du néodyme par HDEHP avec une forte charge de métal en phase organique [JEN01]. Jensen a étudié les complexes de néodyme d'une série d'acides organophosphorés, dont HDEHP, dans le toluène deutéré par DNPA et UV-Visible. Il observe qu'en l'absence de métal, l'acide organophosphorique existe sous forme de dimères, mais ceux-ci sont rompus lors de l'extraction du Nd pour former des complexes binucléaires pontés de formule Nd_2L_6 , coexistant avec les complexes $Nd(H(L)_2)_3$ ou NdL_3 . Ces complexes binucléaires proviendraient d'une oligomérisation progressive des complexes mononucléaires (6:1 ou 3:1) lors de l'augmentation de la charge métallique, pouvant éventuellement mener à une précipitation à l'interface. Des espèces binucléaires ont également été observées en ESI-MS pour de fortes concentrations de néodyme ($[Nd_2(L)_4(HL)_x]^{2+}$ avec $2 \leq x \leq 3$) [ANT08].

En ce qui concerne la coextraction d'eau lors de l'extraction de cations métalliques, des études menées sur HDHP montrent que plus l'extraction de ces cations est importante, plus la concentration d'eau présente en phase organique diminue [GAN07a]. Mais des études structurales sur des complexes de cations métalliques en phase organique montrent qu'il n'y a pas de molécules d'eau en première sphère de coordination avec HDEHP [JEN01].

A forte acidité, l'acide dialkylphosphorique peut se révéler être un extractant solvatant et engager les nitrates dans le complexe de stoechiométrie $Ln(NO_3)_3((HL)_2)_2$ [SVA80]. Peu d'études y font référence.

1.4.4. Bilan

HDEHP s'agrège dans les solvants apolaires et extrait peu d'eau et d'acide nitrique. Il extrait les actinides(III) et lanthanides(III) par échange de proton à faible acidité ($pH > 1$) et se comporte comme un extractant solvatant à forte acidité nitrique. Cependant, les données de la littérature sont disparates. Si la plupart des auteurs sont d'accord sur la stoechiométrie des complexes formés à faible acidité et faible concentration de métal ($M(L)_3(HL)_3$), d'autres mettent en évidence des espèces de stoechiométrie inférieure à plus forte concentration de cations.

1.5. Propriétés des mélanges HDEHP-agent solvant

La littérature concernant le système DMDOHEMA-HDEHP est quasi-inexistante mais les études récentes de Gannaz [GAN07a] qui ont porté sur le système DMDOHEMA-HDHP peuvent en être rapprochées. Des systèmes binaires similaires, faisant intervenir un extractant neutre (CMPO, TBP...) et HDEHP, peuvent également apporter des informations.

1.5.1. DMDOHEMA-HDHP

1.5.1.1. Propriétés extractantes

Les études de Gannaz sur l'extraction de traces d'Am(III) et Eu(III) par les mélanges extractants DMDOHEMA-HDHP ou DMDOHEMA-HDEHP en fonction de l'acidité nitrique de la phase aqueuse révèlent un effet synergique à acidité moyenne ($\text{HNO}_3 \sim 1\text{M}$), domaine dans lequel les deux extractants ont des pouvoirs extractants modérés, et un effet antagoniste lorsque les acides alkylphosphoriques ont un pouvoir extractant fort, à faible acidité (Figure 19) [GAN07a] [BER08a] [BER09].

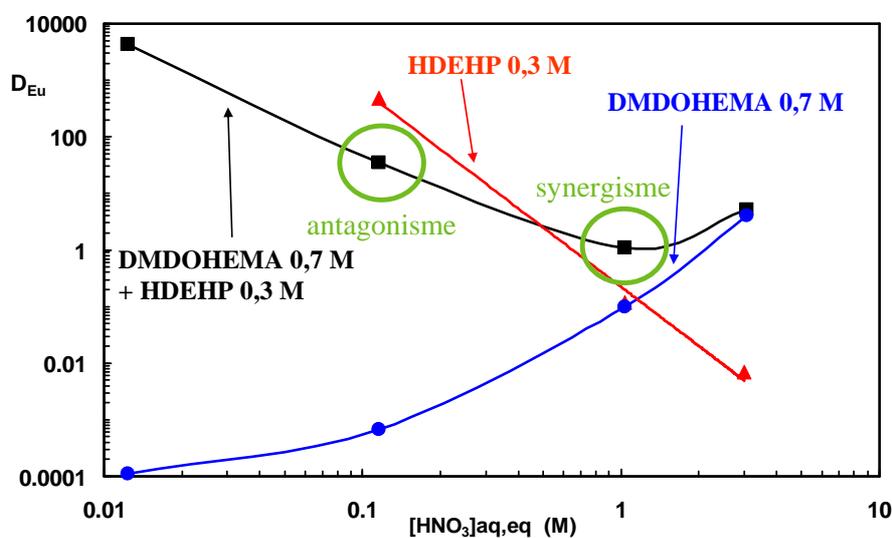


Figure 19 : Extraction d'Eu(III) par le mélange DMDOHEMA-HDEHP dans le *n*-dodécane en fonction de la concentration d'acide nitrique. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,7M et/ou HDEHP 0,3M dans le dodécane. Phase aqueuse initiale : Eu(III) en traces dans HNO_3 . Température : 25°C [BER08a].

En effet, à faible acidité (entre 0,01 et 1M de HNO_3) où l'extraction par le malonamide est négligeable, les coefficients de distribution pour le mélange sont inférieurs à ceux de l'extraction par HDEHP seul. A acidité plus forte, pour une concentration d'acide nitrique voisine de 1M, on observe un léger effet synergique : les coefficients de distribution de l'extraction par le mélange sont supérieurs à la somme des coefficients d'extraction du

diamide seul et de l'acide organophosphoré seul. De plus, le mélange DMDOHEMA-HDEHP montre une inversion de la sélectivité Eu/Am autour de HNO₃ 1M en phase aqueuse.

Gannaz [GAN07b] a étudié l'extraction de l'ensemble des lanthanides par DMDOHEMA, HDHP et leur mélange en présence d'une phase aqueuse HNO₃ 1M - LiNO₃ 2M (Figure 20). Le pouvoir extractant du mélange reste relativement constant le long de la série, hormis pour les trois derniers cations.

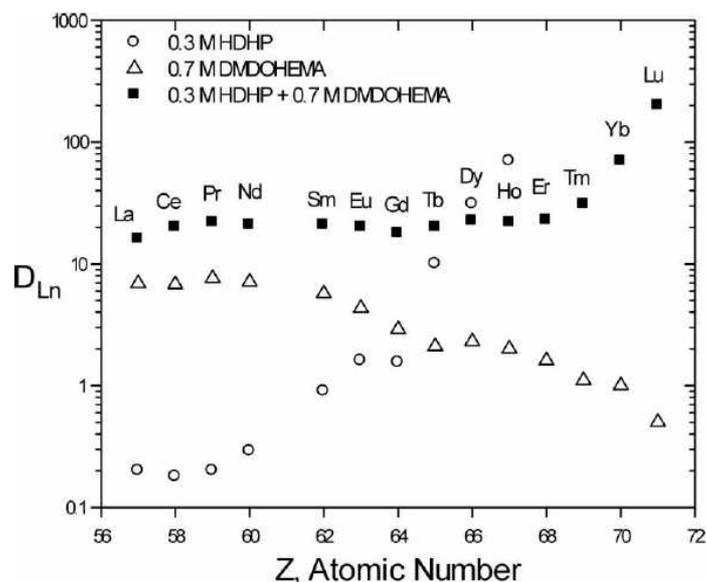


Figure 20 : Coefficient de distribution des lanthanides après extraction par DMDOHEMA et/ou HDHP. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,7M (△), HDHP 0,3M (○) ou DMDOHEMA 0,7M + HDHP 0,3M (■) dans le *n*-dodécane. Phase aqueuse initiale : Ln(III) en macro-concentration dans HNO₃ 1M - LiNO₃ 2M. Température : 23°C [GAN07b].

Pour tenter d'expliquer ces propriétés, Gannaz [GAN07a] a entrepris une caractérisation de la phase organique à l'échelle moléculaire et supramoléculaire.

1.5.1.2. Spéciation supramoléculaire

Les études par VPO et DNPA de Gannaz [GAN07a] [ANT08] montrent l'existence d'agrégats mixtes de type (D)_x(HDHP)_y(H₂O)_w(HNO₃)_z dans le *n*-dodécane dont la composition dépend de la concentration d'extractants et de l'acidité de la phase aqueuse (D = DMDOHEMA). Une augmentation de la concentration de soluté a pour effet d'augmenter l'état d'agrégation de la solution. Ceux-ci seraient organisés en micelles inverses autour d'un cœur polaire dans lequel les lanthanides(III) et les actinides(III) seraient extraits. Il en déduit une formule générale des complexes mixtes formés : [M(D)₂(DHP)_v(NO₃)_u]_{int}[(D)_x(HDHP)_y(HNO₃)_z(H₂O)_w]_{ext} avec u+v = 3 où "int" représente la sphère interne du complexe et "ext" sa sphère externe.

1.5.1.3. Spéciation moléculaire

Les études ESI-MS [ANT08] [BER09] [BER10] réalisées sur le mélange DMDOHEMA-HDEHP dans le dodécane ont quant à elles montré l'existence de complexes mixtes avec Nd(III) et Am(III) quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse et les stoechiométries $D_xM(NO_3)_3$ et $D_x'ML_2(NO_3)$ ou $D_x'ML_3$ avec $x' \leq 5$ sont proposées (Figure 21).

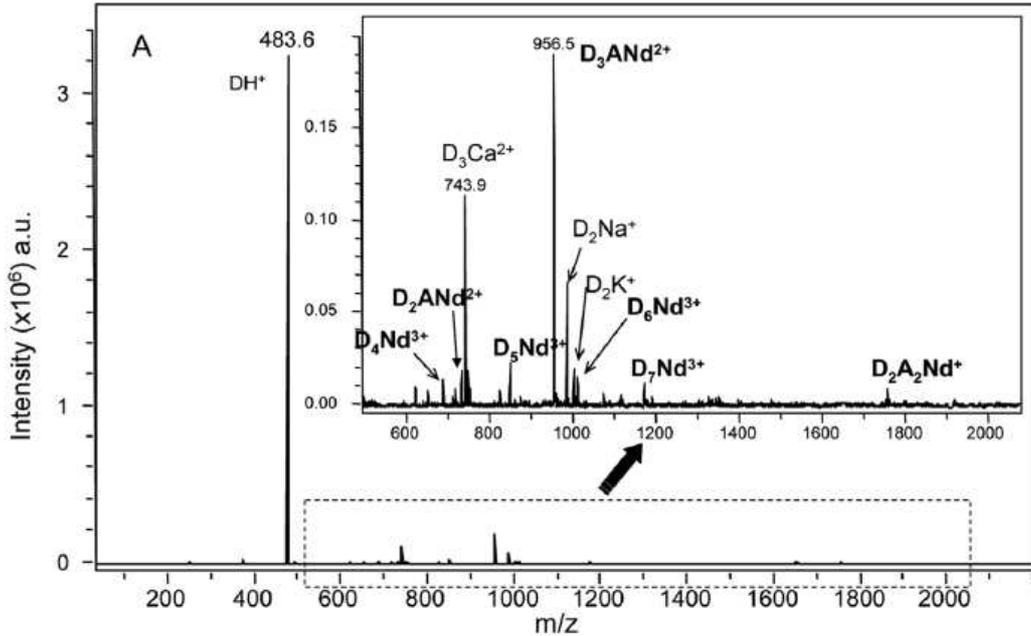
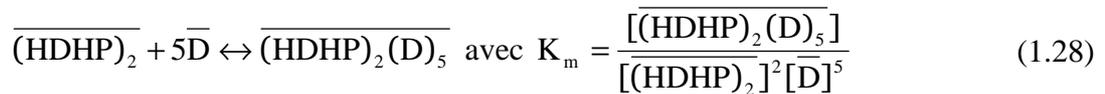
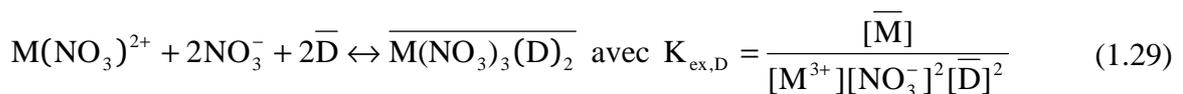


Figure 21 : Spectre ESI-MS du système DMDOHEMA-HDEHP-Nd. (D = DMDOHEMA, A = DEHP)
Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,65M + HDEHP 0,3M dans le dodécane. Phase aqueuse initiale :
Nd(NO₃)₃ 0,1M) dans HNO₃ 1M - NaNO₃ 2M. Température : 25°C [ANT08].

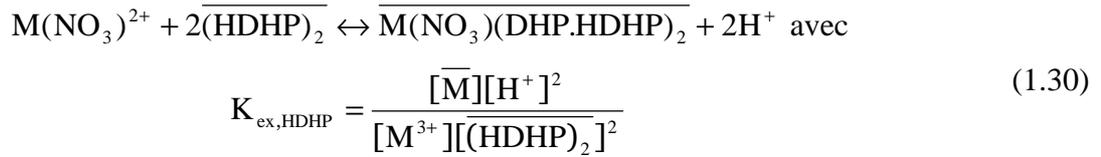
Pour rendre compte des propriétés extractantes par le mélange extractant DMDOHEMA-HDHP en présence d'une phase aqueuse HNO₃ 1M - NaNO₃ 3M, Gannaz [GAN07b] envisage les équilibres décrits ci-dessous et modélise au mieux l'extraction des cations métalliques par le mélange HDHP 0,1M et DMDOHEMA variable dans le dodécane à HNO₃ 0,1M et NaNO₃ 3M avec les valeurs suivantes :



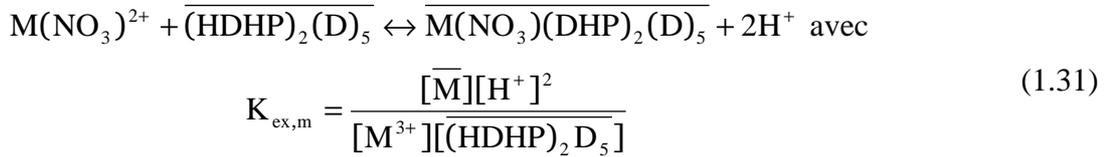
$$K_m = 1,0.10^8$$



$$K_{ex,D} = 11 \text{ pour Eu(III) et } K_{ex,D} = 20 \text{ pour Am(III)}$$



$K_{\text{ex,HDHP}} = 680$ pour Eu(III) et $K_{\text{ex,HDHP}} = 68$ pour Am(III)



$K_{\text{ex,m}} = 12$ pour Eu(III) et $K_{\text{ex,m}} = 5,8$ pour Am(III).

1.5.2. Autres systèmes

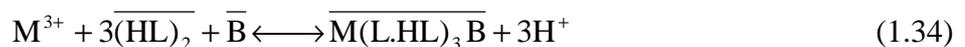
D'autres systèmes combinant HDEHP avec des extractants neutres solvatants, comme le CMPO ou le TBP, ont également été étudiés. Des interactions entre ces extractants existent et ont été mises en évidence par IR [HAG09] ou RMN [LUM10].

Dhami [DHA01], dans le cas du mélange CMPO-HDEHP dans la paraffine, observe que les coefficients de distribution des actinides(III) et lanthanides(III) en milieu acide sont bien plus faibles que ceux obtenus par le mélange CMPO-TBP. Il fait l'hypothèse que cette diminution est due à une interaction entre HDEHP et CMPO qui consommerait le CMPO disponible pour l'extraction. Cependant, Lumetta [LUM10] met en doute le caractère antagoniste de l'extraction par le mélange CMPO-HDEHP en pointant le fait que le TBP pourrait plutôt être responsable d'une synergie d'extraction lorsqu'il est combiné au CMPO, par analogie avec le système mixte HDEHP-TBP. Avec ce système, des effets synergique et antagoniste sont observés lors de l'extraction de Ln(III) et Am(III) [ZAN66]. Ils sont expliqués par les deux équilibres suivants :



Le premier équilibre serait responsable de l'effet synergique lorsque le TBP est en faible concentration, et le second équilibre entrerait en jeu lorsque la concentration de TBP augmente, venant diminuer la concentration de HDEHP disponible pour l'extraction qui présente un antagonisme.

L'équilibre généralement considéré pour l'extraction de cations métalliques par un mélange HDEHP-extractant solvatant (HL-B) s'écrit comme suit [MAS95] [LUM11] :



Le Tableau 7 regroupe quelques valeurs de constantes d'association de HDEHP avec des ligands solvatants neutres $K_{x,y}$ correspondant à l'équilibre suivant :

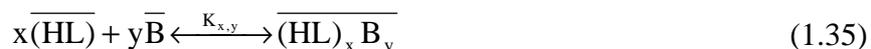


Tableau 7 : Constantes de formation des adduits $(\text{HL})_x \text{B}_y$.

Système	Solvant	Phase aqueuse	Temp. (°C)	$\log K_{x,y}$	Référence
HDEHP-TBP	octane	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	$\log K_{1,1} = 2,46$	[ULY70]
HDEHP-TBP	toluène	0,1M (H,Na)ClO ₄	25	$\log K_{1,1} = 2,0$	[LIE72]
HDEHP-TBP	hexane	-	?	$\log K_{2,1} = 0,4$	[BAE63]
HDEHP-TBP	kérosène	-	?	$\log K_{2,1} = 0,6$	[BAE63]
HDEHP-TOPO	hexane	0,1M (H,Na)ClO ₄	20	$\log K_{1,1} = 3,9$	[ULY70]
HDEHP-TOPO	octane	-	?	$\log K_{1,1} = 4,28$	[BAK62]
HDEHP-TBPO	kérosène	-	?	$\log K_{2,1} = 1,52$	[BAE63]
HDEHP-CMPO	dodécane	H ₂ O	25	$\log K_{1,1} = 3,07$	[LUM11]

1.5.3. Bilan

Les études portées sur les mélanges HDEHP-agent solvant soulignent la complexité du système extractant à base de DMDOHEMA et HDEHP.

Lorsque HDEHP est en présence d'extractants solvatants tels que TBP, TOPO, CMPO ou malonamides, des interactions entre les deux extractants existent, et sont de type $(\text{HL})_x \text{B}$ avec $x = 1$ ou 2 . Différents auteurs en ont déterminé les constantes d'association. Dans le cas particulier du mélange à base de DMDOHEMA, une organisation supramoléculaire de la phase organique existe. En présence de HDEHP des agrégats mixtes faisant intervenir les deux ligands sont attendus, comme l'a observé Gannaz avec le mélange DMDOHEMA-HDHP.

Dans le cas de l'extraction de cations par le mélange DMDOHEMA-HDEHP, des complexes mixtes sont attendus, probablement en présence des complexes formés avec les extractants seuls suivant les conditions opératoires.

2. Méthodologie

Ce chapitre décrit les outils utilisés pour chacune des études menées, ainsi que le traitement des données expérimentales et les calculs mathématiques effectués.

2.1. Préparation des solutions

L'ensemble des analyses décrites dans ce manuscrit concerne des phases organiques de DMDOHEMA et/ou HDEHP. La quasi-totalité des études a été réalisée dans le TPH, à une température ambiante d'environ 20°C.

Les solutions organiques de DMDOHEMA et/ou HDEHP sont préparées par pesée du ligand et dilution dans le TPH. Les solutions aqueuses contenant des lanthanides sont préparées par pesée des nitrates métalliques et dilution dans l'acide nitrique de concentration voulue, avec éventuellement présence de nitrate de lithium. Les solutions aqueuses contenant ^{152}Eu et ^{241}Am utilisées pour les analyses de spectrométrie γ ont été préparées par dilution des solutions mères de ces radioéléments.

2.1.1. Extraction liquide-liquide

Les phases organiques étudiées sont préalablement équilibrées avec les phases aqueuses en l'absence de cations métalliques : un volume de phase organique est tout d'abord contacté à trois volumes de phase aqueuse, puis à nouveau à un volume de phase aqueuse. Ce prééquilibrage a pour but de saturer les phases organiques en eau et acide et ainsi éviter un transfert d'acide lors de l'extraction du cation métallique en trace. La phase organique prééquilibrée est ensuite contactée à un même volume de phase aqueuse chargée en cations métalliques afin de procéder à l'extraction. A chaque opération, les solutions biphasiques sont agitées (15 min), centrifugées (5 min) puis les phases sont séparées pour être analysées.

2.1.2. Méthode des ajouts

Afin de mieux comprendre le rôle d'un extractant sur les complexes formés avec l'autre extractant, un mode opératoire spécifique a été employé, nommé ici « méthode des ajouts » (Figure 22). L'opération commence par l'extraction de cations métalliques par l'un des extractants. De petites quantités du deuxième extractant pur sont ensuite ajoutées à la phase organique chargée. Après chaque ajout, la solution est agitée quelques instants puis analysée (IR, UV-Visible, SLRT, RMN ou ESI-MS).

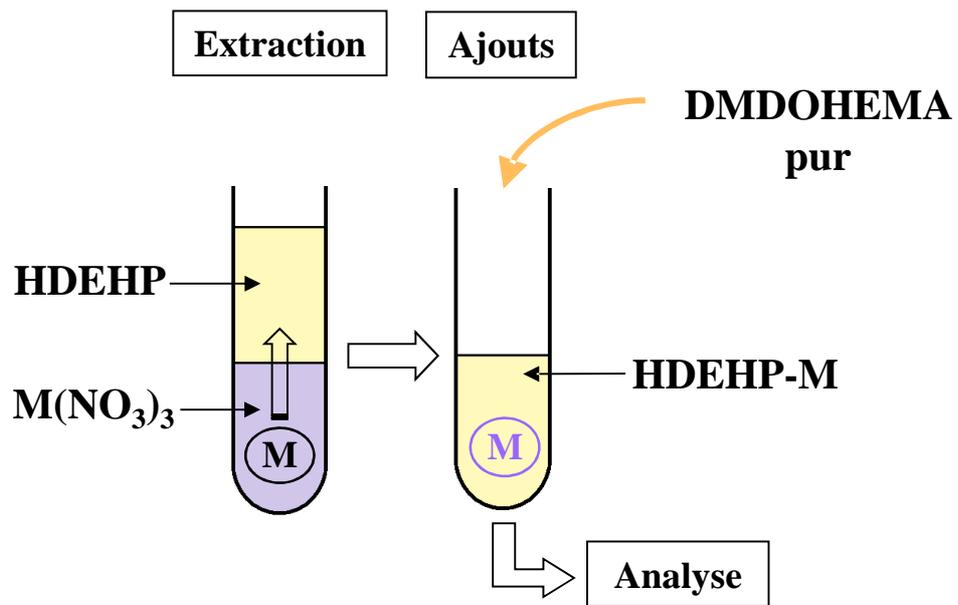


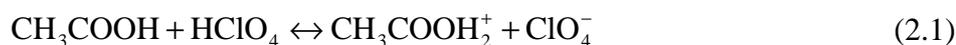
Figure 22 : Schéma de la « méthode des ajouts ». Exemple avec l'ajout de DMDOHEMA pur à une phase organique de HDEHP-M.

2.2. Analyse de la composition des solutions

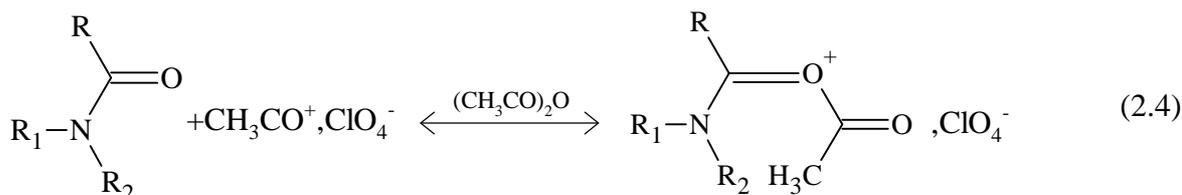
2.2.1. Dosage des extractants

2.2.1.1. DMDOHEMA

Les amides sont des bases trop faibles pour qu'un dosage acido-basique en milieu aqueux puisse être réalisé. De ce fait, le dosage des fonctions amide est effectué en milieu anhydride acétique par une solution d'acide perchlorique (HClO₄ 0,1M) dans l'anhydride acétique (CH₃COOH) [WIN58]. Les réactions mises en jeu lors du dosage sont les suivantes :



Et le dosage ce fait selon l'équilibre suivant :



Les malonamides possèdent deux fonctions amides séparées par un seul carbone. Une seule des deux fonctions amide du malonamide est dosée par cette méthode.

Les prises d'essai sont diluées dans l'anhydride acétique et le dosage est suivi par potentiométrie à l'aide d'un titroprocesseur Metrohm 736 GP Titrino équipé d'une électrode à pH remplie au KCl. L'opération est répétée trois fois afin d'assurer la reproductibilité de la mesure.

2.2.1.2. HDEHP

Le dosage de l'acide di-2-ethylhexylphosphorique à la soude (NaOH 0,1M) est réalisé par suivi potentiométrique dans un mélange hydroalcoolique éthanol/eau (rapport de volume 50/50) afin de solubiliser la phase organique dans le milieu réactionnel. Chaque solution est dosée trois fois.

2.2.2. Dosage de l'eau

Le dosage d'eau est réalisé selon la méthode décrite par Karl Fischer [SCH84]. La solution de titrage classiquement utilisée est une solution méthanolique (CH₃OH) d'iode I₂, de dioxyde de soufre SO₂ et d'une base tampon RN (amine). La réaction de Karl Fischer peut être décrite par les deux réactions suivantes :



La mise en œuvre du dosage selon une méthode coulométrique permet la production de l'iode par voie électrochimique lors du dosage.

L'appareil utilisé est constitué d'une cellule d'électrolyse et la production de l'iode a lieu à l'anode lors d'une réaction d'oxydation. Le coulomètre est composé de deux compartiments, les deux électrodes génératrices étant séparées par un fritté. Ce montage expérimental permet d'éviter les éventuelles réactions parasites de réduction à la cathode. L'utilisation d'un jeu de micro-électrodes indicatrices en platine permet de détecter la fin du titrage. Le dispositif est complété par un intégrateur afin de mesurer la charge consommée lors de la production d'iode.

Il existe une relation strictement quantitative entre la quantité d'iode produite et la quantité d'électricité (2 Faraday par mole d'iode). Il est donc possible de déterminer la quantité d'eau présente dans un échantillon par l'intermédiaire de la mesure de la charge électrique consommée lors du titrage.

L'échantillon, solution aqueuse ou organique, est prélevé à l'aide d'une seringue étanche (type Hamilton) puis injecté rapidement dans le compartiment anodique à travers un septum. Le résultat du titrage est exprimé en µg d'eau. L'appareil, un coulomètre Metrohm KF 831, peut détecter des traces d'eau comprises entre 10 µg et 10 mg. Connaissant la masse de la seringue avant et après injection, la teneur massique en eau exprimée par unité de masse d'échantillon est alors déterminée. La vérification du bon fonctionnement de l'appareil est faite par mesure des teneurs en eau contenues dans des échantillons étalons d'Hydranal (Water Standard 1.0). Une série de trois à quatre mesures par solution est réalisée afin de minimiser les incertitudes expérimentales.

2.2.3. Dosage de l'acide

L'acide nitrique est dosé par titrage potentiométrique à la soude. Pour les phases aqueuses, les prises d'essai sont diluées dans l'eau, pour les phases organiques, dans un mélange éthanol/eau (50/50).

En présence de HDEHP, le volume équivalent comprend le dosage de HNO_3 et de HDEHP. En présence de cations métalliques en phase organique, le dosage est réalisé dans une solution d'oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 40 g.L^{-1}). Les oxalates vont d'une part complexer les cations métalliques pour empêcher leur réaction avec la soude, et d'autre part réagir avec les protons provenant de l'acide nitrique pour former de l'acide oxalique qui sera ainsi dosé. Les dosages sont également répétés trois fois pour chaque solution.

2.2.4. Dosage des lanthanides par ICP-AES

Les lanthanides (Nd et Eu) sont dosés par spectroscopie ICP-AES (Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). La spectroscopie d'émission atomique utilisant une source à plasma d'argon généré par couplage inductif est une méthode d'analyse élémentaire. Elle permet de mesurer la quantité de différents éléments dans une solution donnée mais ne renseigne pas sur la forme chimique sous laquelle se trouvent ces éléments dans l'échantillon.

Le principal avantage de ce type de dosage est la très bonne limite de détection de l'appareil puisqu'il est possible de mesurer des concentrations de l'ordre de 10^{-6}M . Pour le dosage des lanthanides, la gamme d'étalonnage s'étend de 0 à 20 mg.L^{-1} . Les différentes solutions à analyser sont diluées dans une solution d'acide nitrique (0,3M).

Le spectromètre Jacob Yovin 2000S est utilisé uniquement pour des dosages en phase aqueuse. Il est donc nécessaire de procéder à la désextraction des lanthanides de la phase organique à analyser vers une phase aqueuse. Les désextractions se font par contact de la phase organique à doser avec 20 fois son volume de solution de TEDGA (*N,N,N',N'*-tetraethyldiglycolamide) 0,2M avec acide oxalique 0,5M dans HNO_3 1M. La phase aqueuse récupérée est ensuite diluée dans l'acide nitrique 0,3M.

Un bilan a été fait pour chaque échantillon afin de vérifier que la totalité des Ln est désextraite.

2.3. Spéciation en phase organique

2.3.1. Caractérisation des solutions avant extraction de solutés métalliques

2.3.1.1. Spectroscopie RMN

2.3.1.1.1. Suivi des déplacements chimiques

Depuis des années, la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est employée pour l'étude des milieux agrégés [PER79] [FAU85] [PAT86b] [LAA92] [JEN02a]. La méthode consiste à suivre les déplacements chimiques des noyaux ^1H , ^{13}C et/ou ^{31}P d'une molécule extractante en fonction de sa concentration.

Les spectres ^1H , ^{13}C et ^{31}P de HDEHP (Figure 23) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 400 MHz.

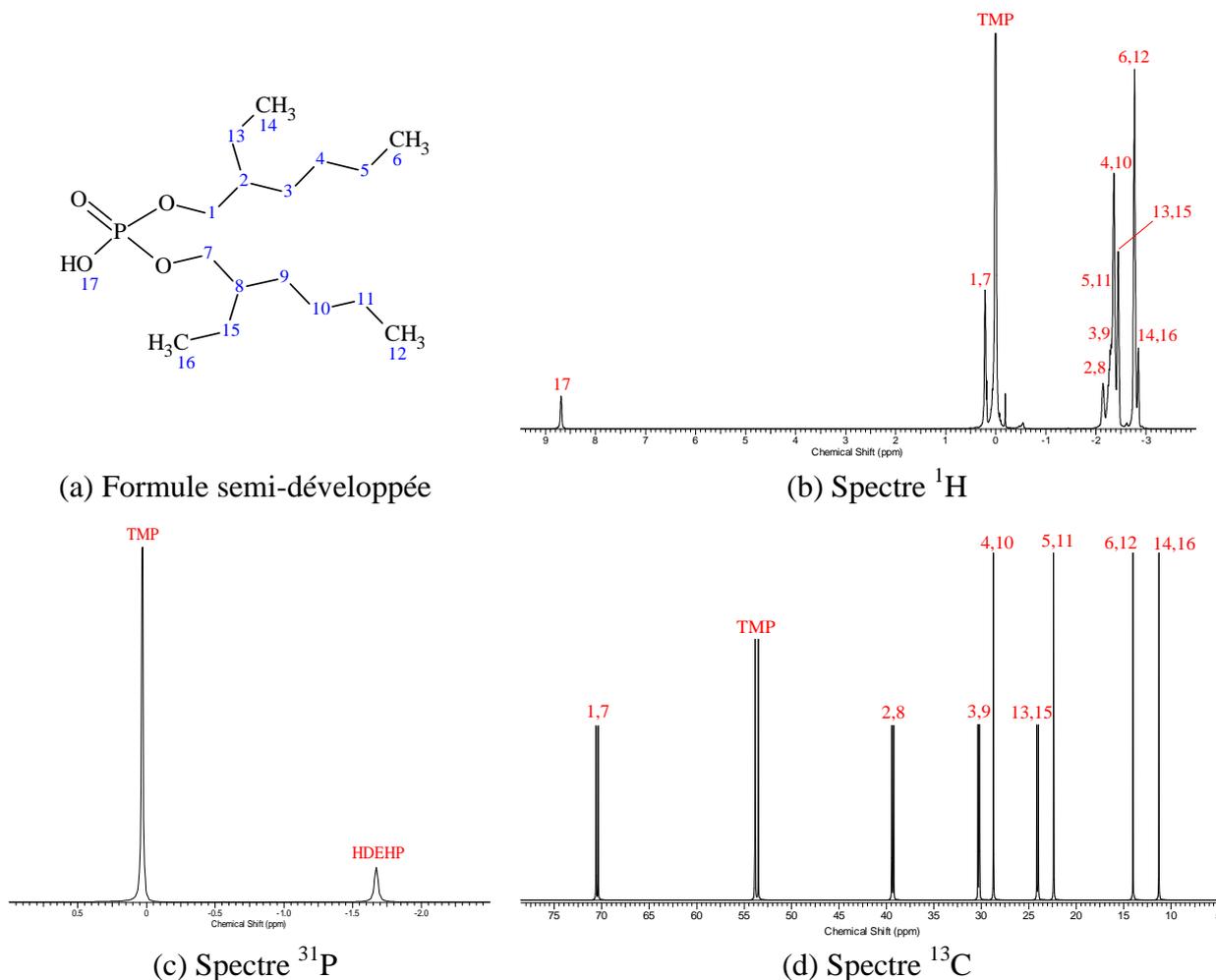
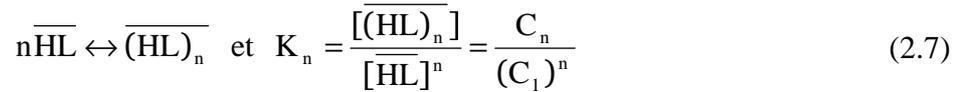


Figure 23 : Formule semi-développée de HDEHP (a) et spectres ^1H (b), ^{31}P (c) et ^{13}C (d) d'une phase organique de HDEHP 0,1M dans le dodécane deutéré avec référence externe de TMP.

Les solutions sont diluées dans le dodécane deutéré afin de permettre les réglages en champ et fréquence du spectromètre. Un capillaire contenant du TMP (TriMéthylPhosphate), inséré dans chaque tube, est utilisé comme référence externe. Les déplacements chimiques reportés dans ce manuscrit correspondent ainsi aux déplacements observés par rapport à celui du TMP. Les solutions ont été préparées par dilution successive d'une solution mère de HDEHP 2M dans le dodécane deutéré. Elles ont ensuite été contactées à un même volume d'eau à température ambiante (~20°C).

L'association d'une espèce HL peut être représentée par l'équilibre et la constante apparente suivants :



où C_1 représente la concentration en monomère et C_n la concentration d'agrégat de rang n , $(HL)_n$.

Si l'on suppose la formation d'un seul agrégat contenant n molécules, la concentration totale d'espèce HL s'écrit :

$$C = C_1 + nC_n \quad (2.8)$$

L'expression du déplacement chimique observé d'un noyau sera alors :

$$\delta = \delta_1 \frac{C_1}{C} + n\delta_n \frac{C_n}{C} \quad (2.9)$$

Ces deux dernières équations permettent de déterminer les concentrations de monomère et d'oligomère :

$$C_1 = C \frac{(\delta - \delta_n)}{(\delta_1 - \delta_n)} \quad \text{et} \quad C_n = \frac{C}{n} \frac{(\delta_1 - \delta)}{(\delta_1 - \delta_n)} \quad (2.10)$$

Si l'on suppose que $\delta_1 > \delta > \delta_n$, l'expression de la constante d'équilibre donne l'équation suivante :

$$\log(C(\delta_1 - \delta)) = n \log(C(\delta - \delta_n)) + \log\left(\frac{nK_n}{(\delta_1 - \delta_n)^{(n-1)}}\right) \quad (2.11)$$

En traçant $\log(C(\delta_1 - \delta))$ vs. $\log(C(\delta - \delta_n))$, on obtient alors une courbe de pente n dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer K_n . Il est cependant nécessaire de connaître δ_1 et δ_n . Le déplacement chimique δ_1 peut être déterminé pour des solutions très diluées mais il est plus difficile de connaître δ_n .

Dans le cas de la formation de plusieurs espèces, la loi d'action de masse nous donne l'expression de la concentration totale C d'extractant :

$$C = C_1 + \sum_n n.C_n \quad (2.12)$$

Lorsque l'échange entre les espèces présentes en solution est considéré rapide sur l'échelle de la RMN, le déplacement chimique observé δ pour un noyau donné correspond à la moyenne des déplacements chimiques δ_n de ce noyau dans les espèces présentes, pondéré de la fraction molaire x_n de ces espèces, tel que :

$$\delta = \sum_n x_n \delta_n = \sum_n \frac{n.C_n}{C} \delta_n \quad (2.13)$$

Le logiciel HypNMR 2006 (Protonic Software) permet le calcul de constantes d'équilibre par le traitement simultané de plusieurs déplacements chimiques de spectres RMN. Le programme calcule le déplacement chimique δ_n propre à chaque espèce et la constante K_n grâce à la résolution des deux équations précédentes (2.12 et 2.13) par la méthode des moindres carrés [FRA95].

Les données d'entrée sont les concentrations de HDEHP total et les déplacements chimiques observés.

2.3.1.1.2. Coefficients d'autodiffusion

Une autre méthode pour caractériser l'agrégation de la solution est la mesure des coefficients d'autodiffusion par RMN [PRI97] [PRI98] [COH05] [DOZ07].

Les coefficients d'autodiffusion représentent la facilité avec laquelle un composé diffuse au sein d'un milieu. La diffusion d'une molécule est liée à ses propriétés de taille et de forme ainsi qu'à son environnement (diluante, agrégat, température) d'après l'équation de Stokes-Einstein [PRI97] [JOH99] :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_s} \quad (2.14)$$

où D est le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité du diluant et r_s le rayon de l'espèce.

L'utilisation des gradients de champ en RMN, par l'intermédiaire de séquences d'impulsions de type PFGSE (Pulse-Field Gradient Spin-Echo), permet de déterminer le coefficient d'autodiffusion des espèces présentes en solution. Un traitement mathématique approprié de ces données de diffusion permet de réaliser des expériences DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy), qui se présentent sous la forme de cartes 2D dans lesquelles la première dimension représente le spectre ^1H ou ^{31}P et la seconde, les coefficients de diffusion

de chaque composé [COH05]. Cette technique non-intrusive permet d'accéder individuellement à des informations d'ordre physique et chimique au sein même d'un milieu complexe.

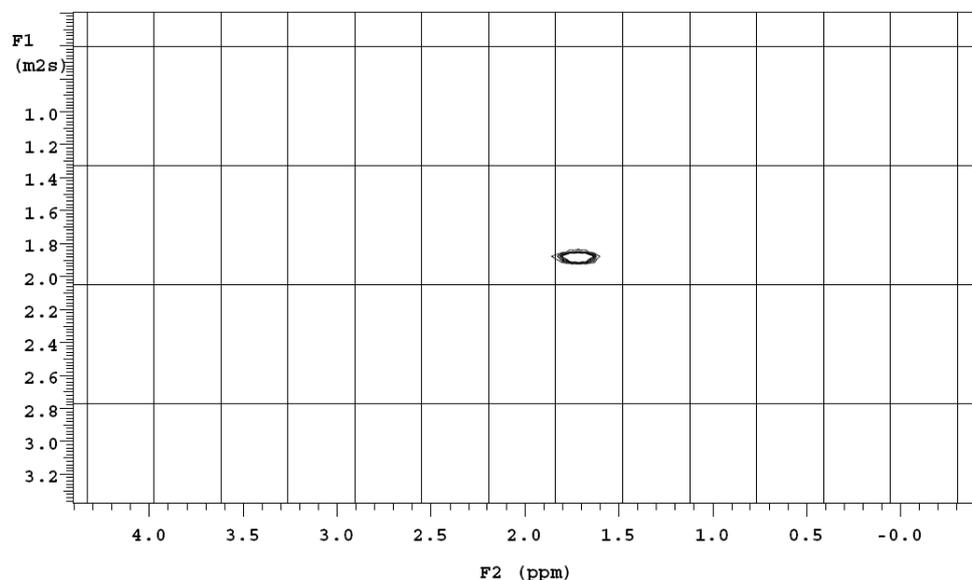


Figure 24 : Spectre 2D DOSY de HDEHP dans le dodécane deutéré contacté à l'eau. (F1 = coefficient de diffusion en $10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, F2 = déplacement chimique du ^{31}P en ppm).

Ces mesures ont été effectuées par C. Berthon sur un spectromètre Varian Unity INOVA 400.

2.3.1.2. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge (IRTF) apporte des informations sur les groupements fonctionnels impliqués dans les complexes en solution. Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer à transformée de Fourier fonctionnant avec une cellule ATR.

Les deux extractants possèdent des bandes de vibration caractéristiques. Leur attribution est recensée dans le Tableau 8.

Pour le DMDOHEMA, la plus intense est la vibration de valence de la liaison carbonyle vers 1650cm^{-1} [HUB86] [TIA94]. Un amide disubstitué (ou tertiaire) ne peut former de liaisons hydrogène intramoléculaires, cette bande varie donc peu avec les changements d'état, mais est plutôt sensible à la polarisation de la liaison carbonyle (caractère polaire des solvants [BEL54] [CHA88] et complexation). Elle se déplace vers les basses fréquences lors de l'extraction de cations métalliques et présente un épaulement lors de l'extraction d'eau ou d'acide nitrique [TIA94] [BOS06].

La présence de nitrates induit également des épaulements ou des bandes de vibration aux alentours de $1485, 1300, 1013$ et 940cm^{-1} [KIN63] [BOS06].

L'acide dialkylphosphorique possède deux bandes caractéristiques : la bande de vibration antisymétrique du groupement POOH aux alentours de 1230cm^{-1} lorsque celui-ci

est libre et 1200 cm^{-1} lorsqu'il est lié au cation, et une bande large aux alentours 1030 cm^{-1} . Cette dernière regroupe la vibration symétrique du groupement POOH et la vibration du groupement P-O-C [PEP59] [PEP60] [GAN07a]. Afin de différencier les deux bandes caractéristiques sur les spectres, elles seront respectivement notées $\nu_{\text{P=O}}$ et $\nu_{\text{P-O}}$.

La Figure 25 montre les spectres IR des solutions extractantes de DMDOHEMA ou HDEHP dans le TPH. Les bandes caractéristiques des deux extractants sont facilement identifiables : $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C-O-C}}$ et $\nu_{\text{C-N}}$ pour le diamide et $\nu_{\text{P=O}}$ et $\nu_{\text{P-O}}$ pour l'acide alkylphosphorique. Les bandes $\nu_{\text{C-H}}$ et ν_{CH_3} sont attribuées au solvant ou aux chaînes alkyles des extractants.

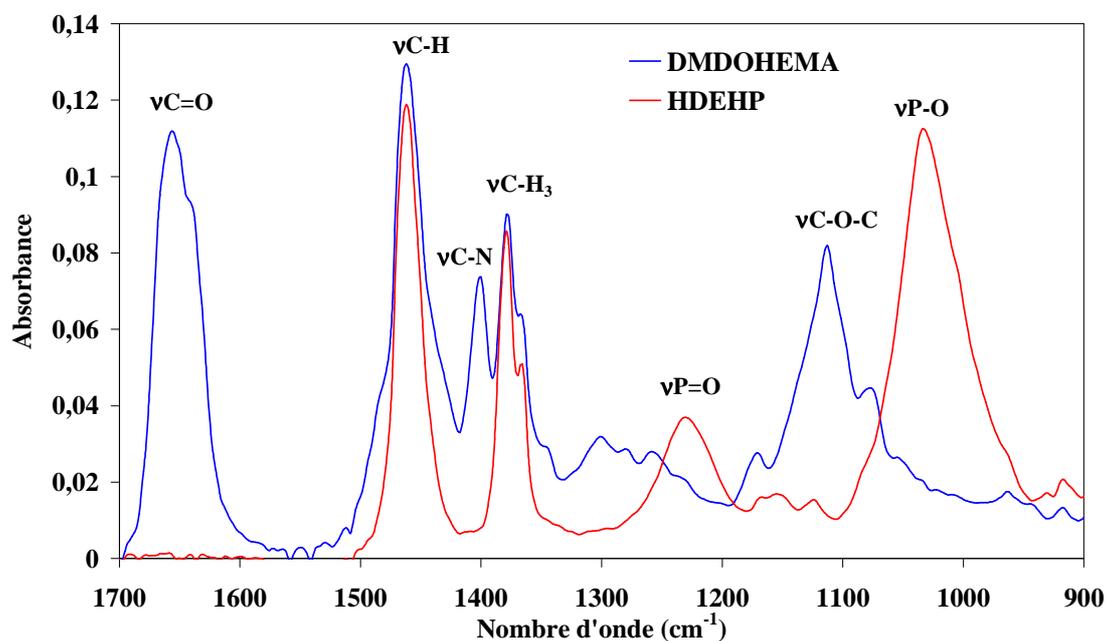


Figure 25 : Spectres IR-TF des extractants DMDOHEMA et HDEHP. Phase organique : DMDOHEMA 0,6M (—) ou HDEHP 0,3M (—) dans le TPH.

Tableau 8 : Attribution des bandes de vibration des ligands DMDOHEMA et HDEHP et leurs complexes en solution dans le TPH observées par IRTF

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibrateur	Origine
1640 à 1655	C=O libre	DMDOHEMA
1619 à 1635	C=O lié	DMDOHEMA
1485	N-O	nitrate
1460	C-H	TPH + extractants
1400	C-N	DMDOHEMA
1375	CH ₃	TPH + extractants
1365	CH ₃	TPH + extractants
1280 à 1300	N-O	nitrate
1230	P-O libre	HDEHP
1200	P-O lié	HDEHP
1111	C-O-C	DMDOHEMA
1030	P-O	HDEHP
1013	N-O	nitrate
940	N-O	nitrate

Les mesures infrarouges ont été complétées par des calculs de chimie quantique afin d'aider à l'interprétation des spectres et de proposer des structures moléculaires associées aux évolutions spectrales. A partir d'une stoechiométrie proposée, la structure du complexe peut être optimisée, puis le spectre IR calculé. La comparaison des spectres IR expérimentaux et calculés peut permettre d'appuyer ou exclure une stoechiométrie envisagée.

Les calculs ont été effectués grâce au logiciel *Gaussian*. Ils appliquent la théorie de la structure électronique pour déterminer l'énergie de la structure moléculaire puis pour l'optimiser en minimisant son énergie. Les fréquences vibrationnelles sont déterminées à partir du calcul des dérivées secondes de l'énergie selon les coordonnées atomiques de la géométrie optimisée. Si aucune fréquence n'est négative, la géométrie correspond à une structure stable. L'approche utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs DFT ont été réalisés avec la fonctionnelle B3PW91 avec la base atomique 6-31G(d) sur les atomes légers. Des pseudo-potentiels relativistes et leur base associée ont été utilisés pour les lanthanides.

Afin de réduire les temps de calculs, les calculs de chimie quantique ont été réalisés à l'aide de molécules extractantes à chaînes plus courtes : l'acide diéthylphosphorique (HDEP) pour représenter HDEHP et le *N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiEthylEthylEthoxyMalonAmide (DMDEEEMA) pour simuler le DMDOHEMA. Deux carbones sont gardés près des groupements fonctionnels afin de ne pas trop modifier la sphère de coordination du métal complexé.

Ces calculs de chimie théorique ont été réalisés par C. Cannette [CAN11] dans le cadre d'un stage ingénieur R&D de l'ECPEM (Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux) de Strasbourg (avril à septembre 2011) avec l'aide de D. Guillaumont.

2.3.2. Extraction liquide-liquide

2.3.2.1. Méthode des pentes

La méthode des pentes consiste à déterminer les coefficients de distribution de l'ion métallique en faisant varier un paramètre comme le pH, la force ionique ou la concentration de l'un des extractants, tout en maintenant les autres paramètres constants [MAT83]. Les pentes des isothermes d'extraction représentés en coordonnées logarithmiques permettent d'atteindre les valeurs des coefficients stœchiométriques de l'équilibre d'extraction. Des hypothèses simplificatrices sont toutefois nécessaires :

- l'existence d'un seul complexe métallique formé en phase organique ;
- la concentration de soluté est très inférieure à la concentration d'extractant afin de négliger la part d'extractant complexé. La concentration d'extractant initiale est ainsi égale à la concentration d'extractant à l'équilibre.

Par exemple, pour une extraction par solvation telle que :



En faisant l'hypothèse que les coefficients d'activité des différentes espèces sont égaux à 1, la constante apparente de cet équilibre peut s'exprimer comme suit :

$$K'_{ex} = \frac{[\overline{MX_xE_y}]}{[M^{3+}].[X^-]^x.[E]^y} = \frac{D_M}{[X^-]^x.[E]^y} \quad (2.16)$$

Donc :

$$\log(D_M) = \log(K'_{ex}) + x \log([X^-]) + y \log([\bar{E}]) \quad (2.17)$$

En faisant varier la concentration d'extractant E à concentration d'anion X⁻ constante, la pente de la droite log(D_M) vs. log([E]) permet de déterminer la stœchiométrie y de l'extractant dans le complexe métallique.

Cette méthode présente toutefois quelques limites, qui donnent notamment des pentes non-entières lorsqu'elles sont atteintes :

- plusieurs complexes métalliques peuvent être extraits ;
- les concentrations devraient être remplacées par les activités thermodynamiques, cependant ces dernières ne sont pas toujours accessibles (en particulier en phase organique) ;
- des réactions parasites aux effets difficilement quantifiables peuvent avoir lieu en phase organique (présence d'impuretés).

La méthode dite « de Job » peut être utilisée pour obtenir des informations sur la synergie d'extraction. Le principe est décrit dans le chapitre précédent (1.2.5.2 Diagramme de Job).

2.3.2.2. Mesure des coefficients de distribution par spectrométrie gamma

Les actinides et lanthanides à l'état de traces (^{241}Am et ^{152}Eu) sont des émetteurs γ et leurs concentrations ont été mesurées par un spectromètre γ (Canberra) équipé d'un détecteur au germanium pur (HPGe-detector). Les radioéléments sont identifiés grâce à leurs énergies caractéristiques d'émission γ (^{241}Am : 59,54 keV et ^{152}Eu : 121,78 et 344,27 keV) et leur activité est déterminée en comptabilisant le nombre de photons γ émis pendant une certaine durée.

Chaque phase aqueuse ou organique (de 500 μL) est analysée avec un temps de mesure compris entre 5 minutes et 12 heures selon l'activité de la solution. Pour chaque extraction, un bilan matière est effectué.

Les activités des solutions étant reliées à leur concentration de radioélément grâce à leur période radioactive (13,522 ans pour ^{152}Eu et 432,6 ans pour ^{241}Am), les coefficients de distribution sont calculés à partir du rapport de l'activité de la phase organique à l'équilibre sur la phase aqueuse à l'équilibre. Compte-tenu de l'incertitude sur la mesure γ , l'erreur sur le coefficient de distribution est estimé à $\pm 10\%$.

L'utilisation de radioéléments à l'état de traces présente des avantages :

- l'exposition radiologique est assez faible, ce qui permet de les manipuler en boîte-à-gant ;
- la concentration d'extractant à l'équilibre peut être prise égale à la concentration initiale ;
- la concentration de proton en phase aqueuse est très peu modifiée au cours de la réaction d'extraction.

Remarque : Dans certains cas, les coefficients de distribution n'ont pas pu être déterminés du fait de la trop faible ou trop forte extraction des radioéléments, donnant des activités trop faibles pour être détectées dans l'une des deux phases.

2.3.3. Caractérisation des complexes

Un volet de la thèse est axé sur la caractérisation des complexes formés en solution organique. Afin d'avoir un maximum d'informations, plusieurs techniques d'analyses complémentaires ont été utilisées :

- La Spectrométrie de Masse à Ionisation Electrospray (ESI-MS) donne des informations sur la stoechiométrie globale des espèces ;
- La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet d'obtenir le nombre d'extractants HDEHP par cation complexé ;
- La Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle (SLRT) donne des informations sur les temps de vie des complexes d'Eu et fournit le nombre de molécules d'eau dans leur sphère de coordination ;
- La spectrophotométrie UV-Visible permet de déceler des changements dans la sphère de coordination du cation et, dans une certaine mesure, de quantifier les espèces formées ;
- La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) donne des informations sur les ligands impliqués dans la complexation et associée à la chimie théorique permet de valider ou d'éliminer la structure supposée d'un complexe (voir 2.3.1.2 Spectroscopie IR).

2.3.3.1. Spectrométrie de masse électrospray

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) est une méthode d'analyse permettant l'étude des complexes métal-ligand. Son mode d'ionisation 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 stoechiométrie des espèces en solution à partir des ions détectés en phase gaz. Elle a récemment été utilisée pour caractériser des complexes métal-ligand en phase organique et donne des résultats en accord avec ceux obtenus par d'autres techniques [COL02] [COL03] [LEC04] [LEC08] [VU09] [RET09].

2.3.3.1.1. Principe

L'ionisation par électrospray consiste à générer des ions en phase gazeuse à partir d'un liquide soumis à un champ électrique intense. En pratique, un fort potentiel est appliqué à la pointe d'un capillaire métallique contenant une solution (Figure 26). Sous l'effet de ce champ et grâce à l'assistance d'un courant de gaz coaxial (en général, l'azote), l'effluent liquide est transformé en nuage de fines gouttelettes (1 μm) chargées positivement ou négativement selon le mode d'ionisation. Ces gouttelettes rencontrent un flux d'azote chaud à contre-

courant qui conduit à l'évaporation progressive du solvant. Le premier effet est la diminution de la taille des gouttelettes accompagnée d'une augmentation de la densité de charge au sein de la solution. Lorsque les forces de répulsions électrostatiques sont égales aux forces de tension de surfaces [GOM94] [KEB00a] [KEB00b], la gouttelette devient instable et explose en formant des gouttelettes de seconde génération, beaucoup plus petites, et ainsi de suite sur plusieurs générations. Après plusieurs étapes de désintégration, la densité de charge de la gouttelette devient telle que le champ électrique local, très intense, 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.

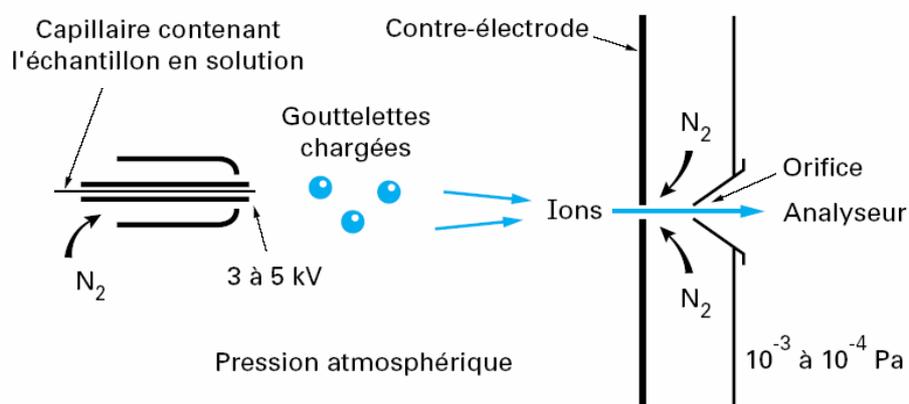


Figure 26 : Schématisation de l'interface électrospray.

Après ionisation et désorption, les ions sont dirigés vers l'analyseur du spectromètre de masse sous l'action combinée de champs électriques et de gradients de pression où ils sont triés en fonction de leur rapport m/z (masse/charge) avant d'être détectés (Figure 27).

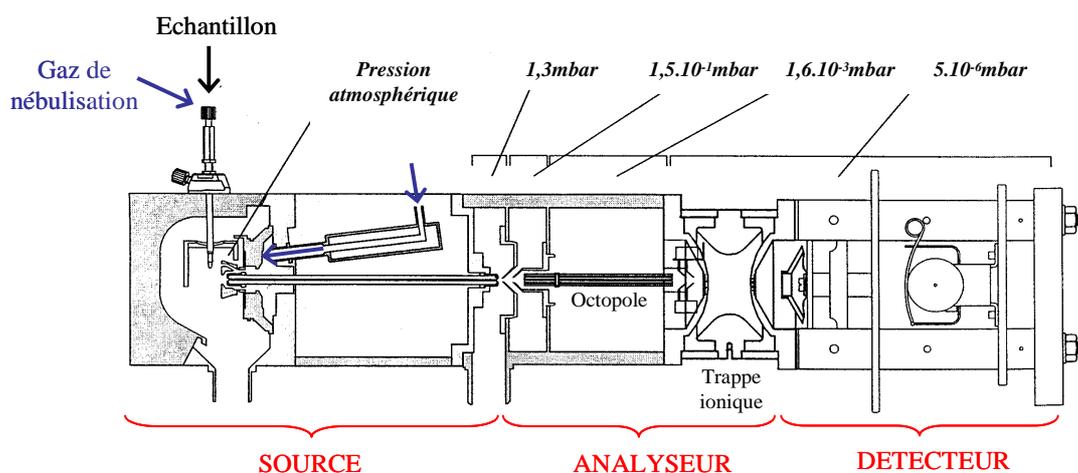


Figure 27: Schéma de principe du spectromètre de masse Brucker Esquire LC.

L'appareil disponible au laboratoire a également l'avantage d'être nucléarisé. Il permet donc l'étude de complexes d'actinides.

2.3.3.1.2. Identification des espèces

L'identification des espèces en ESI-MS se fait par comparaison du massif isotopique expérimental au massif isotopique théorique. Le néodyme et l'euprimum ayant respectivement 7 et 2 isotopes naturels (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd , ^{151}Eu et ^{153}Eu) dans des proportions caractéristiques, les massifs isotopiques de leurs ions sont aisément reconnaissables sur les spectres de masse. La Figure 28 illustre la comparaison entre un massif isotopique expérimental et un massif isotopique calculé à partir d'une formule chimique proposée. Les ions correspondant aux complexes de Ln ou Am observés lors de ces études sont recensés dans le Tableau 9.

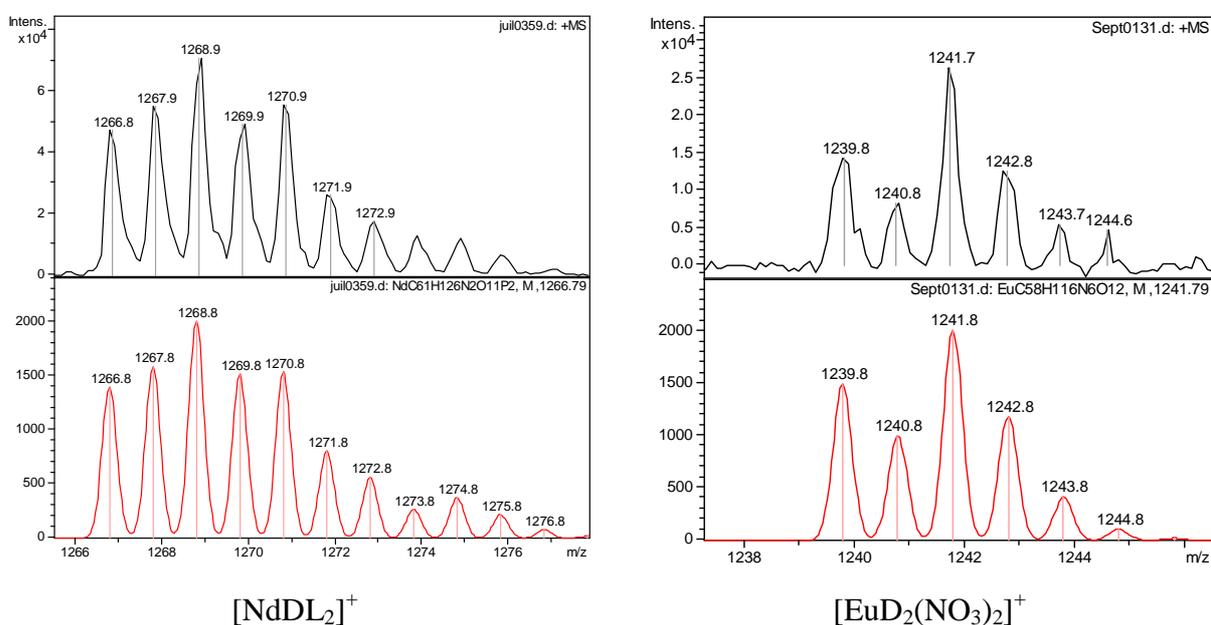


Figure 28 : Simulation de massif isotopique d'espèces ionisées par ESI-MS. (a) Massif isotopique expérimental, (b) massif isotopique calculé. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

Tableau 9 : Attribution des rapports m/z correspondant aux espèces Nd, Eu ou Am observées par ESI-MS. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

Espèces ionisées	Rapport m/z pour le pic de base		
	¹⁴⁴ Nd	¹⁵³ Eu	²⁴¹ Am
[D ₃ M] ³⁺	530,4	533,4	562,7
[D ₄ M] ³⁺	691,2	694,2	723,5
[D ₅ M] ³⁺	851,2	854,2	-
[D ₆ M] ³⁺	1012,1	1015,1	-
[D ₇ M] ³⁺	1172,8	1175,8	-
[D ₈ M] ³⁺	1332,3	1335,3	-
[D ₂ M(NO ₃) ₂] ²⁺	585,4	589,9	633,9
[D ₃ M(NO ₃) ₂] ²⁺	826,6	831,1	875,1
[DM(NO ₃) ₂] ⁺	750,3	759,3	847,3
[D ₂ M(NO ₃) ₂] ⁺	1232,7	1241,7	1329,7
[DL ₂ M] ⁺	1268,8	1277,8	1365,8
[D(HL)L ₂ M] ⁺	1591,2	1600,2	1688,2
[D ₂ L ₂ M] ⁺	1751,1	1760,1	1848,1
[D ₂ LM] ²⁺	715,0	719,5	763,5
[D ₃ LM] ²⁺	956,1	960,6	1004,6
[DLM(NO ₃) ₂] ⁺	1009,6	1018,6	1106,6
[D ₂ LM(NO ₃) ₂] ⁺	1491,9	1500,1	1588,9
[(HL) ₂ L ₂ M] ⁺	1431,7	1440,7	1528,7
[(HL) ₃ L ₂ M] ⁺	1754,1	1763,1	1851,1
[(HL) ₄ L ₂ M] ⁺	2076,6	2085,6	2173,6
[M(NO ₃) ₃ (HL) ₃ H] ⁺	1295,5	-	-

2.3.3.1.3. Variation de la tension de cône

Le transfert des ions entre la source et l'analyseur est influencé par le champ électrique induit par les tensions appliquées sur les différentes lentilles. Une augmentation du champ électrique permet d'accélérer les ions et augmente ainsi l'énergie de collision avec les molécules résiduelles de gaz. Un des paramètres importants à optimiser pour l'analyse de chaque échantillon est la tension des lentilles, notamment celle de la première lentille (ou skimmer ou cône) située derrière l'orifice du capillaire de transfert. Cette grandeur est couramment appelée tension de cône.

Avec une trop faible tension de cône, les ions n'ont pas l'énergie suffisante pour être totalement désolvatés. Les fortes tensions de cône permettent de minimiser la formation d'agrégats d'ions mais peuvent induire des fragmentations. Ces fragmentations peuvent être très utiles pour déterminer qualitativement les liaisons les plus fragiles et en déduire des chemins de fragmentation ou de dissociation des ions [WEN96] [SER02].

La tension de cône peut être utilisée pour comparer la stabilité cinétique des ions. L'apparition d'une espèce simultanément avec la disparition d'une autre donne des informations sur les chemins de décomposition [HEN98] [SCH00]. Les graphiques

représentant l'intensité des ions en fonction de la tension de cône ont été tracés pour une tension du skimmer 1 variant de 20 à 100 V, la tension du deuxième skimmer étant fixée à 10 V.

2.3.3.1.4. Etudes MS2

L'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) permet d'obtenir des informations sur la structure des ions et sur la stabilité des liaisons en phase gaz. Un ion d'intérêt, de valeur m/z choisie, est sélectionné au sein du piège à ions. Cet ion va ensuite être fragmenté par excitation à l'aide d'une tension RF (radiofréquence) correspondant à sa fréquence de résonance et par collision avec des molécules de gaz inerte (hélium). L'analyse des fragments permet d'apporter des éléments de structure.

2.3.3.1.5. Mode opératoire

Les phases organiques étudiées étant trop concentrées pour être analysées directement, une dilution est nécessaire. Après séparation des phases, les solutions organiques sont diluées soit au $1/1000^{\text{ème}}$ ou $1/100^{\text{ème}}$ dans l'éthanol pour les phases organiques HDEHP-Eu, soit au $1/10^{\text{ème}}$ dans l'éthanol puis $1/100^{\text{ème}}$ dans un mélange acétonitrile/eau (50/50). Les conditions d'analyse sont précisées sous chaque figure.

Il se peut que la dilution des solutions organiques puisse déplacer les équilibres chimiques. Par conséquent, cette technique ne sera utilisée que pour avoir des informations qualitatives.

2.3.3.2. Spectroscopie RMN

La stœchiométrie des complexes peut être étudiée par RMN. Dans cette étude, les spectres RMN ^{31}P de phases organiques contenant HDEHP après extraction de métal sont exploités pour l'étude de complexes faisant intervenir cet extractant.

Si la vitesse d'échange d'un HDEHP libre avec un HDEHP lié est suffisamment lente, les déplacements chimiques propres à chacun des deux sites (libre et lié) pourront être observés sur le spectre RMN. L'intégration des pics donne la proportion d'extractant engagé dans un complexe (Figure 29). Connaissant la concentration totale d'extractant et la concentration du métal en phase organique, il est aisé de remonter au rapport $[\text{HDEHP}]/[\text{Eu}]$ (nombre de HDEHP liés par métal).

Cependant, lorsque plusieurs complexes sont en présence, ce rapport est une moyenne et dépend de leur proportion en solution.

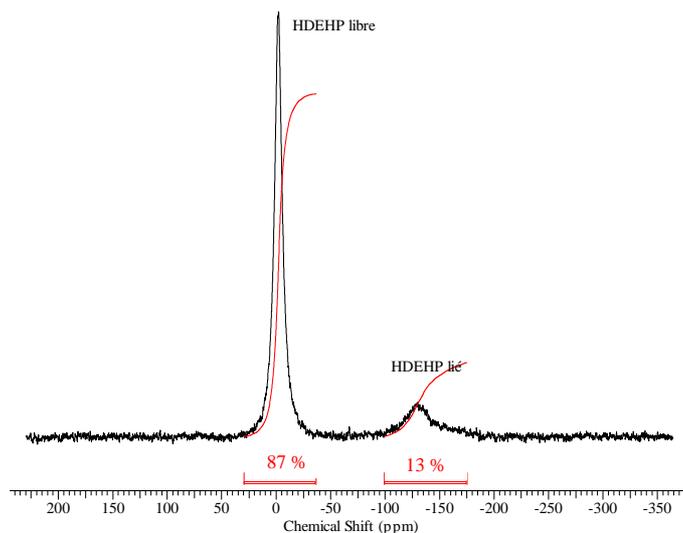


Figure 29 : Spectre RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III) par le mélange DMDOHEMA-HDEHP. % ^{31}P (—). $[\text{Eu}]_{\text{org,éq}} = 0,02\text{M}$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,02M dans HNO_3 0,001M. Température : 20°C .

2.3.3.3. Spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle

La spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) est une technique d'analyse très sensible qui donne des informations sur la première sphère de coordination du métal fluorescent. Elle consiste en l'excitation d'un fluorophore par une excitation brève (laser nanoseconde) suivie de la détection du spectre de relaxation. Cette méthode instrumentale permet d'une part de rejeter temporellement les interférences spectrales liées aux diffusions de la source (spectres Raleigh et Raman), et d'autre part de mesurer les temps de relaxation dont les variations sont en lien avec la composition de la première sphère de coordination. Il est ainsi possible d'accéder au nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination de certains cations [BAR89], comme Eu(III) et Cm(III). Les études en phases organiques sont assez peu nombreuses [ZHA06] [ARI11].

2.3.3.3.1. Principe de la fluorescence

En spectroscopie optique, l'état d'énergie d'une molécule est caractérisé par trois termes : l'énergie électronique E_e , l'énergie vibrationnelle E_v et l'énergie rotationnelle E_r . Celles-ci sont notées respectivement S , v , et j sur la Figure 30. L'énergie E_e est 10 à 100 fois supérieure à E_v , elle-même 100 à 1000 fois plus élevée que E_r .

L'absorption de photons par une molécule lui permet de passer de son état fondamental stable à son état excité instable. Elle est le plus souvent suivie d'une conversion interne de type $S_2 \rightarrow S_1$, relaxation non radiative, la ramenant au plus bas niveau énergétique de l'état excité (S_1, v_0). Le transfert vers l'un des niveaux énergétiques de l'état fondamental peut alors se produire avec l'émission d'un photon dit « de fluorescence ». Le retour au plus bas niveau vibrationnel s'effectue ensuite par relaxation vibrationnelle et/ou rotationnelle. Le détail des transitions possibles et les cinétiques associées sont visibles Figure 30.

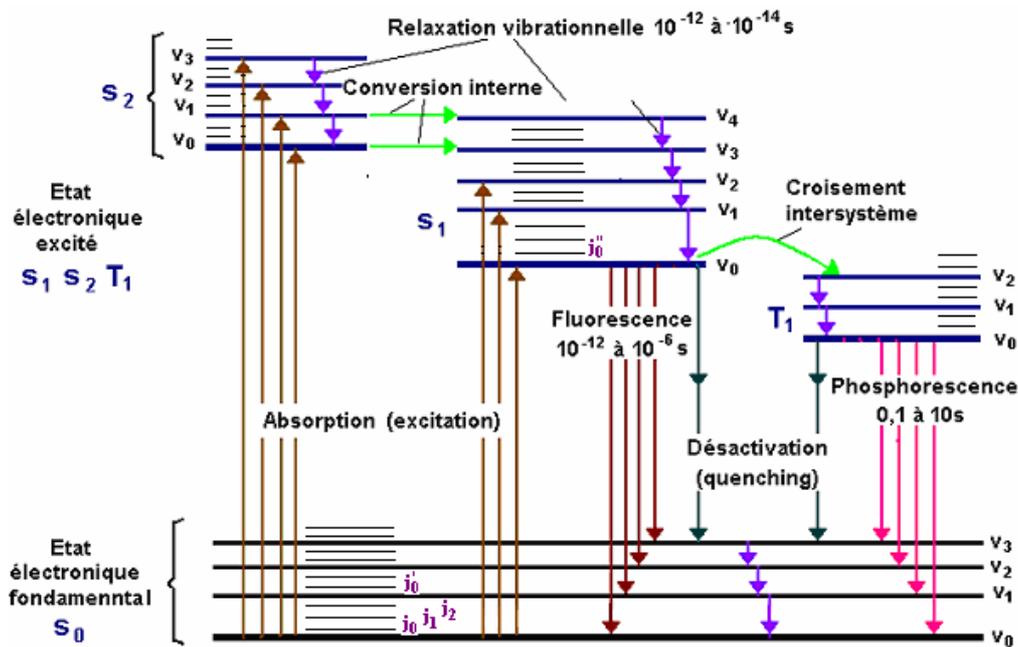


Figure 30 : Diagramme de Jablonsky.

2.3.3.3.2. Propriétés fluorescentes de l'euprium

La configuration électronique de l'ion Eu^{3+} à l'état fondamental est $4f_6$. Son état fondamental 7F est subdivisé en sept niveaux 7F_J ($J = 0, 1, 2, \dots, 6$) par couplage spin-orbite. La fluorescence d' Eu^{3+} se produit principalement entre son niveau émetteur de fluorescence 5D_0 et les niveaux vibrationnels de l'état fondamental 7F_J (Figure 31).

L'euprium est caractérisé par trois transitions de fluorescence, visibles sous forme de pics ou de bandes sur le spectre SLRT, et donnant des informations sur l'environnement du cation :

- La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ($\lambda = 579 \text{ nm}$) est interdite par les règles de sélection électronique, son intensité est extrêmement faible. Cependant, cette transition peut voir son intensité augmenter si l'ion se trouve dans une géométrie asymétrique. De plus, l'état excité 5D_0 et l'état fondamental 7F_0 étant non-dégénérés, chaque espèce est caractérisée par un pic unique. D'autre part, un décalage de cette transition vers des fréquences plus basses est observé lorsque la charge combinée de tous les ligands coordonnés à Eu(III) en première sphère devient plus négative ;
- La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda = 592 \text{ nm}$) est moins sensible à l'environnement du métal et son intensité dépend principalement de la concentration du cation ;
- La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda \approx 616 \text{ nm}$), appelée bande hypersensible, dépend à la fois de la concentration du cation et de l'environnement proche de celui-ci.

Le rapport des intensités de ces deux dernières transitions, I_{616}/I_{592} , est ainsi caractéristique d'une espèce spécifique en solution.

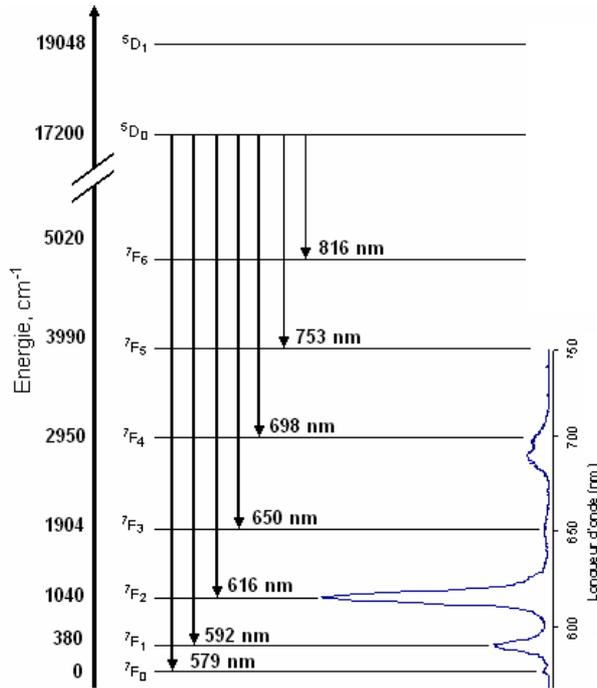


Figure 31 : Niveaux d'énergie de l'ion aquo Eu^{3+} et transitions de fluorescence associées.

2.3.3.3.3. Temps de vie de fluorescence

L'enregistrement de spectres de fluorescence débute dès la fin de l'irradiation laser (temps $t = 0$) et jusqu'à la disparition du signal de fluorescence. La SLRT permet de suivre ce déclin de fluorescence. Pour une excitation pulsée de fluorescence, l'intensité de fluorescence émise se décline de manière exponentielle en fonction du temps selon l'équation suivante :

$$I_t = I_0 \cdot e^{-t \cdot k_{\text{obs}}} \quad \text{avec} \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{\tau} \quad (2.18)$$

où I_t et I_0 sont respectivement l'intensité de fluorescence au temps t et à l'origine t_0 , et k_{obs} la constante de vitesse de désexcitation. τ est le temps de vie de fluorescence de l'espèce. Il dépend de la nature et de la concentration des inhibiteurs, comme l'eau, situés dans le plus proche environnement du fluorophore. Chaque espèce a sa propre identité spectrale et son propre temps de vie. En général, plus le temps de vie est court, plus le complexe est hydraté.

Cette courbe de déclin de fluorescence peut être établie grâce à la fonction « résolution temporelle » utilisée en analyse SLRT. Cette fonction permet d'acquérir le spectre de fluorescence par portes de mesure après chaque impulsion d'excitation. Une porte de mesure est caractérisée par un temps de retard (ou délai) D et une largeur L (Figure 32). En faisant varier séquentiellement le temps de retard, il est possible de retracer la courbe de déclin de fluorescence et d'accéder au temps de vie de fluorescence par ajustement de la fonction

exponentielle de l'équation précédente. Dans l'absolu, cette démarche n'a de sens que si les impulsions successives de la source sont reproductibles ou si le signal de fluorescence est pondéré par son énergie.

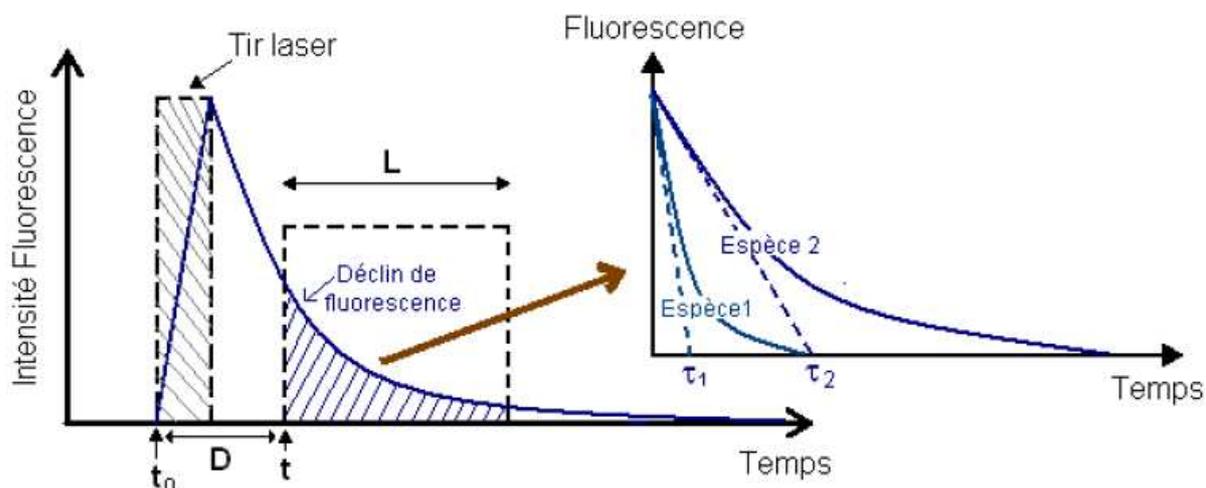


Figure 32 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du temps t après le tir laser et paramètres temporels de mesure lors d'une excitation pulsée (D : temps de retard, L : largeur de mesure).

A chaque acquisition, la mesure de l'aire des deux bandes principales de fluorescence de l'euprémium (592 nm et 616 nm) est réalisée. Le déclin de fluorescence est obtenu par les acquisitions successives de spectres en augmentant progressivement le temps de retard sur le tir. Un déclin est alors décrit par 100 à 200 acquisitions différenciées par le paramètre de délai en constante croissance à partir de 30 μ s.

2.3.3.3.4. Corrélation entre le temps de vie et le nombre d'hydratation

La sphère interne d'un cation métallique en phase aqueuse est constituée de molécules d'eau, liées par des interactions fortes. Le nombre moyen de molécules d'eau autour du métal est appelé nombre d'hydratation (N_{H_2O}). Celui-ci est connu pour être assez élevé chez les lanthanides et les actinides ($8 \leq N_{H_2O} \leq 9$). Il diminue avec le rayon atomique : plus le rayon ionique est petit, plus la distance métal-oxygène est courte, et moins il y a de place pour les molécules d'eau. Pour l'Eu(III), le nombre d'hydratation est en moyenne de 8,5 (équilibre entre $[Eu(H_2O)_8]^{3+}$ et $[Eu(H_2O)_9]^{3+}$) [HAB80] [CHO95] [HEL99].

La constante de vitesse de désexcitation (ou relaxation) k_{relax} pour un système réel est définie comme la somme des différentes constantes de vitesse : k_F (fluorescence), k_{nonrad} pour les voies non-radiatives (conversion interne et croisement intersystème) et k_q (inhibition ou quenching). Le taux de désexcitation des molécules peut donc s'écrire :

$$k_{relax} = k_F + k_{nonrad} + k_q \quad (2.19)$$

Les constantes de vitesse k_F et k_{nonrad} dépendent principalement de la nature du fluorophore. La constante d'inhibition k_q dépend des inhibiteurs coordonnés au métal.

L'inhibition est un terme utilisé pour désigner la diminution de l'intensité du rayonnement de fluorescence sous l'effet des collisions entre les particules fluorescentes et les espèces présentes dans le milieu. Celle-ci sera d'autant plus importante que la concentration de l'espèce inhibitrice est grande. Elle s'exprime sous la forme d'une constante k_q :

$$k_q = \sum_i k_i \cdot N_i \quad (2.20)$$

où k_i est la constante d'inhibition d'une molécule d'inhibiteur i et N_i le nombre de molécules d'inhibiteur i .

En phase organique, la présence d'eau autour du cation dépend de l'affinité du ligand pour l'eau, de son hydrophilie dans le solvant ou encore de l'énergie d'hydratation. Les molécules d'eau sont connues pour être inhibitrices de fluorescence [HAA71] [STE75]. Leur constante d'inhibition $k_{\text{H}_2\text{O}}$ est calculée à $1,05 \pm 0,05 \text{ ms}^{-1}/\text{molécule}$ pour l'Eu(III) en phase aqueuse [HOR79] [KIM98]. Cette même valeur a été utilisée pour le calcul de nombres d'hydratation de complexes en phase organique [ZHA06] [ARI11]. L'effet de l'inhibition des ions nitrate sur l'euporium n'est pas prise en compte ici, leur constante d'inhibition étant négligeable devant celle de l'eau : $k_{\text{NO}_3^-} = 17 \mu\text{s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ [COU04]. En revanche, les molécules extractantes peuvent s'avérer être inhibitrices de fluorescence. Vu [VU09] calcule une constante de $1,27 \pm 0,11 \text{ ms}^{-1}/\text{molécule}$ pour l'inhibition du Cm(III) par la C₅-BTBP (bis(dialkyl-triazinyl)bispyridine). La constante de vitesse de relaxation d'un cation peut alors s'écrire :

$$k_{\text{relax}}^{\text{H}_2\text{O}} = k_F + k_{\text{nonrad}} + k_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{inhib}} N_{\text{inhib}} \quad (2.21)$$

où $k_{\text{H}_2\text{O}}$ est la constante d'inhibition d'une molécule d'eau liée au cation, $N_{\text{H}_2\text{O}}$ est le nombre de molécules d'eau présentes en première sphère de coordination, c'est-à-dire le nombre d'hydratation, k_{inhib} est la constante d'inhibition et N_{inhib} le nombre de molécules d'une espèce inhibitrice présente dans la sphère de coordination du cation.

L'eau lourde n'est pas inhibitrice de fluorescence (l'énergie de vibration de l'oscillateur O-D est plus faible que celle de l'oscillateur O-H) [HAA71] [STE75]. Lorsque les extractions sont réalisées à partir de phases aqueuses préparées avec DNO₃ dans le D₂O, la constante de vitesse de relaxation devient alors :

$$k_{\text{relax}}^{\text{D}_2\text{O}} = k_F + k_{\text{nonrad}} + k_{\text{inhib}} N_{\text{inhib}} \quad (2.22)$$

Le nombre d'hydratation du cation peut alors être aisément calculé à l'aide des temps de vie ($\tau = 1/k_{\text{relax}}$) mesurés en milieu H₂O et D₂O :

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{\text{relax}}^{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{relax}}^{\text{D}_2\text{O}}}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.23)$$

Dans les travaux décrits dans ce manuscrit, le calcul du nombre d'hydratation a donc été réalisé avec la formule :

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 1,05 \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} \right) \quad (2.24)$$

où $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ et $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ sont les temps de vie moyen de l'euporium dans les phases organiques contactées à une phase aqueuse préparée avec H_2O ou D_2O .

Le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'euporium peut donc être déterminé par comparaison des phases organiques contactées à HNO_3 avec celles contactées avec une phase aqueuse deutérée. Dans chaque cas, il est vérifié que la présence de deutérium ne change pas l'allure du spectre obtenu et la concentration d'euporium extrait.

L'incertitude sur la valeur du nombre d'hydratation est toutefois assez élevée. En effet, celui-ci se calcule à partir des temps de vie eux-mêmes déterminés par ajustement mathématique des courbes de décroissance avec une loi exponentielle. De plus, la détermination de la constante $k_{\text{H}_2\text{O}}$ utilisée comporte une erreur moyenne. L'incertitude sur le nombre d'hydratation est estimée à $\pm 0,2$.

2.3.3.3.5. Appareillage

L'appareillage est constitué de trois parties principales : une source laser pulsée, un spectrophotomètre (polychromateur) et une détection par caméra CCD (caméra à champ plan) intensifiée et pulsée.

Le montage est basé sur une excitation délivrée par un laser OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) de fréquence 10 Hz et de durée d'impulsion 8 ns. Le signal du laser OPO est obtenu par pompage avec un laser Nd-Yag triplé à 355 nm d'énergie 350 mJ (Surelite, Continuum, USA). Il peut être lui même doublé en fréquence de manière à obtenir un banc laser accordable sur la gamme 220 - 1800 nm. Au cours de ces travaux deux OPO ont été successivement utilisés :

- Un laser OPO bande étroite de type Sunlite (Continuum, USA), accordable entre 220 et 1800 nm ($\Delta\lambda = 0,01$ à 500 nm) et d'énergie comprise entre 3 et 25 mJ selon la longueur d'onde ;

- Un laser OPO de type Panther (Continuum, USA), actuellement disponible pour des longueurs d'onde comprises entre 450 et 1800 nm ($\Delta\lambda = 0,1$ nm) et d'énergie comprise entre 20 et 25 mJ selon la longueur d'onde.

Les éventuelles dérives d'énergie du laser sont contrôlées par la mesure d'un joulemètre.

L'euporium est excité à 526 nm (niveau 5D_1), ce qui correspond à sa plus forte bande d'absorption. L'énergie de laser à cette longueur d'onde est de 14 mJ avec le laser Sunlite et 24 mJ avec le laser Panther.

Le faisceau converge au centre d'une cuve Hellma QS 10 mm à quatre faces en quartz contenant l'échantillon grâce à une lentille de quartz de 20 cm de focale.

Le spectrophotomètre Acton 320 PI (Roper Scientific, USA) est à champ plan de 320 mm de focale et équipé d'une fente d'entrée ajustable. Couplé avec un capteur CCD de 1024x256 pixels de 12 μm chacun, la résolution de l'ensemble est largement inférieure à la largeur des bandes moléculaires (1 nm de résolution sur 3 pixels).

La caméra (I-MAX, Roper Scientific, USA) placée en sortie du spectrophotomètre a pour fonction d'intégrer les images diffractées. Elle est constituée d'un capteur CCD de grande sensibilité placé derrière un intensifieur d'images qui joue à la fois le rôle d'obturateur rapide et d'amplificateur. La caméra est pulsée et synchronisée avec le faisceau laser d'excitation, permettant d'acquérir la fluorescence en temps résolu. Les paramètres ajustables sont le temps de retard (délai) T_d , la largeur de porte T_g , le temps d'exposition T_E (temps pendant lequel l'intensité de signal est accumulée), le nombre d'accumulation pour un spectre (N_{Accu}) et le nombre des spectres (N_{spectre}) pour un échantillon. Tous ces paramètres sont ajustés par le logiciel Winspec.

2.3.3.3.6. Traitement des spectres

La bande à 592 nm étant beaucoup moins sensible que les autres à l'environnement chimique du cation et la concentration de métal étant sensiblement la même pour chaque solution, les spectres présentés dans ce manuscrit sont normalisés par rapport à cette bande.

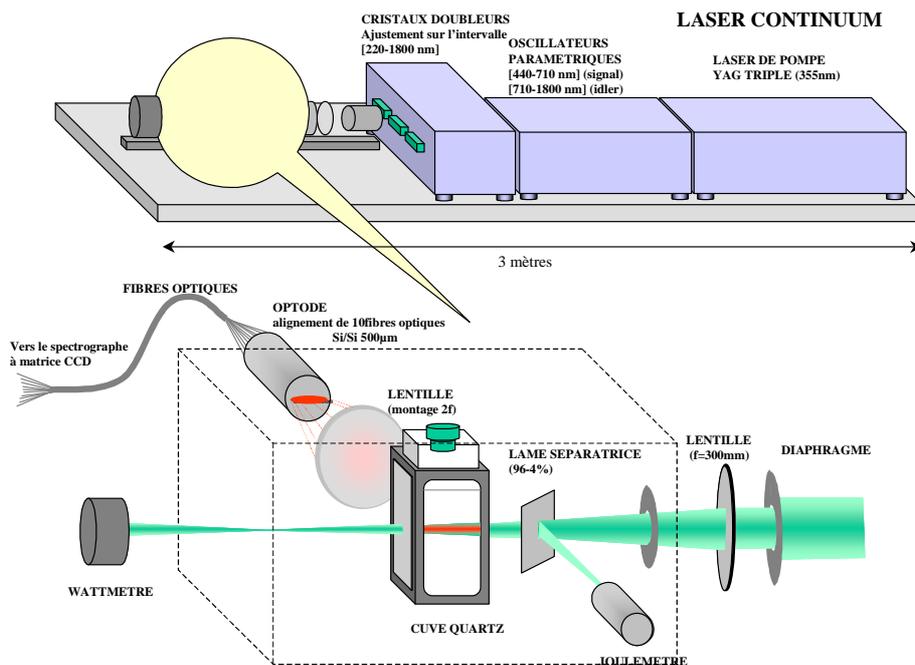


Figure 33 : Dispositif de spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle.

2.3.3.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible permet de sonder la sphère de coordination entourant le métal. Le néodyme a été choisi pour la plupart de ces études en raison de la grande sensibilité de ses transitions optiques à l'environnement du cation, notamment celle de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ dont la bande d'absorption se trouve entre 570 et 595 nm (Figure 34) [CHO66] [STE84] [JEN01].

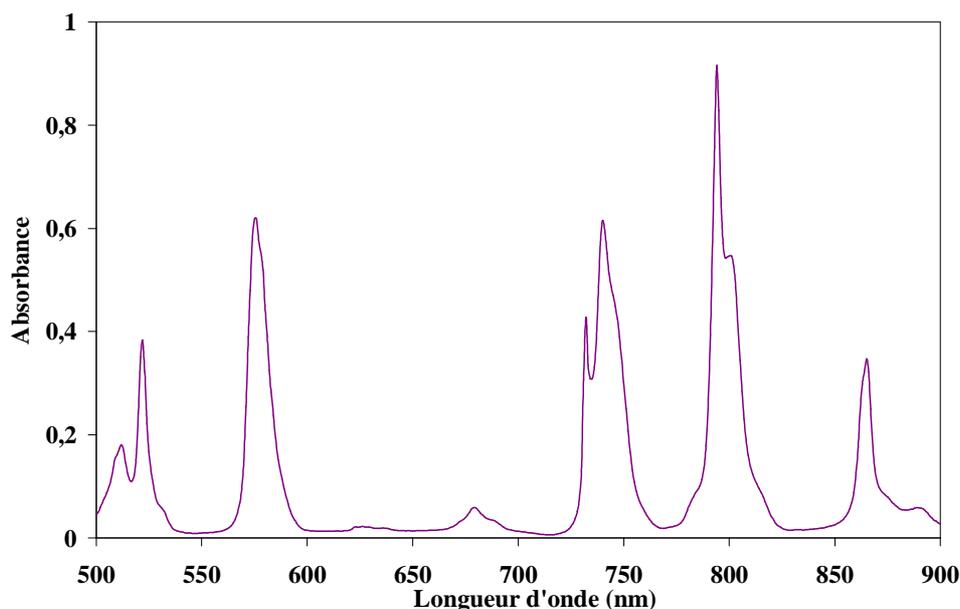


Figure 34 : Spectre UV-Visible du néodyme(III) en phase aqueuse HNO₃ 0,05M.

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique non-destructive, facile à mettre en œuvre et particulièrement adaptée à la détermination de constantes de stabilité de complexes en solution lorsque leurs valeurs sont élevées. De plus, les extractants étudiés n'absorbent qu'en-dessous de 400 nm.

Les mesures UV-Visible ont été réalisées avec un spectromètre Varian Cary 50 scan, de 500 à 900 nm dans des cuves en quartz de 0,200 ou 1,000 cm.

Les spectres d'absorption de solutions contenant deux espèces absorbantes A et B avec $[A]+[B]$ constant peuvent présenter une ou plusieurs longueurs d'onde λ caractéristiques pour lesquelles $\varepsilon_{\lambda}^A = \varepsilon_{\lambda}^B$ (coefficients d'absorption molaire). Ces points sont appelés **points isobestiques**. Lorsque les spectres enregistrés se croisent en un ou plusieurs points isobestiques, la présence de seulement deux espèces absorbantes en solution est probable. En revanche, l'absence de points d'intersection indique la présence vraisemblable d'au moins trois espèces absorbantes en solution.

L'exploitation mathématique des spectres expérimentaux par le logiciel Hypspec (Protonic Software) s'appuie sur une résolution matricielle de la loi de Beer-Lambert [GAN96]. Ainsi, si n absorbances sont acquises à m longueurs d'onde dans des conditions de concentrations différentes pour p espèces absorbantes, la loi de Beer-Lambert s'écrit selon l'équation :

$$[A] = l.[E].[C] \quad (2.25)$$

[A] : matrice $m \times n$ dont chaque colonne est un spectre expérimental ;

l : longueur de la cuve ;

[C] : matrice $p \times n$ dont les colonnes contiennent les concentrations de chaque espèce absorbante dans chaque échantillon ;

[E] : matrice $m \times p$ dont les colonnes contiennent les spectres d'absorption propres aux différentes espèces.

La méthode d'analyse de ces données consiste tout d'abord à déterminer le nombre d'espèces absorbantes, c'est-à-dire le nombre d'équilibres de complexation mis en jeu, dimension p des matrices E et C. Le programme Hypspec permet d'optimiser la valeur des constantes d'équilibre par la méthode des moindres carrés jusqu'à ce que le produit des deux matrices [E] et [C] reproduise au mieux la matrice des absorbances expérimentales.

3. Propriétés extractantes

Les propriétés extractantes du DMDOHEMA, de HDEHP et de leur mélange dans le TPH ont été étudiées vis-à-vis de l'eau, de l'acide nitrique, de l'américium et de l'euporium à l'état de traces, en faisant varier différents paramètres clés tels que l'acidité de la phase aqueuse ou la concentration des extractants dans divers domaines d'acidité.

3.1. Extraction de l'eau et de l'acide nitrique

3.1.1. Influence de l'acidité

Les isothermes d'extraction de l'eau et de l'acide nitrique par les extractants seuls ou en mélange ont été mesurés pour des concentrations d'acide nitrique comprises entre 0,01M et 5M (Figure 35).

Le HDEHP à la concentration de 0,3M dans le TPH n'extrait que très peu d'eau et d'acide tandis que le DMDOHEMA à 0,6M en extrait des quantités significatives et croissantes avec l'acidité de la phase aqueuse. Les propriétés extractantes du mélange de ces deux extractants (DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M) vis-à-vis de l'acide nitrique sont comparables à celle du diamide seul, tandis que les concentrations d'eau extraites par le mélange sont bien plus importantes que celles provenant de la somme de concentrations extraites par les deux extractants pris séparément : **un effet synergique est observé sur l'extraction d'eau par le mélange**. Celui-ci s'amenuise lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente, et s'annihile vers HNO₃ 4-5M.

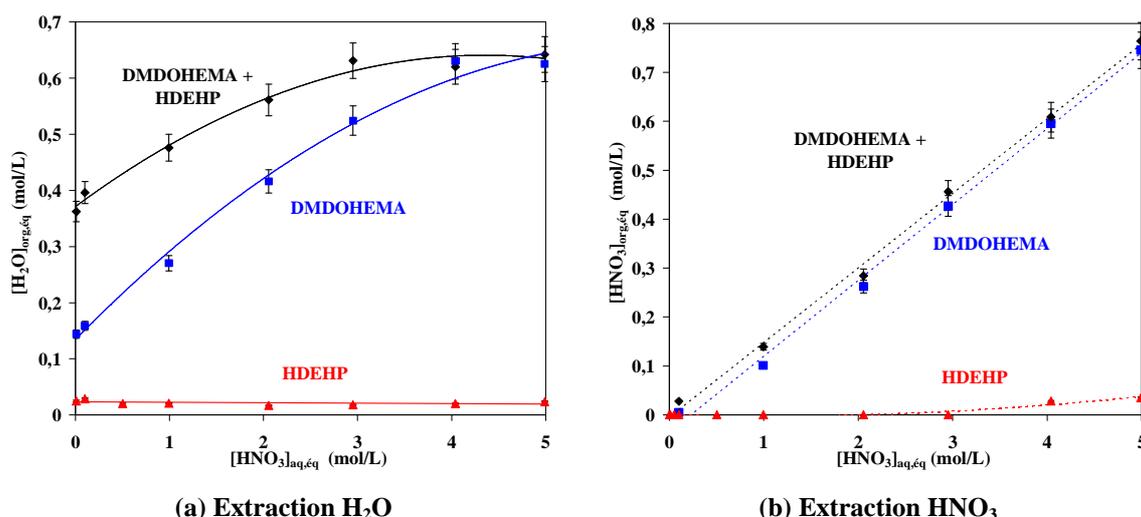


Figure 35 : Extraction d'eau (a) et d'acide nitrique (b) en phase organique par les extractants seuls ou leur mélange en fonction de l'acidité de la phase aqueuse. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M (■), HDEHP 0,3M (▲) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (◆) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : HNO₃ variable. Température : 20°C.

3.1.2. Influence de la concentration d'extractants

Afin de comprendre le rôle de chaque extractant, des phases organiques de concentration variable de DMDOHEMA, seul ou en présence de 0,3M de HDEHP, de même que des phases organiques de concentration variable de HDEHP, seul ou en présence de DMDOHEMA 0,6M ont été contactées à des phases aqueuses d'acide nitrique 0,05M (Figure 36a et Figure 36b) ou 1M avec LiNO₃ 2M (Figure 36c et Figure 36d).

Les concentrations d'acide extrait par le mélange correspondent à la somme des concentrations extraites par les deux extractants pris séparément (Figure 36c et Figure 36d) : **aucun effet synergique n'est observé sur l'extraction de l'acide nitrique.**

En ce qui concerne l'**extraction d'eau**, pour les deux acidités et toutes les concentrations d'extractants étudiées, **un effet synergique est observé pour le mélange** des deux extractants. L'amplitude de cet effet est représenté par la courbe $\Delta[\text{H}_2\text{O}]$ vs. $[\text{extractant}]_{\text{tot}}$ sur chaque graphique ($\Delta[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{extraite par le mélange}} - ([\text{H}_2\text{O}]_{\text{extraite par DMDOHEMA}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{extraite par HDEHP}})$).

Les Figure 36a et Figure 36c montrent l'impact de la présence de HDEHP 0,3M dans une solution de malonamide de concentration variable : HDEHP n'extrayant que très peu d'eau à une telle concentration, l'effet synergique est visible pour les deux acidités puisque le mélange extrait bien plus d'eau que le diamide. Les Figure 36b et Figure 36d appuient cette constatation, puisqu'à concentration de DMDOHEMA constante, l'extraction d'eau s'intensifie avec la concentration de HDEHP.

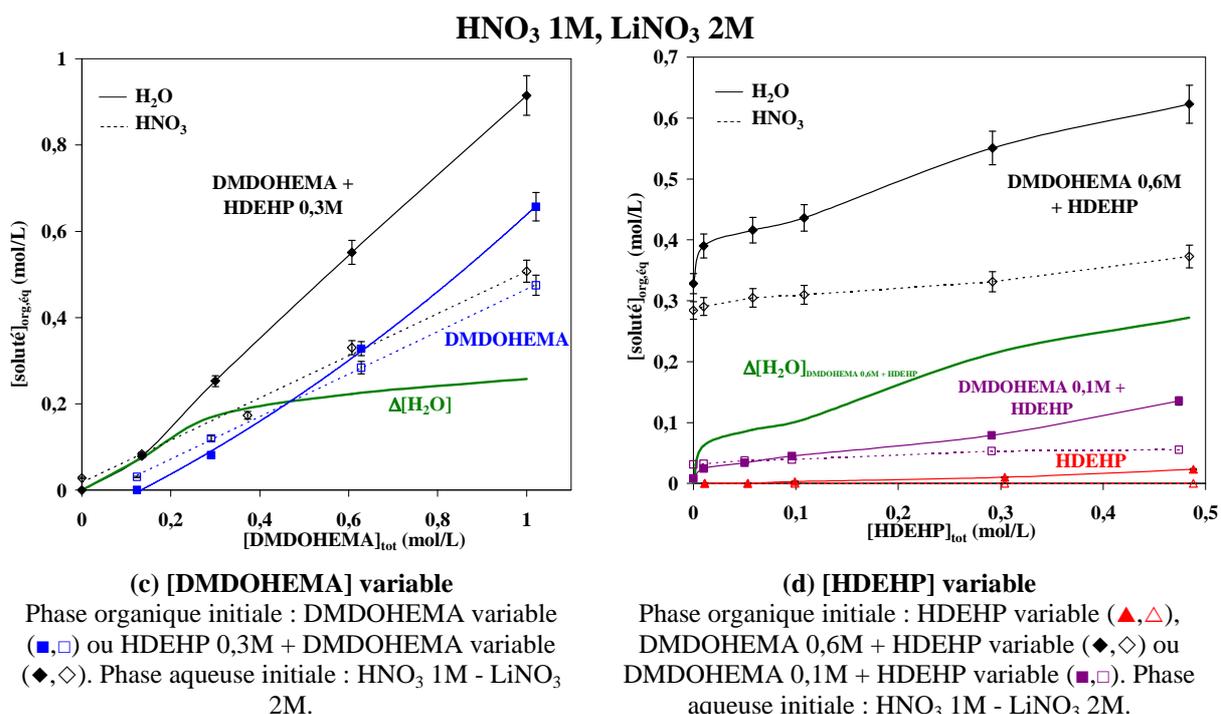
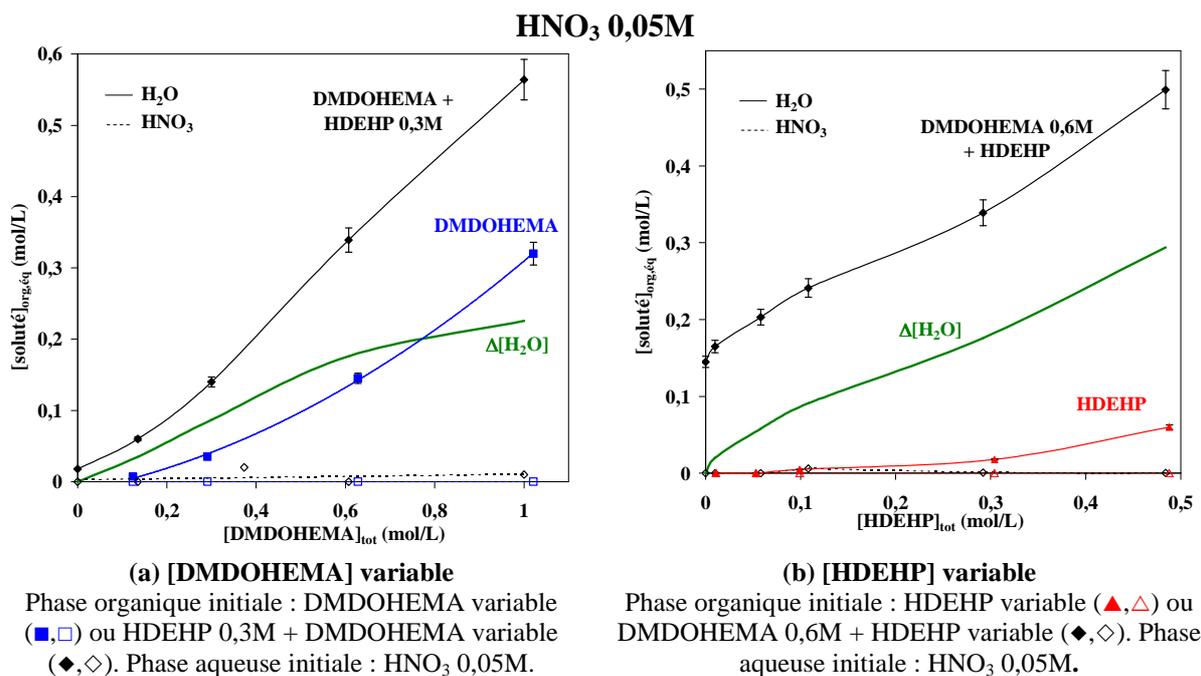


Figure 36 : Influence de la concentration d'extractant sur l'extraction d'eau (symboles pleins) et d'acide nitrique (symboles vides) en phase organique par les deux extractants ou leur mélange dans le TPH.

Synergie sur l'extraction d'eau : $\Delta[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{extraite par le mélange}} - ([\text{H}_2\text{O}]_{\text{extraite par DMDOHEMA}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{extraite par HDEHP}})$ (—). Température : 20°C.

Un effet synergique sur l'extraction d'eau, plus ou moins marqué, est observé quelles que soient les concentrations d'extractants dans le mélange. La composition du mélange pour laquelle cet effet est maximal est évaluée par la méthode de Job : il s'agit de mesurer les concentrations d'eau et d'acide après extraction par des phases organiques de DMDOHEMA et/ou HDEHP dont la concentration totale d'extractant reste constante (Figure 37).

Ce diagramme confirme qu'aucun effet synergique n'est observé pour l'extraction d'acide nitrique : la concentration varie linéairement avec la fraction molaire de diamide. Par contre, la courbe représentant la concentration d'eau en phase organique se situe au-dessus de la droite reliant les deux fractions molaires extrêmes : un **effet synergique** est observé et semble maximum pour une fraction molaire de diamide d'environ 0,75 (soit un rapport [DMDOHEMA]/[HDEHP] = 3).

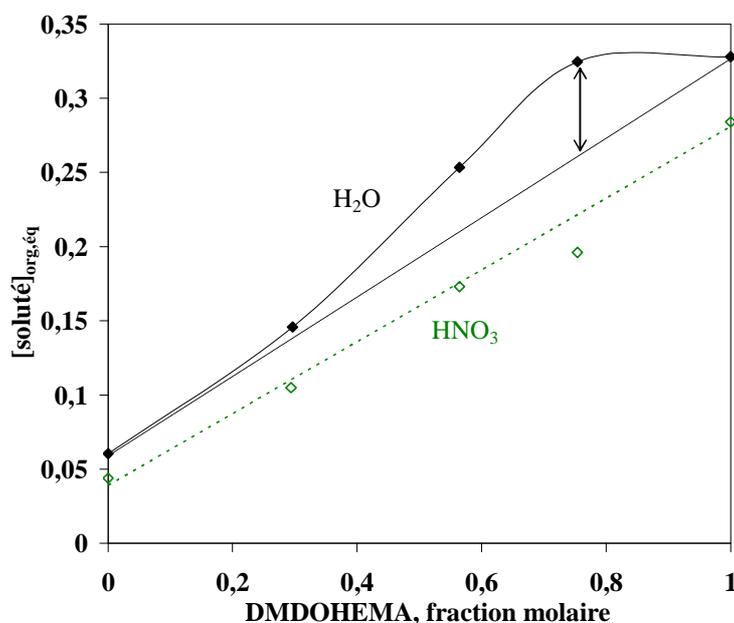


Figure 37 : Diagramme de Job de l'extraction d'eau (◆) et d'acide (◇). Phase organique initiale : [DMDOHEMA]_{ini}+ [HDEHP]_{ini} = 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : HNO₃ 1M - LiNO₃ 2M. Température : 20°C.

Pour vérifier si l'organisation supramoléculaire des diamides est à l'origine de cette synergie vis-à-vis de l'extraction d'eau, des mélanges DMDOHEMA-HDEHP de faible concentration de diamide (0,1M) ont été préparés (Figure 36d). A cette concentration, lorsqu'il est seul en solution, le DMDOHEMA est sous forme monomère. Tout comme précédemment, un effet synergique est observé sur l'extraction d'eau, et ce dès les plus faibles concentrations de HDEHP (0,01M). En faisant l'hypothèse que, comme dans le cas des malonamides en solution dans un alcane, l'extraction d'eau soit liée à l'organisation supramoléculaire de la solution [MER09a], les effets synergiques observés en présence du mélange d'extractants seraient dus à une **modification de l'organisation supramoléculaire** de la solution de diamide lorsque HDEHP est présent et ce, dès les plus faibles concentrations. Cette hypothèse est en accord avec les études de Gannaz [GAN07a] qui montrent la formation de micelles mixtes dans le système DMDOHEMA-HDHP.

3.2. Extraction d'Eu(III) et Am(III)

L'étude de l'influence de l'acidité de la phase aqueuse et de la concentration d'extractants lors de l'extraction d'Eu(III) et Am(III) par les extractants seuls et leur mélange est présentée dans cette partie.

Le principe de la méthode des pentes est exposé dans le chapitre précédent (2.3.2.1 Méthode des pentes). L'équilibre général suivant peut être considéré :



$$\text{avec } K'_{ex} = \frac{\overline{[M(NO_3)_w(D)_x(HL)_{y-z}(L)_z]} \cdot [H^+]^z}{[M^{3+}] \cdot [\bar{D}]^x \cdot [\overline{HL}]^y \cdot [NO_3^-]^w} \quad (3.2)$$

Et l'équation suivante permet de relier le coefficient de distribution aux concentrations des différentes espèces :

$$\log(D_M) = \log(K'_{ex}) + x \log([\bar{D}]) + y \log([\overline{HL}]) - z \log([H^+]) + w \log([NO_3^-]) \quad (3.3)$$

En faisant varier un seul paramètre et en gardant tous les autres constants, il est possible de déterminer w, x, y ou z et ainsi la stoechiométrie du complexe final.

3.2.1. Influence de l'acidité

Lorsque l'on s'intéresse à l'extraction d'Eu(III) et Am(III) à l'état de traces ($\sim 10^{-12}M$), on constate que le mélange DMDOHEMA-HDEHP présente un comportement singulier, différent de la somme des effets de chaque ligand : un **effet synergique** maximal est observé pour une acidité aqueuse nitrique de 1M pour Eu et 0,5M pour Am, tandis qu'un **effet antagoniste** est observé à faible acidité ($HNO_3 < 0,5M$ pour Eu et $HNO_3 < 0,1M$ pour Am) (Figure 38).

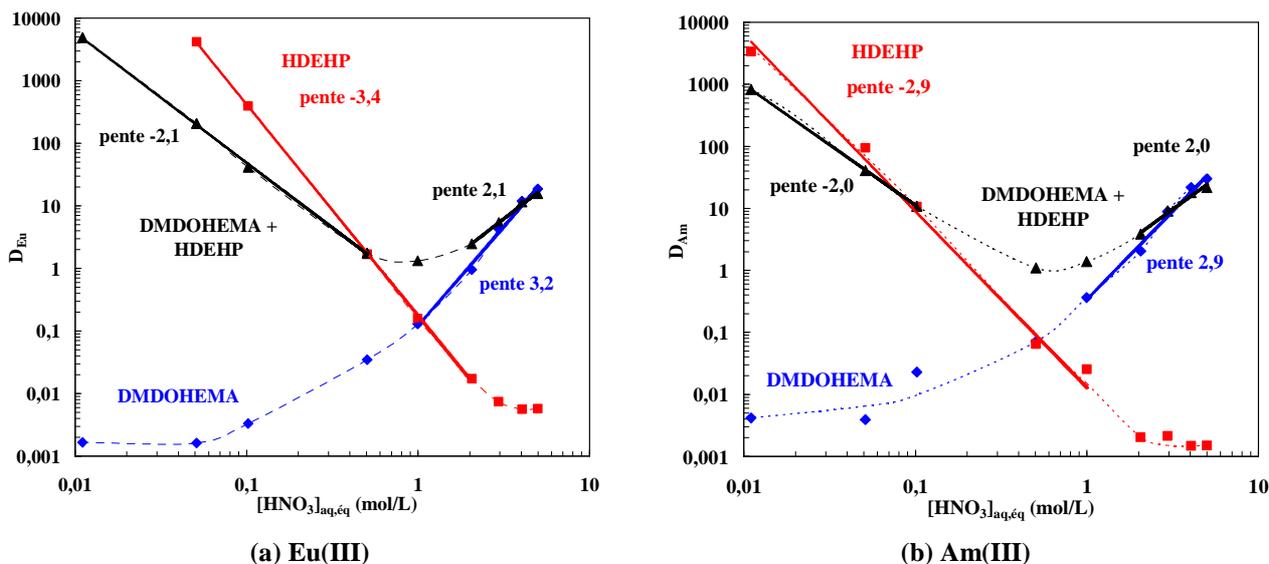


Figure 38 : Coefficients de distribution d'Eu (a) et Am (b) en fonction de l'acidité en phase aqueuse à l'équilibre. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M (◆), HDEHP 0,3M (■) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (▲) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(III) et Am(III) en traces dans HNO₃ variable. Température : 20°C.

La quantification de ces effets est visualisée sur les histogrammes Figure 39. Les barres rayées rouge et bleu sont les sommes mathématiques des coefficients de distribution des systèmes unitaires, les barres rouges et les barres bleues sont les coefficients de distribution de HDEHP et DMDOHEMA seuls respectivement. La comparaison de la somme des coefficients de distribution des systèmes unitaires avec les coefficients de distribution mesurés avec le mélange d'extractants permet de quantifier les effets synergiques ou antagonistes obtenus.

Comparés à d'autres systèmes extractants, ces effets synergiques et antagonistes restent modérés. Dans les conditions expérimentales où les effets sont maximaux, l'extraction est diminuée d'un facteur 20 pour Eu (HNO₃ 0,05M) et 4 pour Am (HNO₃ 0,01M) et augmentée d'un facteur 5 pour Eu (HNO₃ 1M) et 8 pour Am (HNO₃ 0,5M).

A faible acidité, la courbe $\log D_M$ vs. $\log [HNO_3]_{aq,eq}$ (Figure 38) de pente d'environ -3 pour HDEHP indique que 3 protons sont échangés lors de l'extraction de cations. La littérature donne également des pentes de -3 en fonction de l'acidité [KOS78] [LUN83] [MAS95]. Pour le mélange, la pente d'environ -2 indique l'échange de seulement 2 protons.

A forte acidité ($[HNO_3]_{aq,eq} \geq 3M$), les propriétés extractantes du mélange sont proches de celles des solutions de diamide.

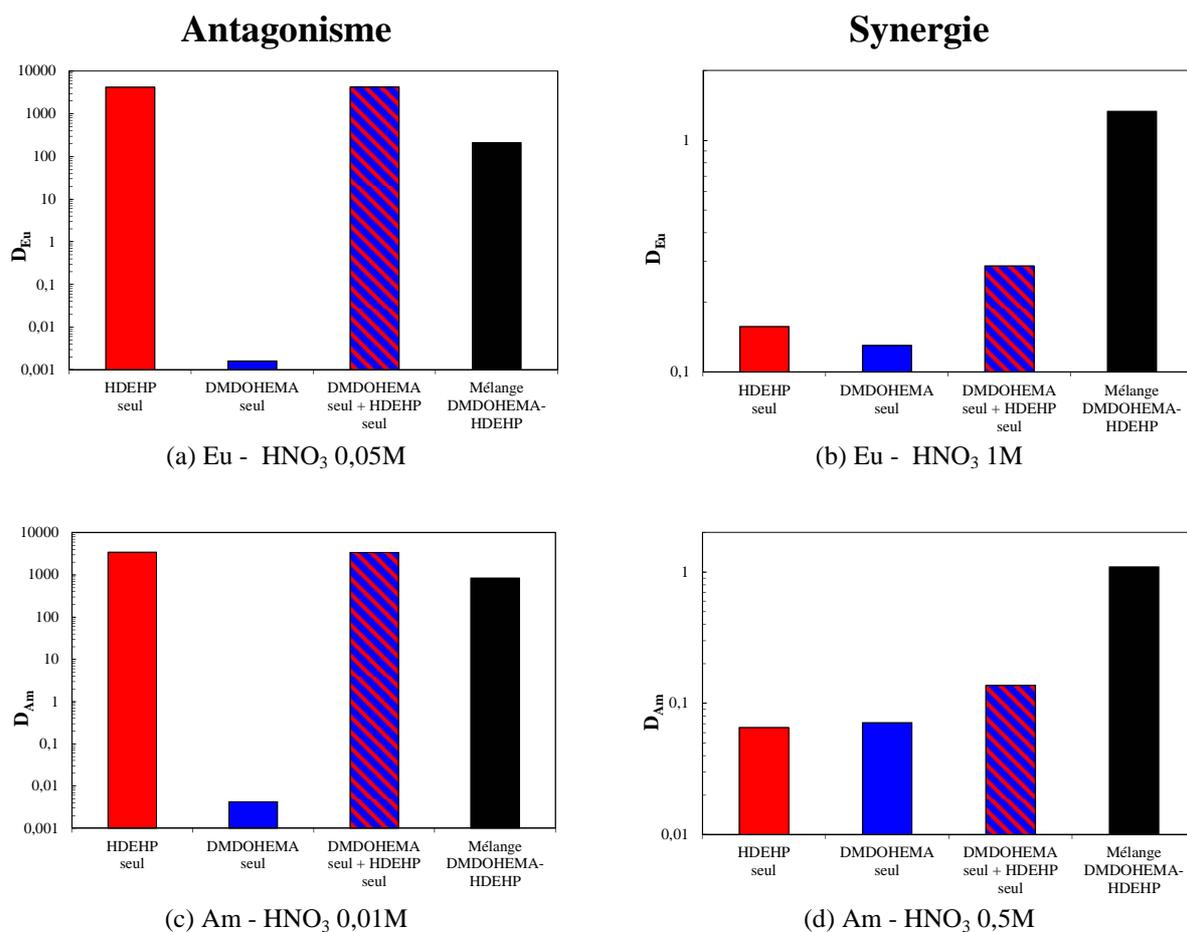


Figure 39 : Mise en évidence des effets synergique et antagoniste. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M (bleu), HDEHP 0,3M (rouge) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (noir) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(III) et Am(III) en traces dans HNO₃ Température : 20°C.

La Figure 40 illustre le comportement du mélange et la variation du facteur de séparation Eu/Am en fonction de l'acidité. Le passage de la prédominance d'un extractant à l'autre peut être observé. A faible acidité, le mélange est plus sélectif de l'euprium, tout comme HDEHP est plus sélectif des lanthanides ($FS_{Eu/Am} = 44$ à HNO₃ 0,05M). Puis, aux alentours de HNO₃ 1M, le facteur de séparation Eu/Am devient inférieur à 1 : la sélectivité s'inverse. La prédominance est alors au diamide en milieu acide puisque celui-ci est connu pour avoir plus d'affinité pour les actinides que pour les lanthanides ($0,15 < FS_{Eu/Am} < 0,60$).

Afin de comprendre l'origine de ces effets synergique et antagoniste, des études ont été menées dans les deux domaines d'acidité où ils sont observés : à faible acidité (HNO₃ 0,05M) pour étudier l'antagonisme et en milieu acide (HNO₃ 1M - LiNO₃ 2M) pour étudier la synergie.

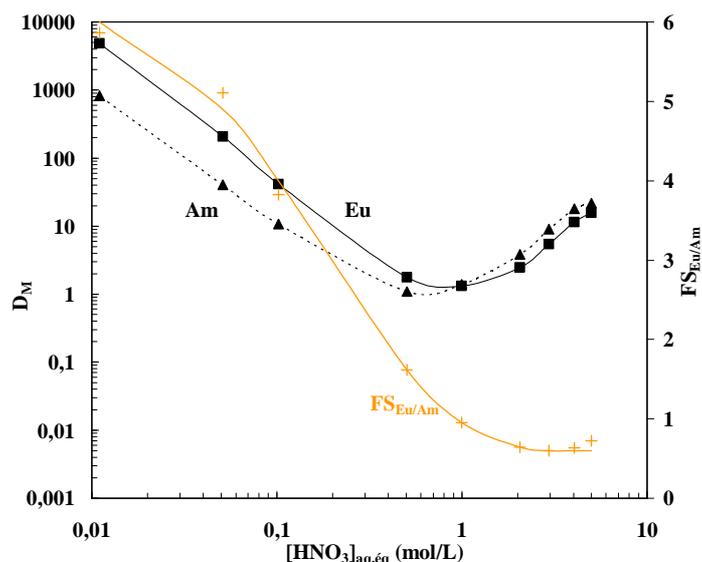


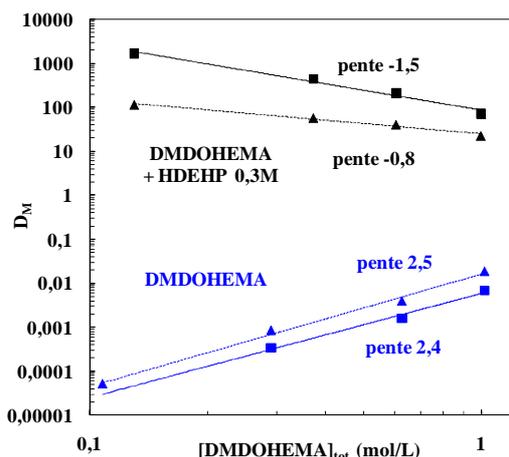
Figure 40 : Coefficients de distribution d'Eu (■) et Am (▲) extraits par le mélange DMDOHEMA-HDEHP et facteur de séparation Eu/Am associé (+) en fonction de l'acidité en phase aqueuse à l'équilibre. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Am(III) et Eu(III) en traces dans HNO₃ variable. Température : 20°C.

3.2.2. Influence de la concentration d'extractants

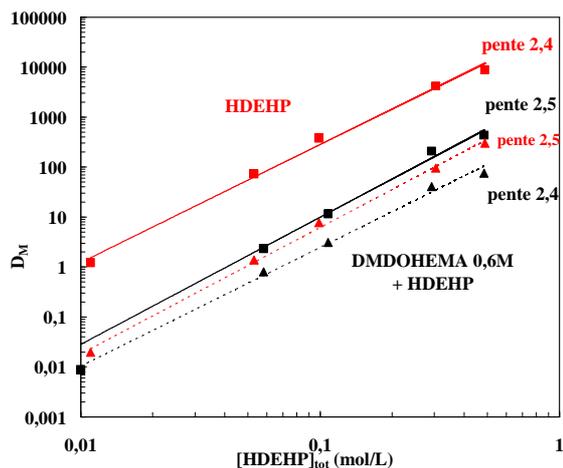
3.2.2.1. Milieu faiblement acide

Les coefficients de distribution d'Eu et Am ont été mesurés en faisant varier la concentration de DMDOHEMA dans la phase organique en présence de 0,3M de HDEHP, ou non (Figure 41a). Les pentes des droites $\log D_M$ vs. $\log [DMDOHEMA]_{tot}$ correspondant à la solution de diamide seul sont identiques pour Eu et Am (pentes de 2,4 et 2,5) : **le comportement semble similaire pour les complexes diamide-Eu et diamide-Am**. Ces résultats mettent également en évidence le fait que le malonamide présente une meilleure affinité pour Am(III) que pour Eu(III) ($FS_{Eu/Am} \approx 0,4$). Les pentes sont légèrement inférieures à celles obtenues par Meridiano [MER09a] en milieu LiNO₃ (pentes de 3,2 pour DMDOHEMA dans l'heptane). Cette différence peut provenir du diluant (heptane vs. TPH) ou de la présence de HNO₃ qui, même en faible concentration, pourrait changer l'agrégation de la solution de diamide et donc le comportement extractant.

En présence de HDEHP, les pentes sont négatives, ce qui signifie que les coefficients de distribution diminuent alors que la concentration de diamide augmente. Cette diminution pourrait être expliquée par l'existence d'un adduit formé entre les deux extractants qui n'extraierait pas les cations Eu et Am. Les pentes sont différentes entre les deux radioéléments, ils ont donc un **comportement différent**. La sélectivité Eu/Am est inversée et $FS_{Eu/Am}$ varie d'environ 14 à 3 lorsque $[DMDOHEMA]_{tot}$ augmente de 0,13 à 1M (cf. Annexe C.1, Tableau 19).



(a) [DMDOHEMA] variable



(b) [HDEHP] variable

Figure 41 : Influence de la concentration de DMDOHEMA (a) ou HDEHP (b) sur l'extraction d'Eu(III) (■) et d'Am(III) (▲) par les deux extractants ou leur mélange. Phase organique initiale : (a) DMDOHEMA variable (■,▲) ou HDEHP 0,3M + DMDOHEMA variable (■,▲), (b) HDEHP variable (■,▲) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP variable (■,▲) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(III) et Am(III) en traces dans HNO₃ 0,05M. Température : 20°C.

La Figure 41b représente D_M en fonction de la concentration de HDEHP dans la phase organique en présence, ou non, de DMDOHEMA 0,6M. Les pentes sont à nouveau identiques pour Eu et Am (pentés de 2,4-2,5), indiquant des **comportements probablement similaires pour les complexes HDEHP-Eu et HDEHP-Am**. Ceci est en accord avec la littérature (pentés de 2,5 dans l'heptane [LUN83], l'octane ou le dodécane [DUB67]) et cohérent avec les stoechiométries proposées ($M(L)_3(HL)_3$ et $M(L)_3(HL)_2$).

La présence de diamide dans les solutions de HDEHP conduit à une baisse des coefficients de distribution, sans affecter la valeur des pentés $\log D_M$ vs. $\log [HDEHP]_{tot}$. Une première interprétation pourrait être la formation d'un adduit non extractant responsable de la diminution des coefficients de distribution. Cependant, la diminution des propriétés extractantes est plus importante pour l'euporium que pour l'américium, l'interprétation est probablement plus complexe. La sélectivité Eu/Am reste inchangée, bien que le facteur de séparation $FS_{Eu/Am}$ diminue d'environ 30 à 60 pour HDEHP seul à environ 1 à 6 en présence de diamide (cf. Annexe C.1, Tableau 19).

En milieu faiblement acide, domaine dans lequel HDEHP est efficace, la présence de diamide dans une solution d'acide dialkylphosphorique entraîne une diminution de l'extraction, dépendante du soluté (Eu ou Am). La seule formation d'un adduit formé entre DMDOHEMA et HDEHP n'est pas suffisante pour expliquer les comportements observés.

3.2.2.2. Milieu acide

L'extraction d'Eu et Am en fonction des concentrations d'extractants est désormais étudiée pour une phase aqueuse acide (HNO₃ 1M - LiNO₃ 2M).

Les pentes des droites $\log D_{Eu}$ et $\log D_{Am}$ vs. $\log [DMDOHEMA]_{tot}$ pour le diamide seul sont similaires (Figure 42a). Ceci indique un **même comportement pour les complexes diamide-Eu et diamide-Am** (pentes de 2,3) et est cohérent avec les pentes de 2,2 observées par Gannaz [GAN07a] en milieu HNO_3 3M. La meilleure sélectivité du malonamide pour l'américium est toujours observable ($FS_{Eu/Am} = 0,5$).

Lorsque l'on ajoute 0,3M d'acide dialkylphosphorique, les pentes de ces deux droites diminuent et diffèrent entre Eu (pente de 1,6) et Am (pente de 2,1). Cela semble indiquer un **changement dans l'environnement du cation** et une **différence de comportement entre les espèces avec Eu ou avec Am** en présence du mélange DMDOHEMA-HDEHP. La sélectivité Eu/Am s'en retrouve inversée quand les extractants sont à égales concentrations. Lorsque HDEHP est en excès, celui-ci impose sa sélectivité au mélange ($FS_{Eu/Am} > 1$) puis le rôle du diamide devient prépondérant lorsque celui-ci est en excès ($FS_{Eu/Am} < 1$).

De même, les droites $\log D_{Eu}$ et $\log D_{Am}$ vs. $\log [HDEHP]_{tot}$ pour l'acide organophosphoré seul sont similaires (Figure 42b), indiquant probablement la **même stœchiométrie** (pentes de 2,3) et la sélectivité de cet extractant pour l'euporium est conservée à cette acidité.

En présence de diamide, les pentes sont très faibles (pentes de 0,8 et 0,5 pour DMDOHEMA 0,1M et pentes de 0,1 et 0,2 pour DMDOHEMA 0,6M). A nouveau, les droites viennent à se croiser lorsque le mélange est quasiment équimolaire, témoignant de **l'inversion de la sélectivité** et donc du changement du comportement du mélange pour $[DMDOHEMA]_{tot}/[HDEHP]_{tot} = 1$. Pour les plus fortes concentrations de diamide (0,6M), l'extraction serait quasiment **indépendante de la concentration de HDEHP**.

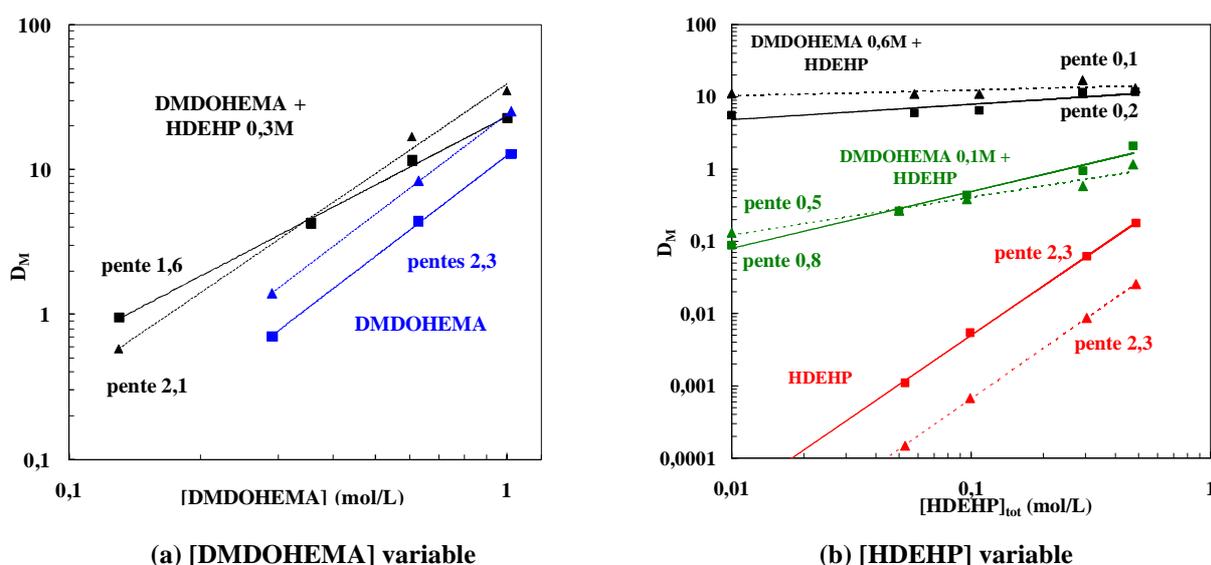


Figure 42 : Influence de la concentration de DMDOHEMA (a) ou HDEHP (b) sur l'extraction d'Eu(III) (■) et d'Am(III) (▲) par les deux extractants ou leur mélange. Phase organique initiale : (a) DMDOHEMA variable (■,▲) ou HDEHP 0,3M + DMDOHEMA variable (■,▲), (b) HDEHP variable (■,▲), DMDOHEMA 0,6M + HDEHP variable (■,▲) ou DMDOHEMA 0,1M + HDEHP variable (■,▲) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(III) et Am(III) en traces dans HNO_3 1M- $LiNO_3$ 2M. Température : 20°C.

En milieu acide, l'ajout du deuxième extractant à la solution organique conduit à une synergie. Afin de rechercher la composition en phase organique avec l'effet synergique maximal, un diagramme de Job a été établi (Figure 43). Il représente les coefficients de distribution d'Eu(III) et Am(III) en fonction de la fraction molaire des deux extractants dans le mélange, la concentration totale d'extractants étant constante (fixée à 0,6M). Les résultats indiquent un **effet synergique maximal** pour un rapport $[DMDOHEMA]_{tot}/[HDEHP]_{tot} = 1$ avec une inversion de la sélectivité Eu/Am pour ce même rapport, ce qui est cohérent avec le fait que le diamide est plus sélectif des actinides alors que l'acide dialkylphosphorique est plus sélectif des lanthanides.

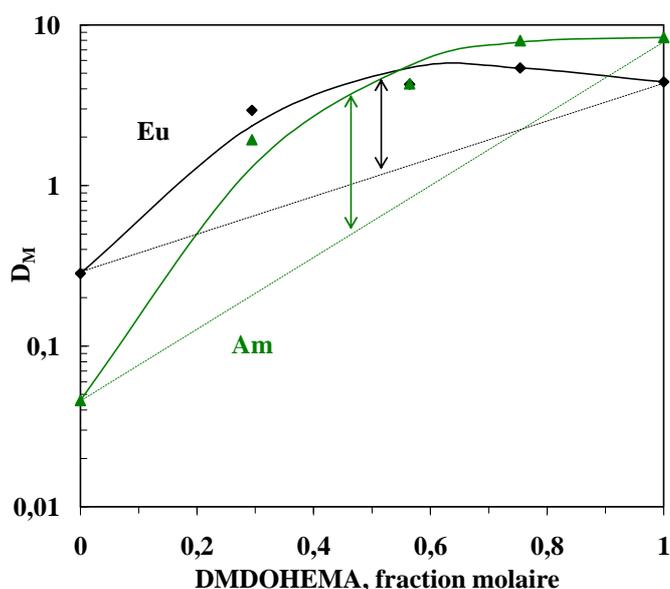


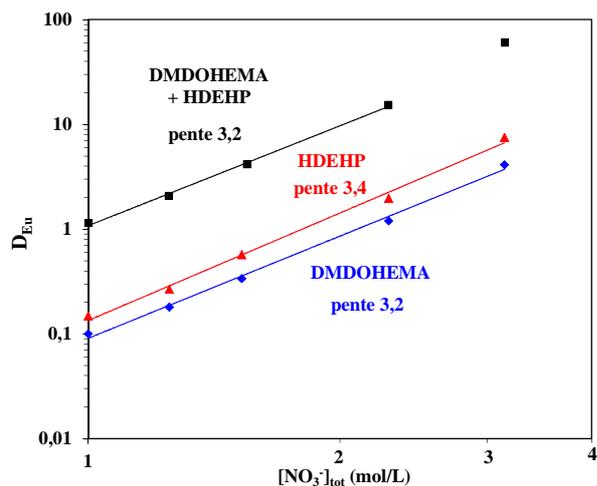
Figure 43 : Diagramme de Job en milieu acide. Phase organique initiale : $[DMDOHEMA]_{tot} + [HDEHP]_{tot} = 0,6M$ dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(III) et Am(III) en traces, HNO_3 1M - $LiNO_3$ 2M. Température : $20^\circ C$.

3.2.2.3. Influence des nitrates

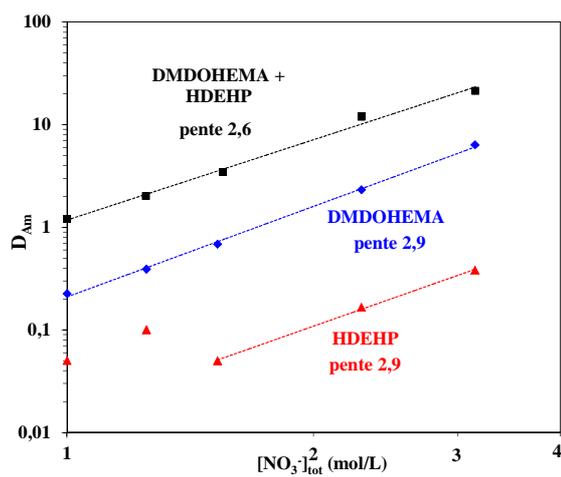
Pour évaluer la coextraction des nitrates avec le cation métallique, l'influence de la concentration de nitrates en phase aqueuse sur l'extraction d'Eu(III) et Am(III) par les deux extractants seuls ou en mélange a été étudiée à activité d'acide nitrique constante. Les activités d'acide nitrique retenues ($a(HNO_3) = 0,0017$ ou $0,55$) correspondent aux activités des phases aqueuses de HNO_3 0,05M et 1M respectivement.

En ce qui concerne le mélange extractant DMDOHEMA-HDEHP, l'extraction des cations métalliques est **favorisée par la présence de nitrates** en phase aqueuse pour les deux gammes d'activité nitrique étudiées.

Pour une faible acidité (Figure 44a), les pentes $\log D_M$ vs. $\log [NO_3^-]_{tot}$ sont non entières et inférieures à 1. Ceci signifie qu'il y a probablement présence de plusieurs espèces, avec et sans nitrates. Les pentes sont différentes pour Am (pente $\sim 0,3$) et Eu (pente $\sim 0,7$), montrant une différence de comportement entre les deux cations.



(a) Eu(III)



(b) Am(III)

Figure 45 : Coefficients de distribution d'Eu(III) et Am(III) en fonction de la concentration de nitrate totale à $a(\text{HNO}_3) = 0,55$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M (◆), HDEHP 0,3M (▲) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (■) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(III) (a) et Am(III) (b) en traces dans HNO_3 et LiNO_3 variables. Température : 20°C.

3.3. Bilan

Les études ont montré que l'extraction d'acide nitrique par le mélange extractant est proportionnelle à la concentration de diamide.

Un effet synergique vis-à-vis de l'extraction d'eau est observé avec le mélange extractant. Ce comportement pourrait provenir de la présence d'agrégats mixtes en solution, comme l'a précédemment observé Gannaz [ANT08] avec le mélange DMDOHEMA-HDHP. Ceux-ci permettent d'extraire des concentrations d'eau plus importantes.

L'extraction des solutés métalliques Eu(III) et Am(III) par le mélange extractant est relativement complexe à interpréter. Pour rendre compte des variations des propriétés extractantes en fonction des conditions expérimentales (synergie vs. antagonisme), plusieurs équilibres chimiques sont probablement en compétition. Par exemple, il apparaît que HDEHP change de comportement en fonction de l'acidité et de la concentration de nitrate en phase aqueuse : il se comporte soit comme un échangeur cationique, soit comme un extractant solvantant suivant les domaines d'acidité. Par conséquent, la méthode des pentes n'a pu être appliquée pour déterminer la stoechiométrie du ou des complexes formés en présence du mélange extractant. Néanmoins, nous avons pu obtenir un certain nombre d'informations.

Sélectivité

Le changement de composition du mélange ou de l'acidité de la phase aqueuse peut conduire à une inversion de la sélectivité Eu/Am.

Synergie

Les effets synergiques sont observés pour une acidité d'environ 1M et sont maximaux lorsque le rapport [DMDOHEMA]/[HDEHP] est de 1. Des complexes mixtes M-DMDOHEMA-HDEHP sont probablement à l'origine de cet effet.

Les pentes $\log D_M$ vs. $\log [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}}$ à $a(\text{HNO}_3)$ constante semble montrer la participation des nitrates dans les complexes dès la plus faible acidité. Des espèces dans lesquelles les nitrates pourraient être coextraits ont déjà été observés dans le cas de l'extraction d'Eu ou Am à partir d'un milieu nitrique par le mélange HTTA-TBPO (thenoyltrifluoroacetone-tri-*n*-butylphosphineoxide) : $\text{M}(\text{TTA})_2(\text{NO}_3)(\text{TBPO})_2$ [IRV61c].

Antagonisme

La diminution de D_M après ajout de diamide à une solution de HDEHP provient probablement de la formation d'un adduit de type $(\text{DMDOHEMA})_x(\text{HDEHP})_y$. En effet, des adduits HDEHP-agent solvantant neutre ont déjà été observés en présence de TOPO, TBP ou CMPO. Par ailleurs, dans le cas du mélange DMDOHEMA-HDHP, Gannaz [ANT08] suggère la formation d'agrégats mixtes dont la composition varie avec les conditions expérimentales.

4. Caractérisation de la phase organique

L'objectif premier de l'étude de la phase organique est de caractériser la phase organique avant extraction de cations métalliques afin d'identifier et de quantifier les interactions moléculaires entre les extractants. Mais avant cela, la caractérisation des extractants seuls en phase organique est nécessaire.

4.1. Agrégation de HDEHP

La littérature abonde en données concernant la dimérisation de HDEHP dans les alcanes. Cependant, ces études reposent essentiellement sur des méthodes d'analyse indirectes (suivi potentiométrique, titrage ou mesure de coefficients de distribution). Peu d'études prennent en compte l'existence de trimères et/ou tétramères [BUC02] [GAN07a].

Il s'avère donc souhaitable de mieux caractériser le système par une méthode directe. Dans cet esprit, la spéciation des espèces présentes dans la solution organique de HDEHP a été étudiée ici par RMN avant d'envisager leur structure.

4.1.1. Spéciation

Les spectres RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P ont été enregistrés pour une dizaine de solutions de HDEHP de concentrations comprises entre 10^{-3}M et 2M , diluées dans le dodécane deutéré et préalablement contactées à l'eau ou non.

Pour les solutions non contactées, le déplacement chimique du proton acide de HDEHP varie de 8 ppm sur la gamme de concentration étudiée et diminue avec la concentration de HDEHP (Figure 46a). Plus un acide est fort, plus le déplacement chimique de son proton se déplace vers les champs faibles (déplacements chimiques élevés). Or, en solution dans un alcane et en absence d'eau, HDEHP n'est pas dissocié. La variation du déplacement chimique du proton de HDEHP pourrait être due à l'effet d'une agrégation [FAU85] [PAT86].

Le déplacement chimique du phosphore varie d'environ 2,5 ppm sur la gamme de concentration analysée : le signal se déplace vers les champs forts lorsque la concentration augmente (Figure 46b).

Les déplacements chimiques des ^{13}C de l'extractant ont également été suivis mais leur variation, de l'ordre de 0,03 ppm, s'avère être trop faible pour être significative de l'agrégation. Ceux-ci n'ont pas été pris en compte dans l'étude.

Les déplacements chimiques du proton et du phosphore ont donc été choisis pour l'étude de l'agrégation de HDEHP dans le dodécane deutéré.

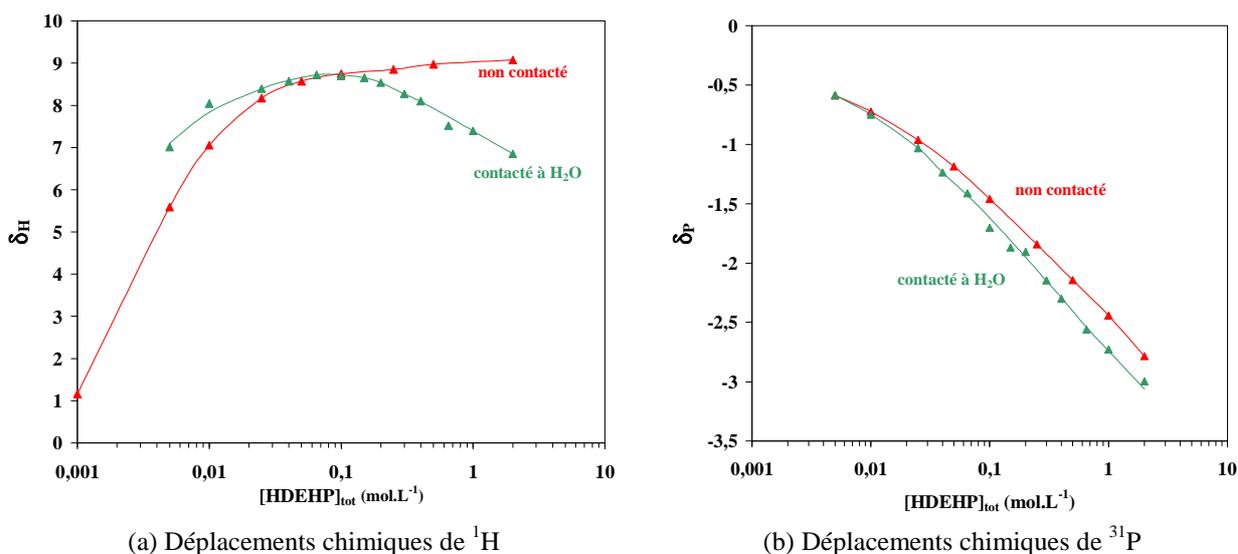


Figure 46 : Déplacements chimiques de ^1H et ^{31}P de la molécule de HDEHP en fonction de sa concentration en solution organique. Phase organique : HDEHP de 0,001 à 2M dans le dodécane deutéré non contacté (\blacktriangle) ou contacté à l'eau (\blacktriangle). Référence externe de TMP. Température : 25°C.

Après contact à l'eau, le déplacement du proton ne varie plus que d'environ 3 ppm mais la courbe δ_{H} vs. $[\text{HDEHP}]_{\text{tot}}$ prend une allure de « courbe en cloche », les déplacements chimiques étant plus faibles pour les concentrations extrêmes. On constate également un dédoublement progressif du pic du proton acide de HDEHP. Certains spectres sont enregistrés à la température de 1°C afin de ralentir les échanges (Figure 47). Ils confirment la présence de deux pics de proton. Ceci peut s'expliquer par le fait que le déplacement chimique du proton regroupe la contribution du proton de l'eau et de celui de HDEHP, ces deux protons étant en échange rapide dans la solution. La constante d'agrégation ne sera pas déterminée dans ce cas.

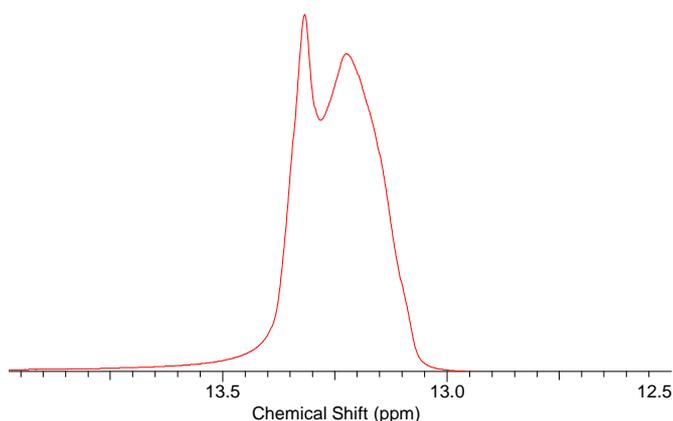


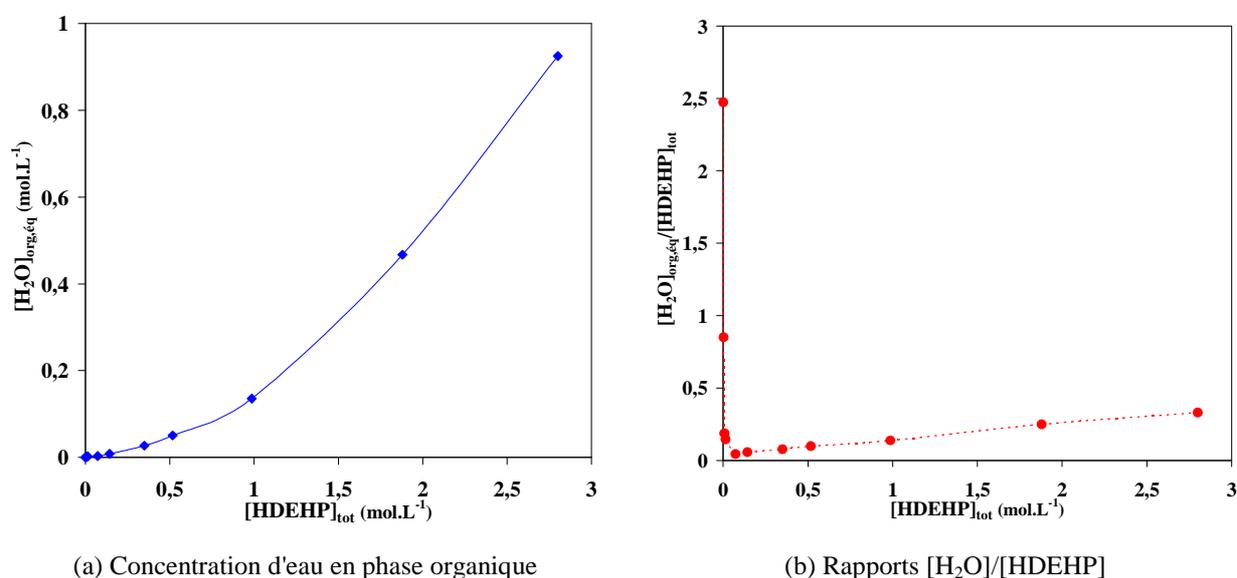
Figure 47 : Spectre ^1H de HDEHP à basse température. Phase organique : HDEHP 0,5M dans le dodécane deutéré contacté à l'eau. Référence externe de TMP. Température : 1°C.

Des données de concentration d'eau extraite par HDEHP, acquises précédemment au laboratoire dans les mêmes conditions, ont été reportées (Figure 48a) [LEC03]. Pour les plus fortes concentrations, la quantité d'eau extraite en phase organique n'est pas négligeable. La

concentration d'eau augmente progressivement en fonction de la concentration d'extractant, jusqu'à une valeur de 0,9M pour $[HDEHP]_{tot} = 2,8M$ dans le dodécane deutéré.

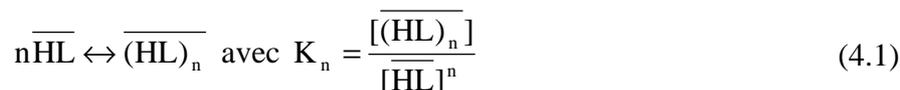
Pour les concentrations de HDEHP les plus élevées, la diminution du déplacement chimique du proton peut s'expliquer par le fait que HDEHP extrait de l'eau : le déplacement chimique du proton se rapproche de celui de l'eau, généralement autour de 5 ppm en solution [GUN96]. Pour les plus faibles concentrations de HDEHP, bien que les concentrations d'eau soient faibles, leurs proportions sont relativement élevées : elles représentent jusqu'à 2 fois la concentration d'extractant ($[H_2O]_{org,éq}/[HDEHP]_{tot} = 2,5$ pour $[HDEHP]_{tot} = 10^{-4}M$, Figure 48b). Il pourrait alors y avoir une interaction entre l'eau et l'acide dialkylphosphorique qui viendrait modifier le déplacement chimique du proton.

Le déplacement chimique du ^{31}P diminue légèrement lorsque les solutions organiques sont contactées à l'eau. L'eau pourrait avoir un impact sur l'agrégation ou être en interaction avec HDEHP.



(a) Concentration d'eau en phase organique (b) Rapports $[H_2O]/[HDEHP]$
Figure 48 : Dosage d'eau dans les phases organiques de HDEHP après contact à l'eau. $[H_2O]_{org,éq}$ (◆), $[H_2O]_{org,éq}/[HDEHP]_{tot}$ (●). Phase organique initiale : HDEHP de 0,0001 à 2,8M dans le dodécane. Phase aqueuse initiale : H₂O [LEC03].

Le logiciel HypNMR est utilisé pour déterminer la taille des agrégats et la constante associée à l'équilibre suivant :



La littérature mentionnant principalement la présence de dimères de HDEHP en solution dans un alcane, un seul équilibre de dimérisation de HDEHP est tout d'abord considéré ($n = 2$). Aucune constante ne peut être optimisée par le logiciel HypNMR, faute de convergence.

Dans un second temps, on simule les déplacements chimiques en fixant des valeurs de constante de dimérisation trouvées dans la littérature pour HDEHP dans le dodécane :

$3,54 \leq \log K_2 \leq 5,29$. Il apparaît que les déplacements chimiques calculés pour le ^1H et le ^{31}P ne correspondent pas aux déplacements chimiques expérimentaux obtenus, ni pour le phosphore, ni pour le proton (Figure 49) : HDEHP ne formerait pas que des dimères en phase organique.

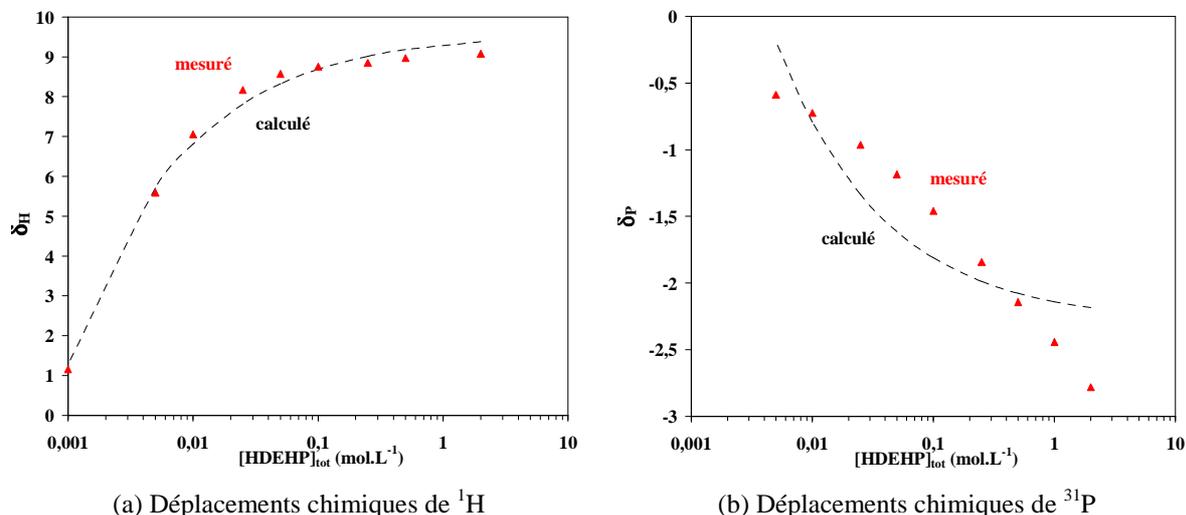


Figure 49 : Déplacements chimiques mesurés (\blacktriangle) et calculés (---) de ^1H et ^{31}P de la molécule de HDEHP en fonction de sa concentration en solution organique. Calculs avec $\log K_2 = 4,33$ [TAO03]. Phase organique : HDEHP de 0,001 à 2M dans le dodécane deutéré. Référence externe de TMP. Température : 25°C.

Buch [BUC02] considère l'existence de dimères et trimères pour interpréter des données de VPO pour HDEHP dans le pentane, et donne les valeurs de $\log K_2 = 2,06$ et $\log K_3 = 3,52$. Un équilibre de trimérisation est alors ajouté ($n=3$) et les constantes $\log K_2 = 3,01$ et $\log K_3 = 5,22$ sont optimisées par le logiciel HypNMR (Figure 50). Les déplacements chimiques calculés correspondent mieux aux valeurs expérimentales que précédemment. Le diagramme de spéciation de HDEHP est tracé Figure 51.

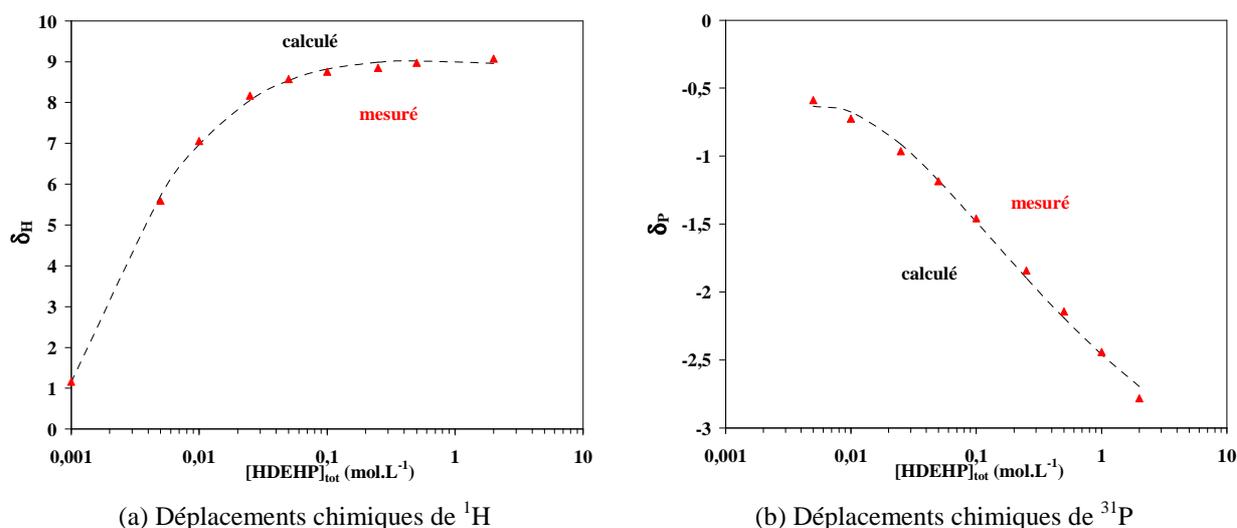


Figure 50 : Déplacements chimiques mesurés (\blacktriangle) et calculés (---) de ^1H et ^{31}P de la molécule de HDEHP en fonction de sa concentration en solution organique. Calculs avec $\log K_2 = 3,01$ et $\log K_3 = 5,22$. Phase organique : HDEHP de 0,001 à 2M dans le dodécane deutéré. Référence externe de TMP. Température : 25°C.

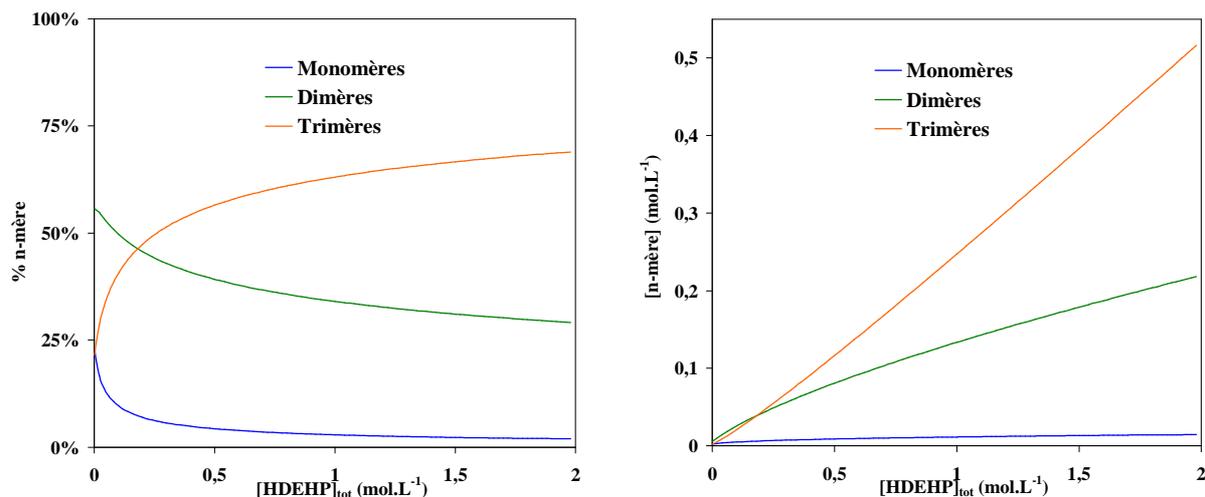


Figure 51 : Diagramme de spéciation des agrégats de HDEHP.

Pour confirmer ces résultats, les données expérimentales de Gannaz obtenues par VPO concernant HDEHP ont été réexploitées [GAN07a]. En effet, Gannaz ne présente dans sa thèse que le nombre d'agrégation moyen et n'avait pas déterminé les constantes d'équilibre correspondant à l'agrégation de HDEHP. Les solutions de HDEHP dans le pentane avaient été étudiées sur une gamme de concentration de 10^{-3} à 0,9M à une température de 24°C. Le nombre d'agrégation moyen apparent augmente avec la concentration d'extractant et varie de 1,2 à 2,5 (Figure 52). Ceci montre bien que HDEHP ne se trouve pas seulement sous la forme de dimère.

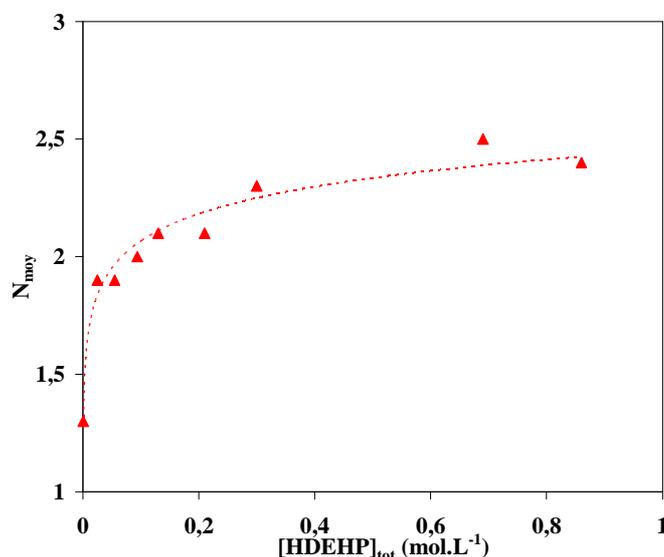


Figure 52 : Nombre d'agrégation moyen apparent de HDEHP. Phase organique : HDEHP de $9 \cdot 10^{-4}$ à 0,86M dans le *n*-pentane. Température : 24°C. D'après [GAN07a].

Les constantes de formation des espèces envisagées ont été calculées en faisant différentes hypothèses : présence de dimères et trimères ou présence de dimère et tétramères. Le cas où monomères, dimères et trimères coexistent en solution est retenu, avec les constantes $\log K_2 = 2,73$ et $\log K_3 = 4,43$.

Ces études montrent que la présence seule de dimères de HDEHP n'est pas suffisante pour expliquer l'évolution des déplacements chimiques en RMN. La prise en compte d'autres espèces, comme les trimères, s'avère nécessaire. Néanmoins, les objets formés (dimères, trimères) étant petits et leur apparition progressive, il est difficile de déterminer précisément les valeurs des constantes de formation des espèces. Les valeurs légèrement plus faibles obtenues par VPO peuvent provenir également du diluant (pentane au lieu du dodécane).

4.1.2. Structure des espèces

Afin d'identifier les bandes de vibration caractéristiques des liaisons de la molécule de HDEHP, une étude de spectroscopie infrarouge a été réalisée.

Les spectres IRTF d'une phase organique de HDEHP 0,3M contactée à l'eau ou non présentent la même allure : les bandes de vibrations des groupements POOH et P-O-C sont visibles à 1230 et 1030 cm^{-1} , ainsi que les bandes de vibration des chaînes alkyles, $\nu_{\text{C-H}}$ et ν_{CH_3} , à 1460 et 1375 cm^{-1} (Figure 53a). Ceci montre une très faible interaction entre HDEHP et l'eau et est en accord avec le fait que HDEHP n'extrait pas ou très peu d'eau.

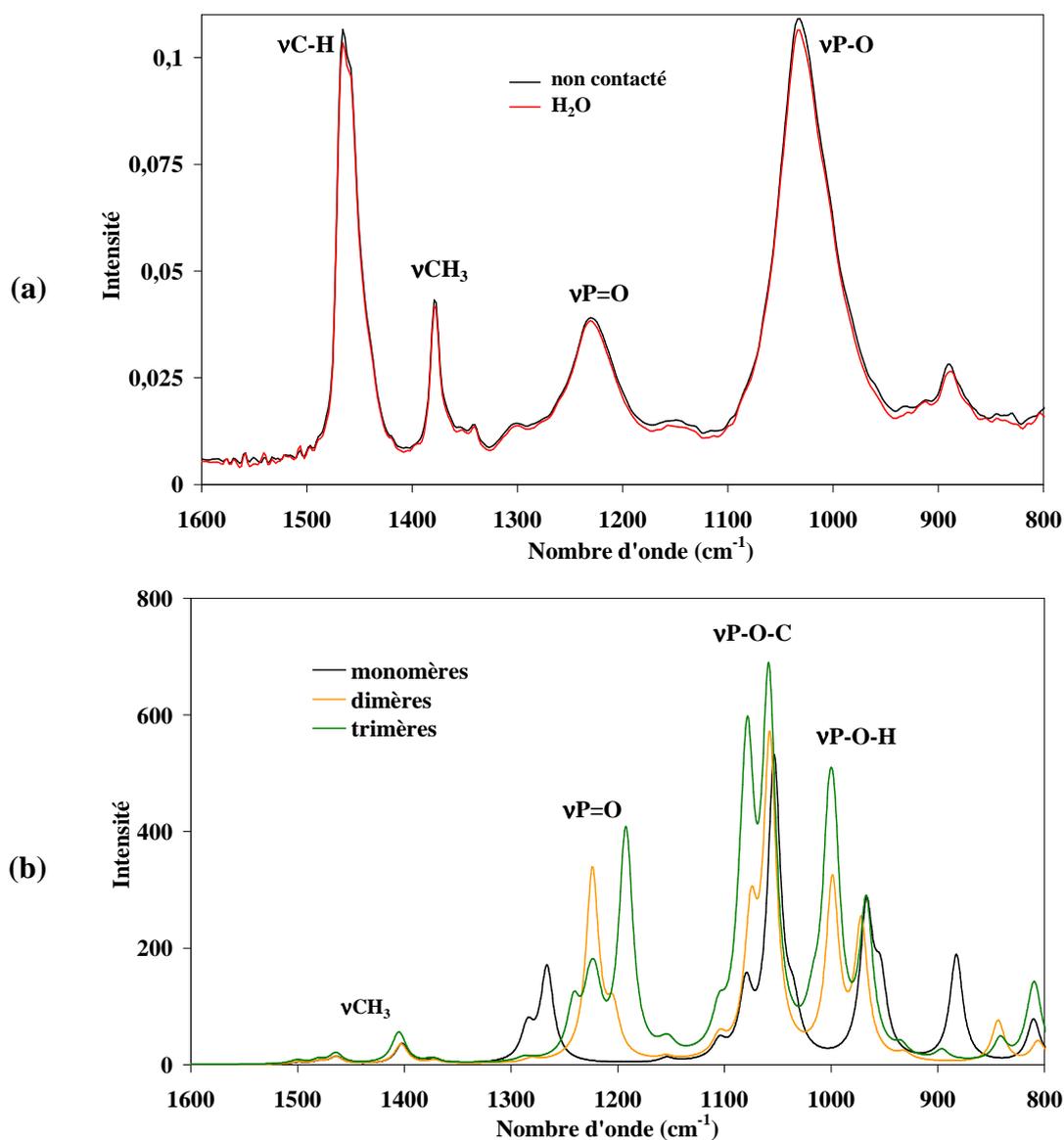
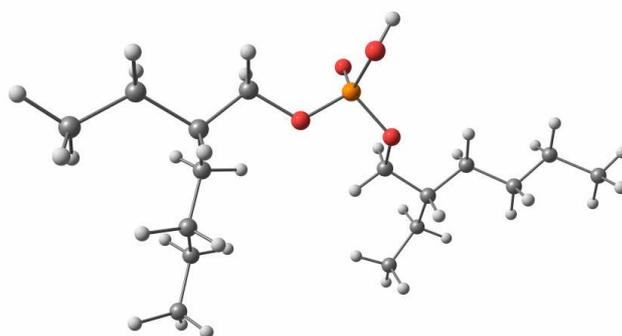
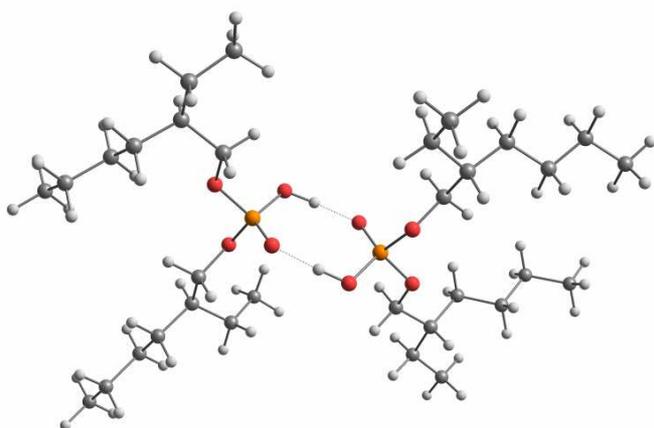


Figure 53 : Spectres IR (a) expérimentaux et (b) calculés de HDEHP. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH (—). Phase aqueuse initiale : H₂O (—). Température : 20°C.

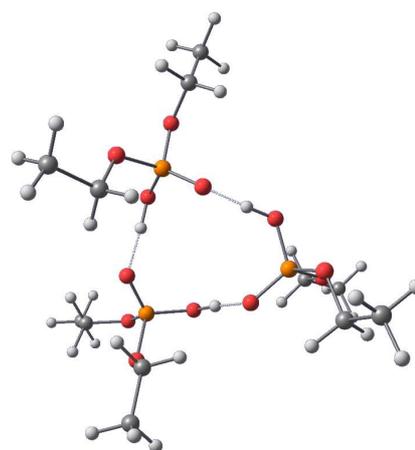
Afin d'étudier la structure de HDEHP en solution organique, des calculs de chimie théorique ont été réalisés en considérant l'extractant sous sa forme monomère ou sous une forme agrégée (dimère ou trimère). La géométrie de ces agrégats a été optimisée (Figure 54b et c), ils sont stables, ce qui leur possible existence en solution.



(a) monomère de HDEHP



(b) dimère de HDEHP



(c) trimère de HDEHP

Figure 54 : Structures optimisées par DFT de HDEHP ou HDEP sous sa forme (a) monomère HL, (b) dimère (HL)₂ ou (c) trimère (HL)₃.

Les spectres théoriques de ces espèces ont été calculés à partir de la DFT et comparés aux spectres expérimentaux (Figure 53b). La comparaison des spectres montre que le décalage de la bande de vibration $\nu_{P=O}$ expérimentale par rapport à celle du monomère est cohérent avec une implication du groupement P=O dans une liaison hydrogène. La forme monomère de l'extractant n'est pas compatible avec les spectres expérimentaux, HDEHP serait donc bien sous forme agrégée. Cependant, les bandes de vibration caractéristiques $\nu_{P=O}$ et ν_{P-O} étant relativement larges sur les spectres expérimentaux, les spectres IR théoriques ne permettent pas de privilégier une forme agrégée plutôt qu'une autre.

Les études par infrarouge sont en accord avec la présence de HDEHP sous forme de dimère ou trimère en solution mais ne permettent pas de trancher.

4.2. Caractérisation des solutions de diamide

Les nombreuses recherches réalisées sur le DMDOHEMA ont montré que celui-ci a tendance à s'associer sous forme de petits agrégats en solution dans un alcane mais que sa caractérisation reste complexe. Guilbaud [GUI12] a optimisé par dynamique moléculaire un agrégat composé de quatre molécules extractantes et une molécule d'eau. La simulation montre qu'en absence de cation le malonamide n'est pas structuré au sein de cet agrégat (1.3.1 Organisation supramoléculaire). Afin de compléter ces études, la phase organique de DMDOHEMA dans le TPH a été caractérisée par IRTF et la structure des espèces a été calculée par chimie théorique.

Les solutions de DMDOHEMA dans le TPH ont été caractérisées par spectroscopie IR. Des phases organiques de diamide ont été analysées après contact avec de l'eau ou des solutions d'acide nitrique 1M et 3M (Figure 55a). Les spectres IR des phases organiques contactées à l'acide nitrique laissent apparaître des bandes d'absorption liées à la présence de nitrates en phase organique (1288 et 940 cm^{-1}). De plus, le pic du groupement carbonyle à 1650 cm^{-1} s'élargit en se décalant progressivement vers les basses fréquences, témoignant de son implication dans une liaison, probablement avec l'eau et l'acide nitrique par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène [NIG94] [BOS06].

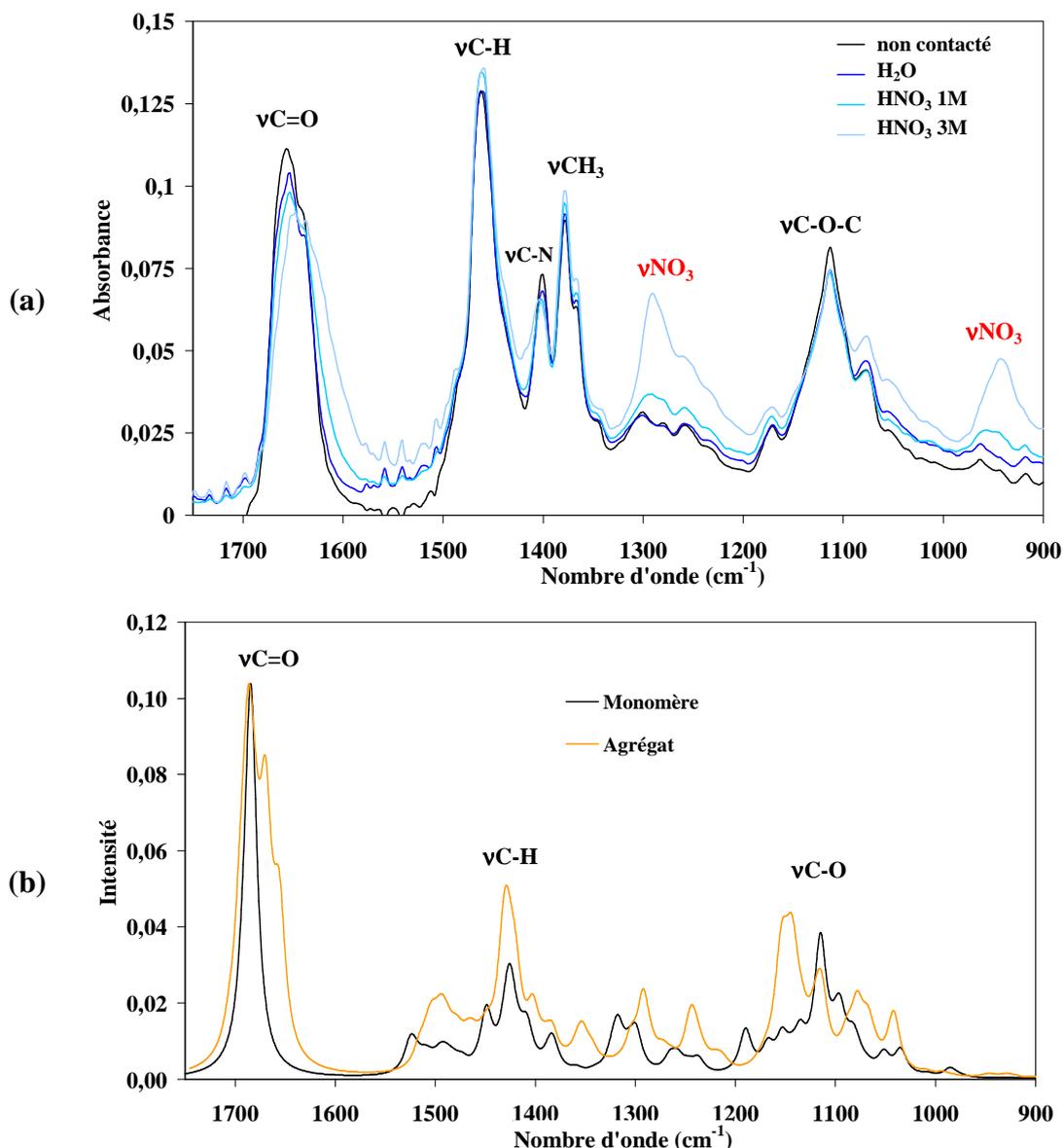


Figure 55 : Spectres IR expérimentaux du DMDOHEMA (a) et calculés du DMDEEEMA (b). Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH (—). Phase aqueuse initiale : H₂O (—), HNO₃ 1M (—) ou HNO₃ 3M(—). Température : 20°C.

Pour attribuer les pics relatifs au diamide, des calculs de chimie théorique ont été réalisés. Les structures simplifiées suivantes ont été envisagées : un monomère de DMDEEEMA en configuration *trans* (Figure 56a) et un agrégat (Figure 56b). La structure de cet agrégat, proposé par Meridiano [MER09a] et composé de 4 diamides et d'une molécule d'eau, a été optimisée par Guilbaud [GUI12] par dynamique moléculaire (cf 1.3.1 Organisation supramoléculaire, Figure 5). Une structure correspondant aux différentes simulations de ce modèle a ensuite été sélectionnée pour réaliser une optimisation géométrique par DFT, après avoir raccourci les chaînes alkyles pour diminuer les temps de calculs.

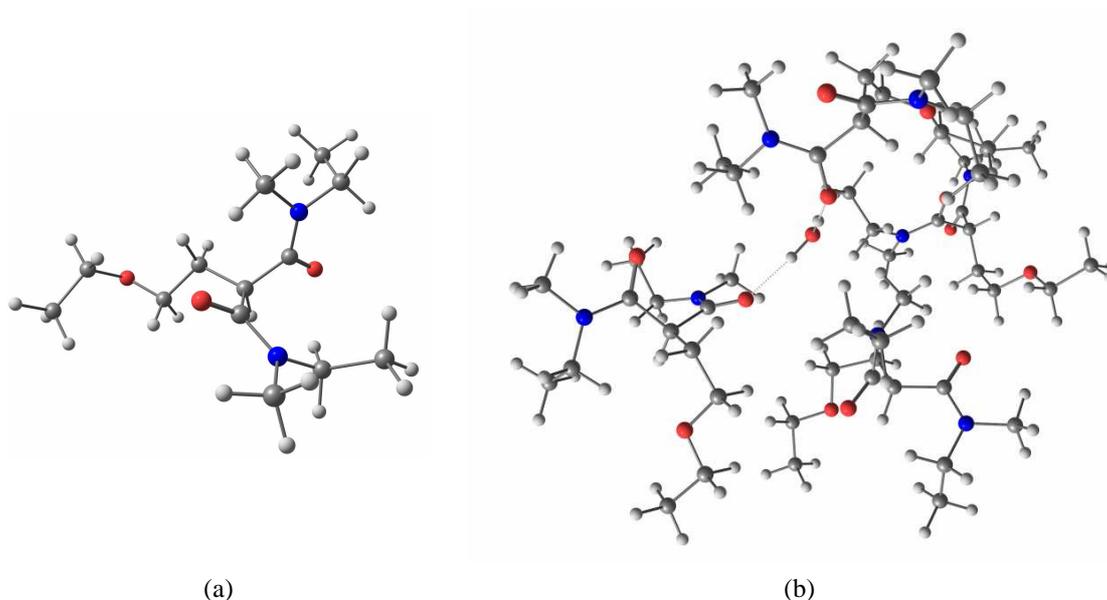


Figure 56 : Structures optimisées du DMDEEEMA en configuration *trans* (a) ou sous forme d'un agrégat (b).

La structure relativement complexe de l'agrégat (Figure 56b) pourrait expliquer le fait que la bande de vibration $\nu_{C=O}$ soit large et asymétrique. En effet, les groupements carbonyle sont soit libres, soit liés à la molécule d'eau, soit liés à une autre molécule de diamide par liaison hydrogène.

Les spectres calculés à partir des structures optimisées sont présentés Figure 55b. La principale différence entre ces deux espèces se situe au niveau de la bande de vibration du carbonyle aux alentours de 1650 cm^{-1} . La forme de celui de l'agrégat, large et asymétrique, correspond bien à celle du pic expérimental. Les **agrégats de diamide** peuvent être envisagés comme la **structure majoritaire du DMDOHEMA** en solution.

4.3. Interaction DMDOHEMA-HDEHP

4.3.1. Spectroscopie infrarouge

Les extractants seuls et leur mélange dans le TPH sont analysés par spectroscopie infrarouge (Figure 57). Le spectre du mélange correspond à la somme des spectres des ligands pris séparément : aucun effet n'est observable par cette technique.

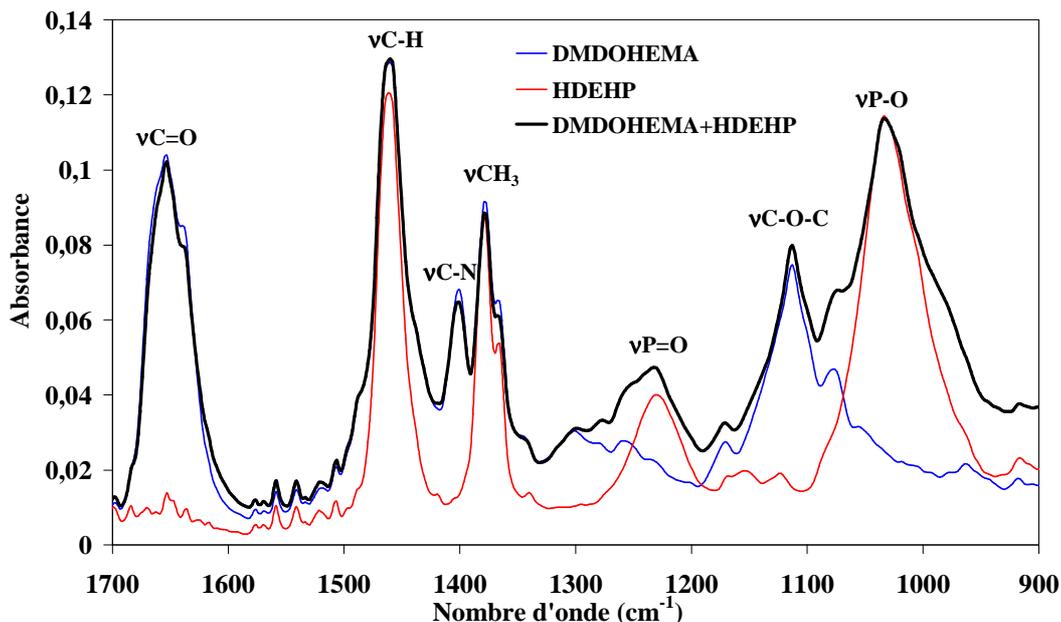
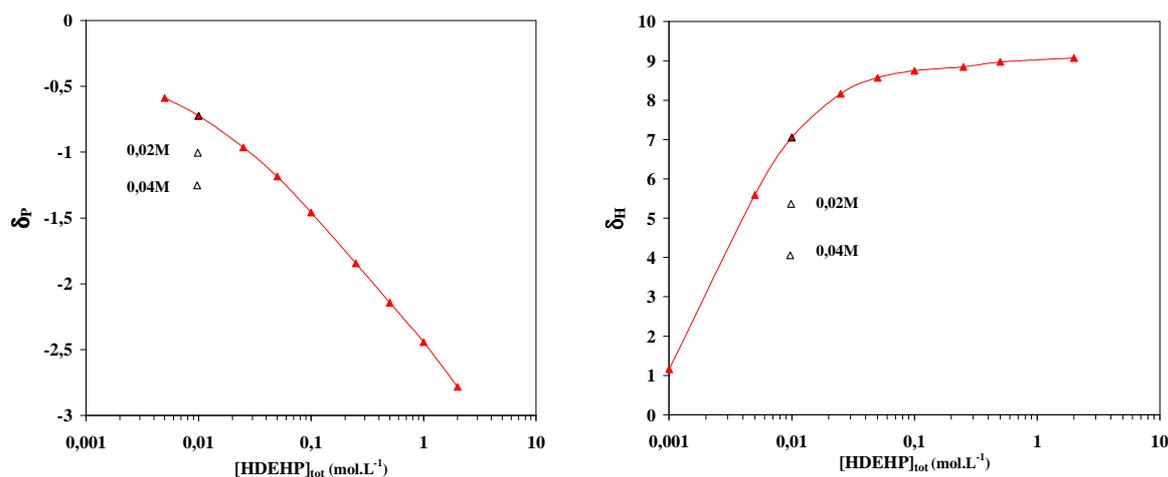


Figure 57 : Spectres IR-TF des extractants seuls ou en mélange. Phase organique : DMDOHEMA 0,6M (—), HDEHP 0,3M (—) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (—) dans le TPH.

4.3.2. Suivi des déplacements chimiques de HDEHP en présence de diamide

Pour mesurer l'impact du DMDOHEMA sur le déplacement chimique de HDEHP, des solutions ont été préparées par ajout de très faibles quantités de diamide pur à une solution de HDEHP 0,01M dans le dodécane deutéré. Ces ajouts modifient le déplacement chimique du phosphore et du proton : mettant en évidence une **interaction entre le diamide et l'acide dialkylphosphorique**. Il y a cependant contradiction : si le phosphore de HDEHP se déplace vers les champs forts, c'est-à-dire dans le sens d'une espèce plus agrégée ou en interaction avec une autre espèce, le proton se rapproche du déplacement chimique de l'acide sous forme monomère. Un adduit DMDOHEMA-HDEHP formé pourrait alors exister sous forme d'une espèce neutre, rendant le proton de HDEHP moins acide et donc moins blindé.



(a) Déplacements chimiques de ^{31}P

(b) Déplacements chimiques de ^1H

Figure 58 : Déplacements chimiques de ^1H et ^{31}P de la molécule de HDEHP et ajouts de DMDOHEMA pur. Phase organique : HDEHP de 0,001 à 2M dans le dodécane deutéré (\blacktriangle) et ajouts de DMDOHEMA pur (\triangle) 0,02 et 0,04M. Température : 25°C.

4.3.3. Mesure du coefficient d'autodiffusion des extractants

La mesure des coefficients d'autodiffusion permet de détecter si une entité nouvelle (adduit DMDOHEMA-HDEHP) est formée en présence des deux extractants en solution organique. Si tel est le cas, une modification du coefficient d'autodiffusion des deux extractants est attendue puisque la diffusion d'une espèce dépend de sa taille (rayon hydrodynamique) et de son environnement (viscosité du milieu) d'après l'équation de Stokes-Einstein (cf. 2.3.1.1.2 Coefficients d'autodiffusion, Equation 2.14).

Les coefficients d'autodiffusion des extractants seuls à 0,3M ou en mélange 0,15M-0,15M après contact à l'eau ou à l'acide nitrique HNO_3 3M ont été mesurés par RMN du phosphore 31 dans le cas de HDEHP et RMN du proton dans le cas du diamide (Tableau 10).

Les résultats montrent que DMDOHEMA et HDEHP seuls ne diffusent pas à la même vitesse dans le dodécane deutéré, ce qui permet de les distinguer. Les coefficients d'autodiffusion étant sensibles à la viscosité du milieu, les solutions de DMDOHEMA et de HDEHP seuls à la concentration de 0,3M sont comparés au mélange d'une concentration totale en extractants de 0,3M.

Tableau 10 : Coefficients d'autodiffusion des extractants seuls ou en mélange (en $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Phase organique : DMDOHEMA 0,3M et/ou HDEHP 0,3M et DMDOHEMA 0,15M + HDEHP 0,15M dans le dodécane deutéré. Incertitude : $\pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

		non contacté	contact H_2O	contact HNO_3 3M
DMDOHEMA 0,3M	D_{DMDOHEMA}	-	2,6	2,1
HDEHP 0,3M	D_{HDEHP}	-	1,9	2,0
DMDOHEMA 0,15M + HDEHP 0,15M	D_{DMDOHEMA}	3,0	2,8	2,1
	D_{HDEHP}	1,9	1,6	1,5

Le contact à l'acide nitrique 3M ne semble pas avoir d'influence sur la diffusion de l'acide dialkylphosphorique ($D \approx 2$), ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'extrait pas d'acide. En revanche, le coefficient d'autodiffusion du malonamide est réduit de 2,6 à 2,1. La formation de complexes acide ou d'agrégats plus gros en présence d'acide pourrait être à l'origine de ce ralentissement (augmentation du nombre d'agrégation de 4 à 6 en milieu acide [MER09a]).

L'ajout de diamide à une solution de HDEHP diminue le coefficient de diffusion de ce dernier : contacté à l'eau, le coefficient passe de 1,9 à 1,6, et contacté à l'acide, de 2,0 à 1,5. Ceci montre qu'il pourrait exister des interactions entre les deux ligands conduisant à la formation d'espèces plus grosses. Par contre, l'ajout de HDEHP à une solution de diamide n'entraîne pas de diminution du coefficient de diffusion du diamide, qu'il soit contacté à l'eau ou à l'acide ($D \approx 2,7$ et 2,1). Les adduits formés pourraient alors être de tailles comparables aux agrégats de diamide, et ainsi avoir une vitesse de diffusion similaire. En effet, Meridiano [MER09a] propose la formation majoritaire d'agrégats contenant 4 molécules de diamide en milieu neutre et 6 après contact à HNO_3 3M et Gannaz [GAN07a] propose l'existence d'espèces mixtes $(D)_2(\text{HDHP})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}$ à HNO_3 0,1M et $(D)_5(\text{HDHP})_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HNO}_3)_3$ à HNO_3 3M par DNPA.

Une interprétation possible serait la présence d'agrégats de diamide incluant une ou plusieurs molécules de HDEHP. L'acide dialkylphosphorique seul en solution organique existe sous forme de dimères et de trimères. En présence de diamide, son organisation serait plus modifiée (diminution de D_{HDEHP}) que celle du diamide (D_{DMDOHEMA} presque constant).

Lorsque l'on compare la vitesse de diffusion des extractants dans le mélange, on constate que ceux-ci sont ralentis après contact à l'eau, puis davantage après contact à l'acide. En effet, le mélange extrait de l'eau ainsi que de l'acide nitrique (extraction de 0,6M d'eau et 0,45M d'acide pour un mélange DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH contacté à HNO_3 3M, cf. 3.1 Extraction de l'eau et de l'acide nitrique). Des adduits de taille plus importante pourraient expliquer la diminution de la mobilité des extractants.

La modification du coefficient d'autodiffusion montre qu'il existe des interactions entre les deux ligands mais que celles-ci sont relativement faibles. Le mécanisme semble complexe. Une hypothèse serait la rupture progressive des dimères de HDEHP qui s'incorporeraient aux agrégats de DMDOHEMA, dont la taille augmenterait en présence d'acide nitrique.

4.3.4. Interactions en phase gaz

Les spectres de masse électrospray des phases organiques de DMDOHEMA et HDEHP en mélange dans le TPH ont été enregistrés afin de vérifier l'existence d'interactions entre ces deux ligands en phase gazeuse. Ceux-ci montrent la présence de deux espèces monochargées mixtes à $m/z = 827,7$ et $843,7$ (Figure 59). Après vérification par simulation

des massifs isotopiques, les structures identifiées correspondent aux ions $[D(HL)Na]^+$ et $[D(HL)K]^+$. Ils apparaissent progressivement lorsque l'on augmente la tension de cône. Ces adduits pourraient alors provenir d'une espèce plus lourde qui se fragmenterait.

Les ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sont couramment rencontrés en ESI-MS dans le cas de solutions non acidifiées [DIM06]. Ils sont constamment présents dans l'appareil et ont tendance à s'associer aux ligands lors du processus d'ionisation.

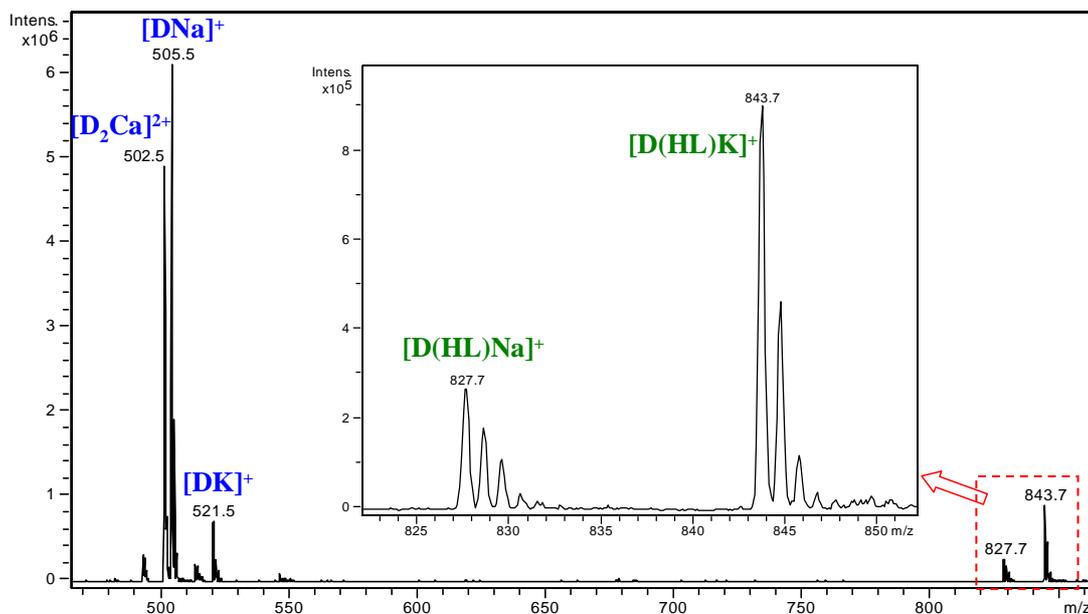


Figure 59 : Spectre de masse électrospray de la phase organique DMDOHEMA-HDEHP. Phase organique : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Mode d'ionisation positif, trap drive = 50, tension du skimmer 1 = 100V. Dilution $1/10^{\text{ème}}$ dans l'éthanol puis $1/100^{\text{ème}}$ dans acétonitrile/eau avant analyse.

L'analyse par spectrométrie de masse ESI des solutions correspondant aux mélanges de ligand semble confirmer le fait que **les extractants interagissent entre eux** et forment de nouvelles espèces en phase gazeuse.

4.4. Bilan

L'acide HDEHP seul en solution dans un solvant aliphatique à une concentration de 0,3M se trouve majoritairement sous forme de dimères et de trimères. Le DMDOHEMA en solution à une concentration de 0,6M a tendance à former des agrégats contenant 4 molécules de diamide. Pour le mélange de ces deux extractants, les résultats indiquent l'existence d'interactions relativement faibles entre eux. Les mécanismes semblent complexes. Les analyses effectuées permettent d'envisager la formation d'espèces mixtes, de type agrégat, qui pourrait expliquer la synergie observée sur l'extraction d'eau. De tels composés ont déjà été proposés par Gannaz pour le mélange DMDOHEMA-HDHP [GAN07a].

5. Caractérisation des complexes

Les études des propriétés extractantes en faisant varier les différents paramètres (acidité, concentration de nitrates, concentration d'extractants...) n'ont pas permis de déterminer la stoechiométrie des complexes formés. Pour interpréter les données, il est nécessaire de caractériser plus finement les complexes.

Ce chapitre présente la spéciation des complexes métalliques en phase organique. Avant de caractériser l'extraction de cations métalliques par le mélange d'extractants, une étude des espèces formées après extraction par les extractants seuls a été menée. Ces études de spéciation sont réalisées en utilisant différentes techniques spectroscopiques telles que la RMN, l'IRTF, l'ESI-MS, la SLRT et l'UV-Visible. La géométrie des structures envisagées a été optimisée par chimie quantique.

5.1. Complexes DMDOHEMA-Ln(III) ou Am(III)

Comme il a pu être vu dans le chapitre 1 (1.3.2.3 Extraction des actinides et lanthanides), le DMDOHEMA extrait les lanthanides. Les études d'extraction réalisées par Meridiano [MER09a] à partir d'un milieu LiNO_3 ont montré un changement du comportement extractant du diamide (état d'agrégation, stoechiométrie, quantités d'eau extraites) avec l'augmentation des concentrations d'euporium en phase organique ($[\text{D}]_{\text{tot}}/[\text{Eu}]_{\text{org}} \leq 5$). Pour rendre compte des espèces formées en tenant compte de la composition des solutions, Guilbaud [GUI12] a représenté des agrégats de diamide par dynamique moléculaire avant et après extraction d'euporium. Avant extraction, ces agrégats ne sont pas structurés alors que la présence d'Eu les structure.

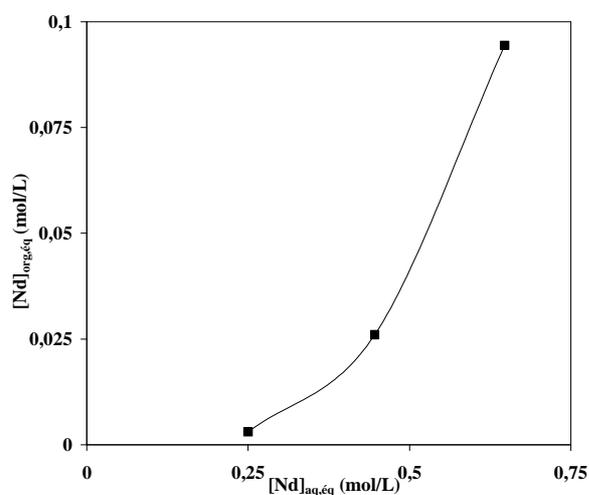
Ces études sont complétées dans le but de voir le comportement des diamides dans les domaines d'acidité où les effets synergique et antagoniste sont observés : HNO_3 0,05M et 1M.

5.1.1. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

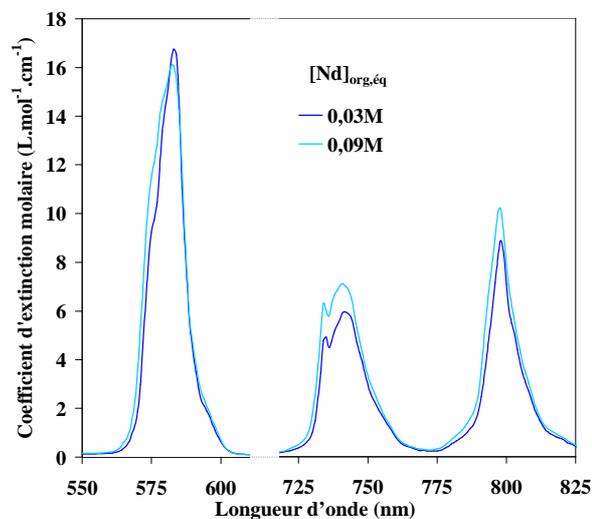
Des phases organiques de DMDOHEMA ayant extrait du néodyme de concentration croissante ont été analysées par spectrophotométrie UV-Visible afin d'étudier l'influence de la concentration de néodyme sur l'environnement du cation.

En présence d'une phase aqueuse de HNO_3 1M (Figure 60b), tout comme avec une phase aqueuse de faible acidité (Figure 60d), les spectres UV-Visible correspondants aux différentes solutions diamide-Nd de concentrations croissantes de néodyme montrent très peu d'évolution des pics à 580, 740 et 800 nm. Il ne semble pas y avoir de modification de

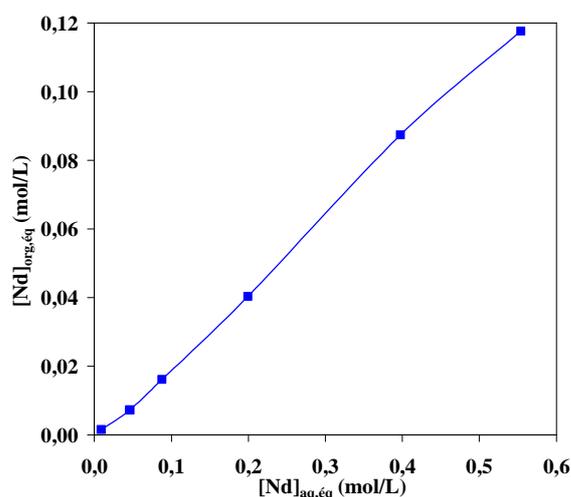
l'environnement du néodyme lorsque sa concentration augmente de 0,007 à 0,12M en phase organique. Les espèces semblent également similaires pour les deux acidités étudiées.



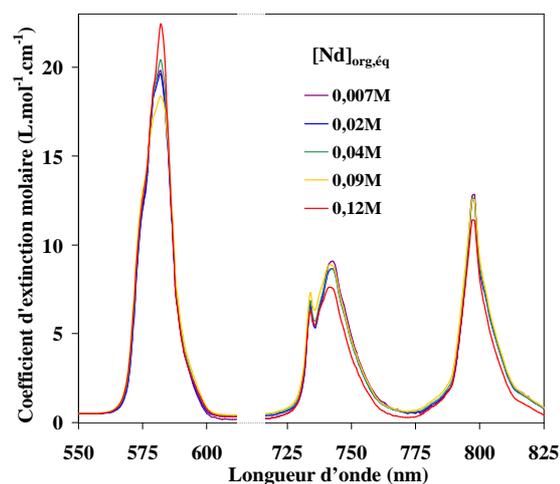
(a) Isotherme d'extraction à HNO₃ 0,05M



(b) Spectres UV-Visible à HNO₃ 0,05M



(c) Isotherme d'extraction à HNO₃ 1M



(d) Spectres UV-Visible à HNO₃ 1M

Figure 60 : Isothermes d'extraction du néodyme par DMDOHEMA et spectres UV-Visible correspondants. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Température : 20°C.

(a) et (b) Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ de 0,25 à 0,75M dans HNO₃ 0,05M.

(c) et (d) Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ de 0,01 à 0,75M dans HNO₃ 1M.

L'influence de la concentration de malonamide a également été étudiée (Figure 61). En partant d'une extraction de néodyme dans HNO₃ 1M par le DMDOHEMA à 0,2M, de petites quantités de diamide pur ont été ajoutées à la phase organique chargée en cation. En admettant que l'effet de la dilution est négligeable, la concentration de métal peut être considérée comme constante. Le spectre UV-Visible de la solution organique, tracé à chaque ajout, reste inchangé quelle que soit la concentration de diamide. L'environnement du cation n'est pas modifié dans la gamme de concentration étudiée.

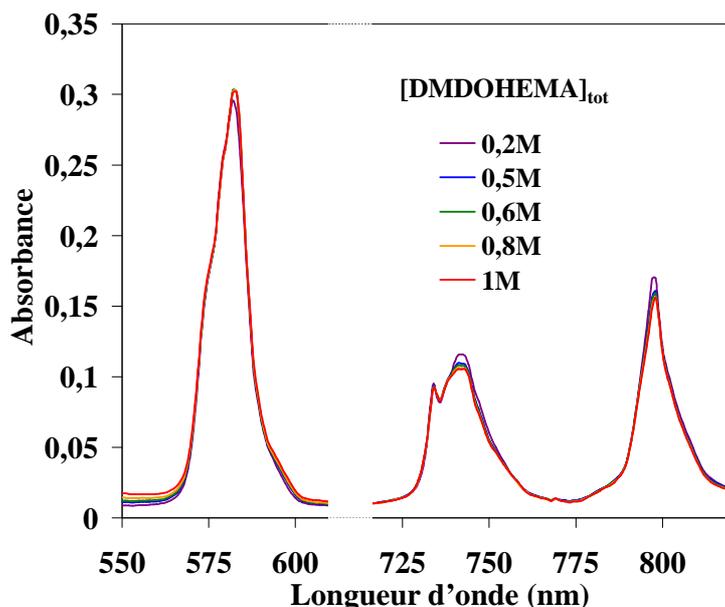


Figure 61 : Spectres UV-Visible obtenus après ajouts progressifs de DMDOHEMA pur à une phase organique de DMDOHEMA 0,2M contenant du néodyme. $[Nd]_{org,eq} \approx 0,015M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,2M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ 0,5M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

Ces observations sont cohérentes avec les études de Dal Don [DAL97] qui n'a pas observé de changement d'espèces avec l'acidité dans le cas du DMDBTDMA avec le néodyme par UV-Visible et RMN.

5.1.2. Interactions ligand-cation

La spectroscopie infrarouge a été utilisée afin d'identifier les groupements fonctionnels du diamide participant à la complexation du métal.

Des phases organiques de DMDOHEMA ayant extrait du néodyme de concentration croissante à partir d'une phase aqueuse HNO_3 0,05M ou 1M ont été analysées par cette technique (Figure 62). Les spectres IR-TF sont similaires pour les deux domaines d'acidité étudiés. L'élargissement de la bande de vibration de la liaison carbonyle du diamide vers les basses fréquences (de 1650 à 1615 cm^{-1}) témoigne de son implication dans la complexation du néodyme. A l'inverse, la fréquence de la bande de vibration de la liaison C-O de l'oxygène central reste inchangée. Celui-ci n'est pas impliqué dans la complexation. On peut noter l'apparition et l'intensification de bandes de vibration de liaisons N-O (à 1450 , 1300 et 1030 cm^{-1}) révélant la présence de nitrates en phase organique. Ceux-ci sont coextraits avec le néodyme et leur concentration s'accroît avec la concentration de métal extrait.

La structure d'agrégat de diamide contenant un soluté métallique optimisée par Guilbaud [GUI12] (Figure 5) montre plusieurs environnements différents pour les groupements carbonyles : ils peuvent être libres, liés au cation, à une molécule d'eau, un nitrate ou une autre molécule de diamide. Ceci explique la présence d'une bande de vibration asymétrique et large en IR.

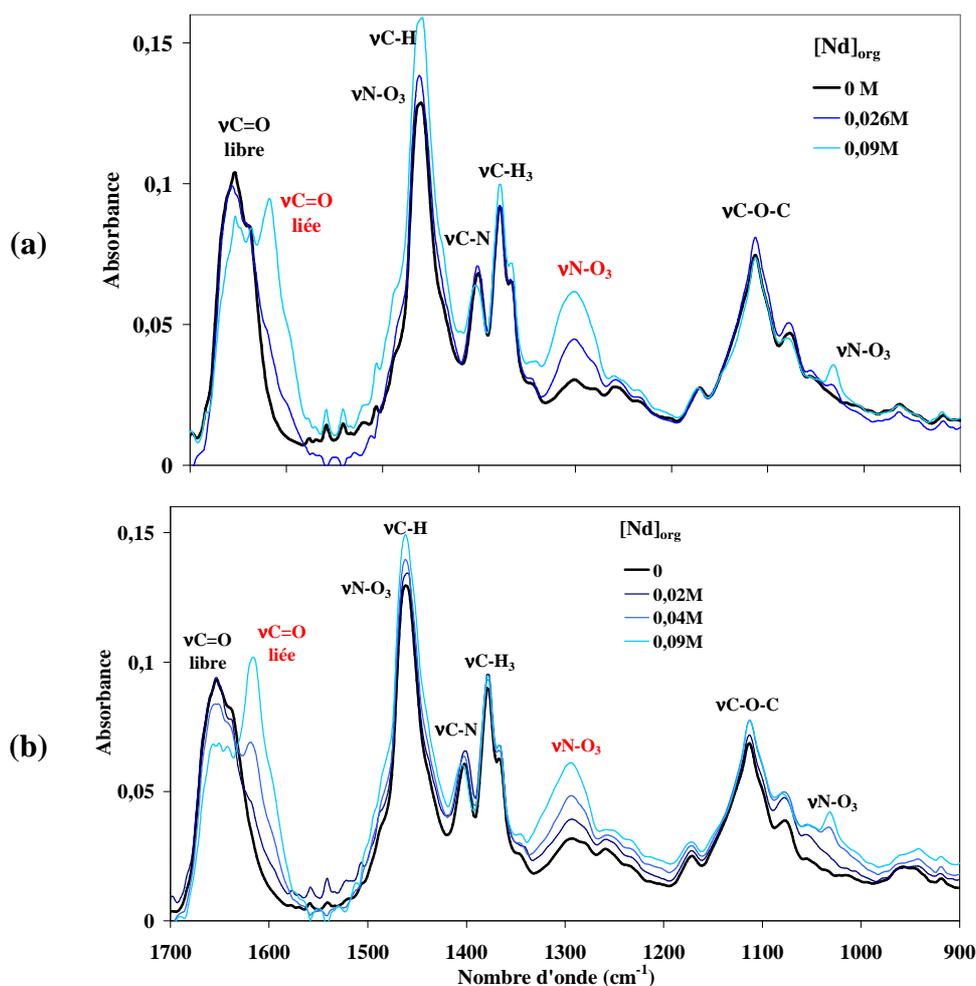


Figure 62 : Spectres IR-TF de phases organiques DMDOHEMA-Nd avec concentrations de métal croissantes. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Température : 20°C.
 (a) Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,25 à 0,75M dans HNO_3 0,05M.
 (b) Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 à 0,75M dans HNO_3 1M.

5.1.3. Temps de vie et nombre d'hydratation des complexes d'Eu

Dans le but de déterminer le nombre d'hydratation du cation en phase organique, la fluorescence de l'euprimum après extraction par le diamide a été étudiée par SLRT après contact avec des phases aqueuses de diverses acidités.

Les spectres obtenus présentent globalement la même allure (Figure 63). Ils possèdent la bande correspondant à la transition interdite $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ aux alentours de 579 nm, ce qui indique le caractère non-symétrique de l'environnement du cation

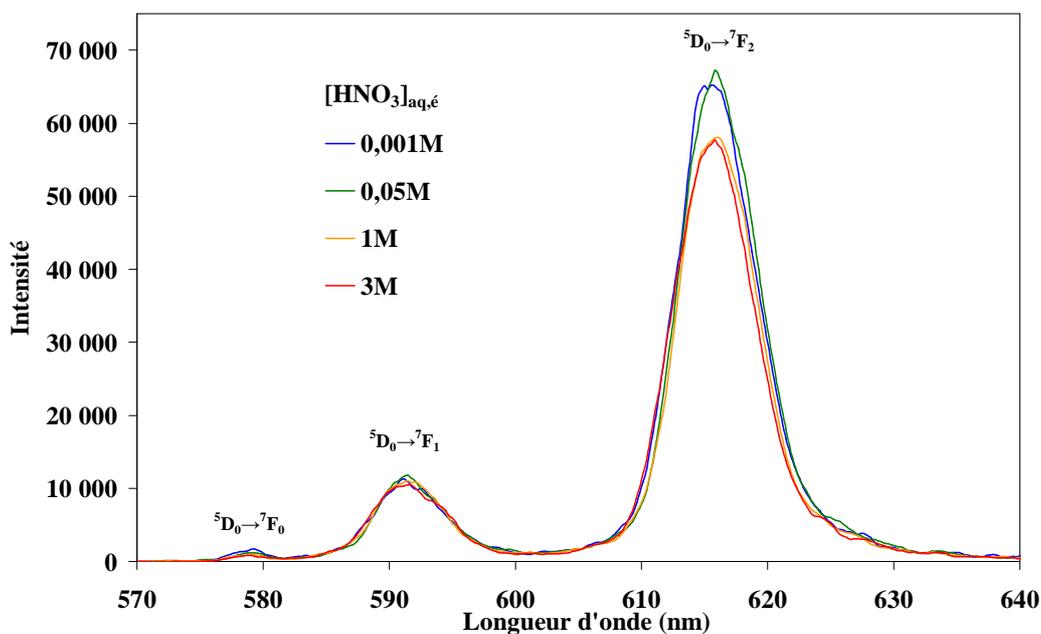


Figure 63 : Spectres SLRT d'Eu(III) en phase organique après extraction par le diamide. $[Eu]_{org, \acute{e}q} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ dans HNO_3 0,001M (—), 0,05M (—), 1M (—), ou 3M (—). Température = 20°C.

Comme décrit dans le chapitre 2 (2.3.3.3.4 Corrélation entre le temps de vie et le nombre d'hydratation), le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'euprium est déterminé par comparaison des phases organiques contactées à HNO_3 avec celles contactées à une phase aqueuse deutérée. Sur la gamme d'acidité étudiée, les concentrations d'euprium extrait et les spectres de fluorescence sont proches, que ce soit avec HNO_3 ou DNO_3 (cf. Annexe C.3, Figure 122). Le temps de vie des espèces et le nombre de molécules d'eau par euprium calculé pour chaque acidité sont reportés Tableau 11. **Une à deux molécules d'eau se trouveraient dans la sphère de coordination du cation complexé par le diamide.** Ceci est en adéquation avec les études de Meridiano [MER09a] qui estime, par dosage de la concentration d'eau en phase organique, que deux molécules d'eau seraient co-extraites avec une molécule d'euprium. Une légère tendance à la déshydratation de la solution pourrait être notée lorsque l'acidité de la phase aqueuse augmente mais l'incertitude sur la mesure étant relativement importante, l'évolution du nombre d'hydratation avec l'acidité de la phase aqueuse n'est pas significative.

Tableau 11 : Nombre d'hydratation d'Eu(III) en phase organique après extraction par le diamide. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ dans HNO_3 ou DNO_3 . Température = 20°C.

$[HNO_3]_{aq, \acute{e}q}$ (mol.L ⁻¹)	0,001	0,05	1	3
τ_{H_2O} (μs)	447	481	487	530
τ_{D_2O} (μs)	1170	1250	1376	1412
N_{H_2O}	1,5 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2

5.1.4. Détermination de la stoechiométrie des espèces en phase gaz

La spectrométrie de masse par ionisation électrospray a été utilisée pour étudier les complexes métalliques (Nd, Eu et Am) de DMDOHEMA. Cette technique permet d'obtenir une stoechiométrie globale des espèces formées en solution après transfert des ions de la solution à la phase gaz.

Le spectre d'une phase organique de diamide ayant extrait l'euporium à partir d'une phase aqueuse HNO_3 1M- LiNO_3 2M est présenté Figure 64a. Pour vérifier la stabilité des ions, une étude systématique est réalisée en augmentant la tension du skimmer (tension de cône) : les espèces formées disparaissent rapidement et peuvent être formées lors du processus de dessolvation. Le graphique correspondant aux intensités relatives des pics observés lors de la variation de la tension de cône est présenté Figure 64b. Les ions identifiés lors de cette étude ont les stoechiométries suivantes :

- D_xEu^{3+} avec $3 \leq x \leq 9$;
- $\text{D}_y\text{Eu}(\text{NO}_3)^{2+}$ avec $1 \leq y \leq 2$;
- $\text{D}_z\text{Eu}(\text{NO}_3)^+$ avec $1 \leq z \leq 2$.

Les espèces D_xEu^{3+} avec $5 \leq x \leq 9$ disparaissent rapidement avec l'augmentation de la tension de cône : elles sont peu stables en phase gaz et sont probablement formées par interactions hydrophobes. En revanche, l'espèce D_4Eu^{3+} semble assez stable car présente sur une large gamme de tension, de 20 à 80V. Elle se fragmente aux plus fortes tensions de cône pour former l'ion D_3Eu^{3+} . La présence d'ions contenant des nitrates indique que les complexes en solutions en contiennent également, probablement trois afin de conserver l'électroneutralité de l'espèce, ce qui est confirmé par la méthode des pentes (cf. 3.2 Extraction d'Eu(III) et Am(III)).

Des observations similaires ont été faites par Meridiano [MER09a] en milieu neutre (LiNO_3 3M).

Les espèces formées après extraction du néodyme par le DMDOHEMA ont également été caractérisées par ESI-MS. Des ions similaires sont observés.

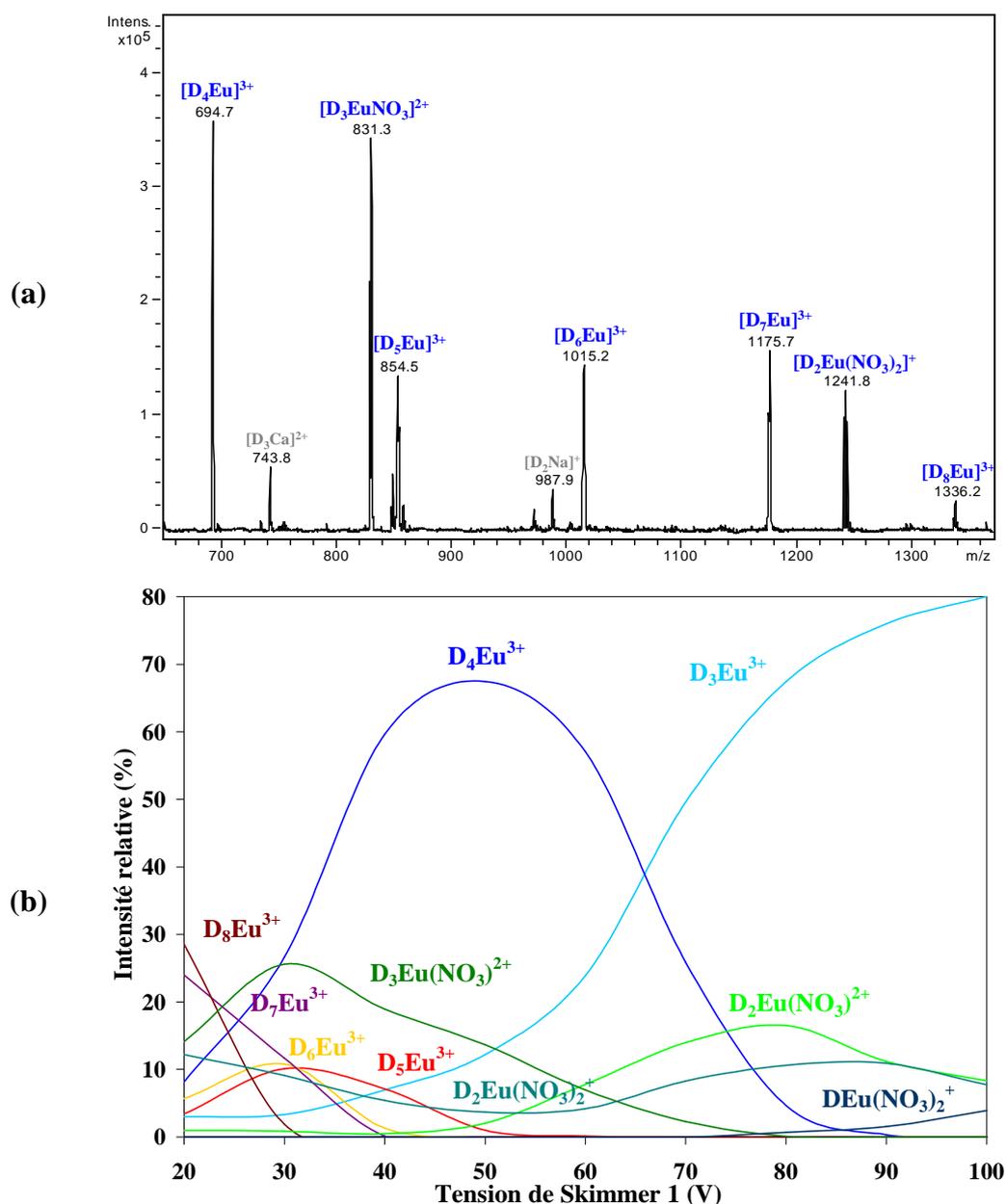


Figure 64 : Spectres ESI-MS de phases organiques de DMDOHEMA après extraction d'euprium (a) et intensités relatives des pics des espèces DMDOHEMA-Eu identifiées en fonction de la tension de cône.
 Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 30V. Dilution 1/10^{ème} dans l'éthanol puis 1/100^{ème} dans acétonitrile/eau avant analyse. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,1M dans HNO₃ 1M–LiNO₃ 2M. D = DMDOHEMA.

L'étude ESI-MS s'est ensuite portée sur les complexes DMDOHEMA-Am(III) afin de comparer leur stœchiométrie à celle des espèces observées avec Eu(III).

Disposant uniquement de l'isotope ²⁴¹Am, pour que l'américium puisse être extrait dans des quantités suffisantes afin que les complexes soient détectés, l'opération nécessiterait des concentrations métalliques ayant une trop forte activité. Le mode opératoire relève donc d'une complexation en milieu homogène (milieu éthanol) [BER09]. Les deux cations sont simultanément présents dans cette phase homogène afin de comparer la stœchiométrie de leurs espèces dans des conditions similaires. Il a été vérifié au préalable avec l'Eu que les ions

obtenus après extraction sont les mêmes d'un point de vue qualitatif que ceux obtenus en phase homogène.

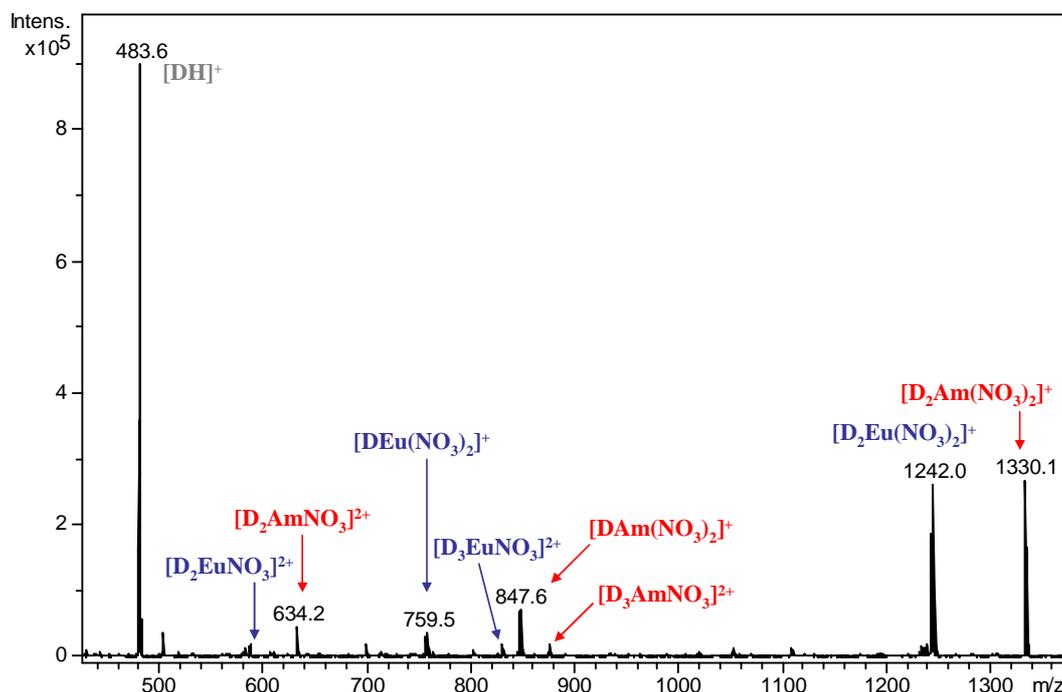


Figure 65 : Spectres ESI-MS d'une phase organique de DMDOHEMA-Am-Eu. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 30V. Dilution 1/10^{ème} dans l'éthanol puis 1/100^{ème} dans acétonitrile/eau avant analyse. Phase homogène : DMDOHEMA 4.10⁻⁴M, Am(NO₃)₃ 2.10⁻⁴M, Eu(NO₃)₃ 2.10⁻⁴M, HNO₃ 2.10⁻³M dans EtOH. D = DMDOHEMA.

Sur le spectre obtenu (Figure 65), on peut constater que chaque espèce d'Eu(III) dispose de son homologue d'Am(III). Les deux métaux forment des complexes de même stoechiométrie. L'intensité des ions d'Am est légèrement supérieure à celle des ions Eu. Ceci reflète l'affinité du diamide pour ces deux cations ($FS_{Eu/Am} = 0,14$ à $0,62$, cf. 3.2 Extraction d'Eu(III) et Am(III)). Les espèces D_xM^{3+} avec $3 \leq x \leq 8$ ne sont pas observées dans ces conditions. Le rapport $[DMDOHEMA]_{tot}/[M]_{org}$ étant de 1, les complexes de stoechiométries inférieures sont favorisés, en accord avec les études de Meridiano [MER09a].

Des études complémentaires de fragmentation ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la stabilité des ions en phase gaz et les interactions extractant-M (Figure 66 et Figure 67). Les mêmes chemins de fragmentation sont obtenus pour Nd(III), Eu(III) et Am(III). Ils ont donc le même comportement et leurs espèces sont de stabilité comparables.

Les espèces D_xM^{3+} se fragmentent successivement en perdant une molécule de diamide, hormis l'ion D_3M^{3+} . Ce dernier se fragmente par rupture des chaînes alkyles du DMDOHEMA. Les ions $D_3M(NO_3)^{2+}$ et $D_2M(NO_3)_2^+$ perdent également un diamide mais aucun nitrate.

Ainsi, dans les phases organiques d'extraction, le complexe majoritaire en solution serait de stoechiométrie $D_4M(NO_3)_3$, ce qui est cohérent avec la représentation par dynamique

moléculaire de Guilbaud [GUI12]. Ce complexe perdrait ses nitrates ou des molécules de diamide lors de son ionisation pour former les ions identifiés sur le spectre de masse.

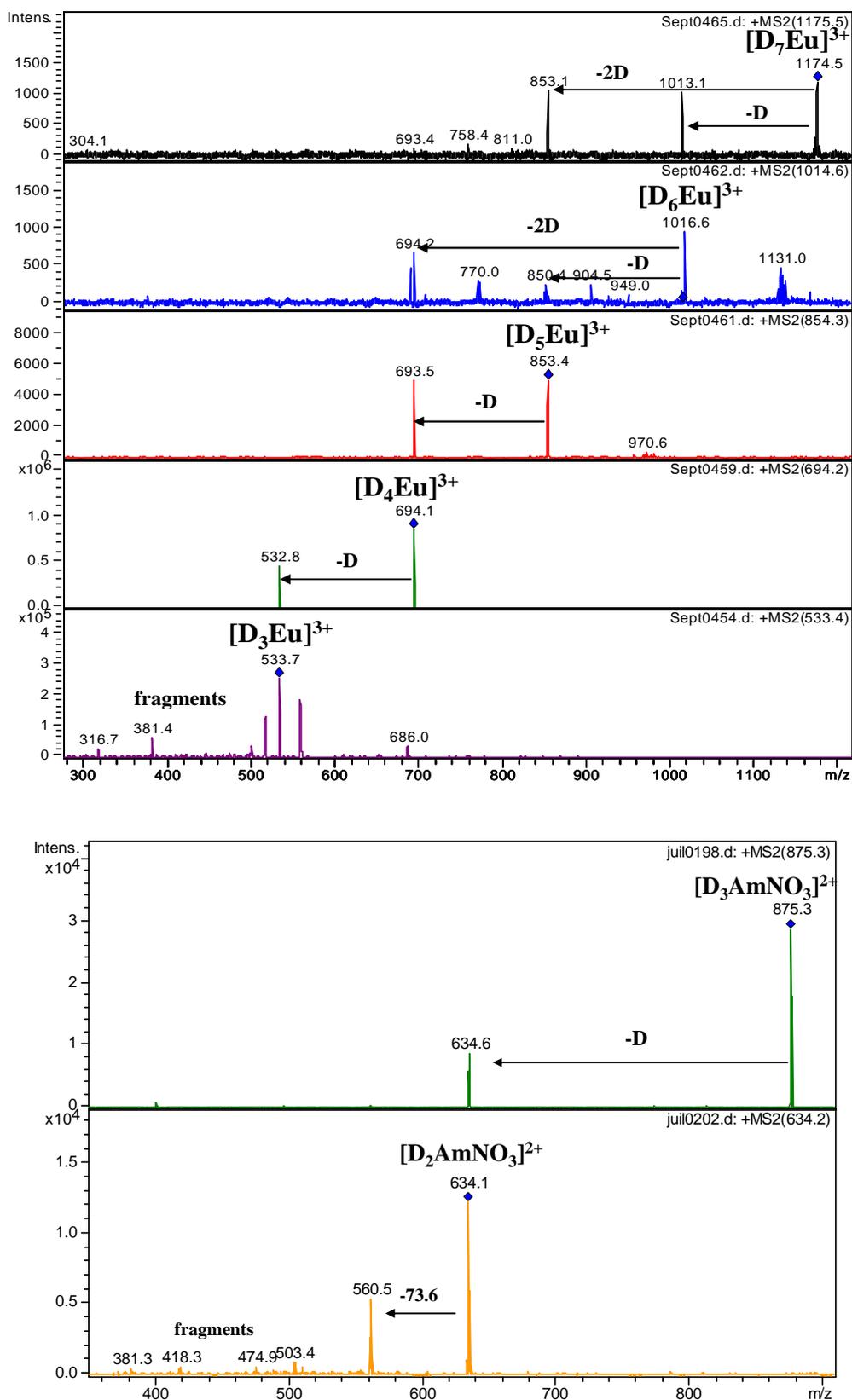


Figure 66 : Spectres de fragmentation MS² des ions D_xEu³⁺ et D_yAm(NO₃)²⁺. D = DMDOHEMA.

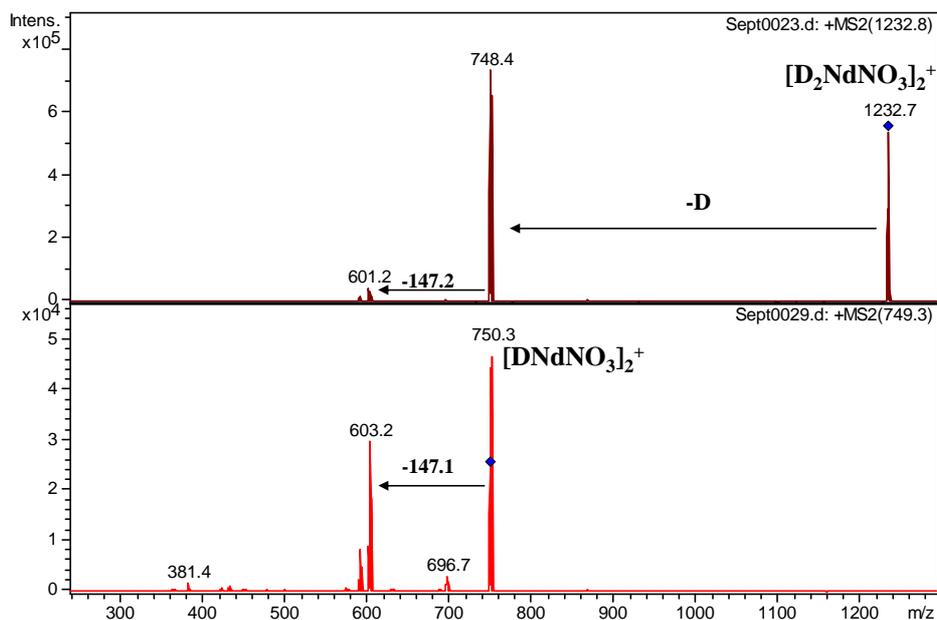


Figure 67 : Spectres de fragmentation MS² des ions D₂Nd(NO₃)₂⁺. D = DMDOHEMA.

5.1.5. Bilan

L'étude des complexes métalliques de diamide montre que leur stoechiométrie et leur structure sont indépendantes de l'acidité de la phase aqueuse et de la concentration en cation métallique dans les plages de concentration étudiées. Leur comportement est analogue entre Am(III) et Ln(III). La complexation du métal se fait par l'intermédiaire de la liaison carbonyle de l'extractant et 3 nitrates ainsi que une à deux molécules d'eau rentrent en jeu. L'équilibre général peut alors être écrit :



Ces complexes seraient situés au cœur des agrégats de diamide, ce qui expliquerait la difficulté à déterminer la stoechiométrie. Dans les conditions d'extraction, [DMDOHEMA]_{tot} = 0,6M et [M]_{org,éq} ≤ 0,12M, l'espèce majoritaire serait D₄M(NO₃)₃(H₂O)_y.

5.2. Complexes HDEHP-Ln(III)

D'après l'étude bibliographique (1.4 Propriétés de HDEHP), la stoechiométrie des espèces extraites par l'acide dialkylphosphorique est du type $M(L)_3(HL)_3$ à faible acidité et faible concentration de cations et tendrait vers des espèces binucléaires lorsque les concentrations de cations métalliques augmentent [JEN01]. Il a été montré précédemment (3 Propriétés extractantes) que HDEHP a le comportement d'un extractant solvant à forte acidité ou fortes concentrations de nitrates. Cette partie s'intéresse donc à l'influence de l'acidité et de la concentration de cations métalliques sur la spéciation des complexes HDEHP-Ln(III) afin de suivre son évolution en fonction des conditions expérimentales.

5.2.1. Influence de l'acidité

Dans cette sous-partie, on cherche à mettre en évidence l'existence de nouvelles espèces en augmentant l'acidité de la phase aqueuse. Précédemment, les études ont montré une diminution du coefficient de distribution de Eu(III) et Am(III) lorsqu'ils sont à l'état de traces ($D_M < 0,01$ pour $[HNO_3]_{aq,éq} > 2M$). L'influence de la concentration de nitrates a également montré leur co-extraction en milieu acide.

La Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle a été utilisée pour sonder l'environnement proche de l'euporium après son extraction par HDEHP à partir de différentes phases aqueuses d'acidité variable (HNO_3 0,001M à 3M). Les spectres de fluorescence réalisés sur les phases organiques contactées avec des phases aqueuses faiblement acides (HNO_3 0,001M et 0,05M) montrent un comportement analogue. Cependant, un changement est observé dans l'allure des spectres lorsque l'on augmente l'acidité de la phase aqueuse (Figure 68).

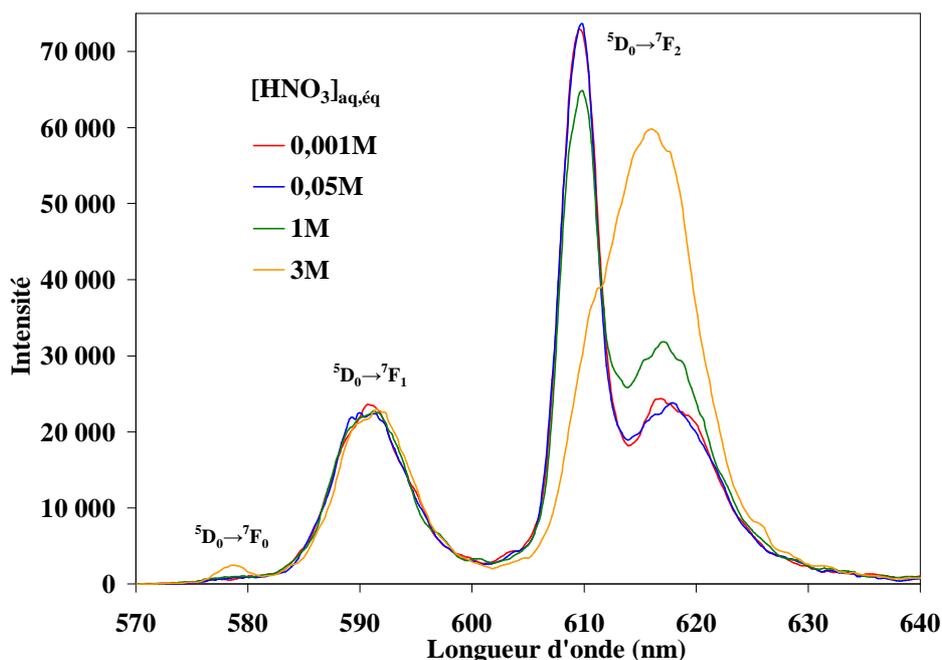


Figure 68 : Spectres SLRT de Eu(III) en phase organique après extraction par HDEHP à diverses acidités. $[Eu]_{org,éq} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ dans HNO_3 0,001M (—), 0,05M (—), 1M (—) ou 3M (—). Température = 20°C.

L'étude de l'influence de l'acidité de la phase aqueuse à faible concentration de cations métalliques est ainsi divisée en deux parties : étude à faible acidité (HNO_3 0,001M et 0,05M) et étude en milieu acide (HNO_3 1M et 3M).

5.2.1.1. Faible acidité

5.2.1.1.1. Temps de vie et nombre d'hydratation

Les spectres SLRT de l'euprotium(III) extrait par HDEHP à partir d'un milieu faiblement acide (HNO_3 0,001M et 0,05M) présentent une bande hypersensible sous forme de deux pics : l'un vers 610 nm, plus intense, et l'autre vers 617 nm (Figure 68). Cette observation traduit soit la présence de deux complexes en solution, soit la dégénérescence de la bande à 618 nm (polarité de l'environnement du cation).

La bande hypersensible peut être modélisée à l'aide de deux gaussiennes centrées à 609,6 et 617,7 nm (Figure 69). Les temps de vie associés à chacune des gaussiennes ont été calculés, ainsi que le rapport des intensités de celles-ci sur l'intensité de la bande à 592 nm ($I_{609,6}/I_{592}$ et $I_{617,7}/I_{592}$). Ces paramètres sont rigoureusement identiques pour les deux pics, ce qui serait cohérent avec la présence d'une seule espèce possédant une bande hypersensible dédoublée. La littérature mentionnant l'existence d'une seule espèce dans ces conditions expérimentales [COC05] [GAN06], l'hypothèse d'un complexe HDEHP-Eu unique en solution est retenue.

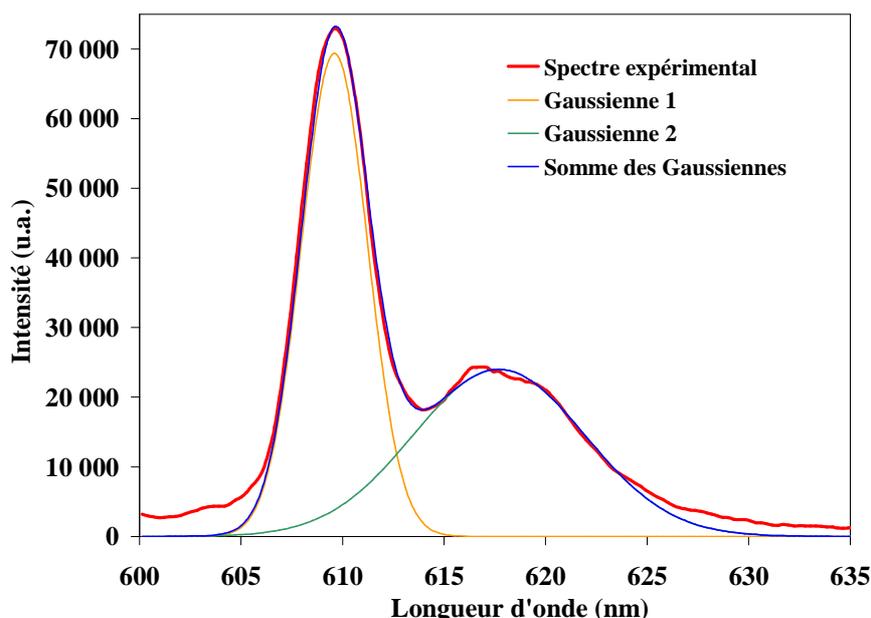


Figure 69 : Modélisation de la bande hypersensible du spectre HDEHP-Eu à l'aide de deux gaussiennes. Gaussiennes centrées à 609,6 et 617,7nm. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 0,001M. Température = 20°C.

Les spectres des solutions préparées avec HNO_3 ou DNO_3 (0,001M ou 0,05M) étant relativement identiques (Annexe C.3, Figure 123), les espèces sont considérées comme telles. Le nombre de molécules d'eau par cation est du même ordre de grandeur pour les deux acidités : environ 0,1 H_2O par Eu. Ce très faible nombre d'hydratation est en accord avec le fait que HDEHP n'extrait pas ou très peu d'eau avec les cations métalliques (1.4.3.1 Extraction d'eau et d'acide nitrique, 3.1 Extraction de l'eau et de l'acide nitrique).

5.2.1.1.2. Stoechiométrie globale des espèces et stabilité des ions en phase gaz

Afin d'obtenir une stoechiométrie globale des complexes formés à faible acidité avec l'acide dialkylphosphorique, des phases organiques de HDEHP ayant extrait de l'euporium ou du néodyme ont été analysées par ESI-MS après dilution (Figure 70). Les spectres montrent l'apparition de plusieurs espèces en fonction de la tension de cône appliquée, identiques pour les deux métaux :

- $[\text{M}(\text{L})_2(\text{HL})_2]^+$;
- $[\text{M}(\text{L})_2(\text{HL})_3]^+$;
- $[\text{M}(\text{L})_2(\text{HL})_4]^+$.

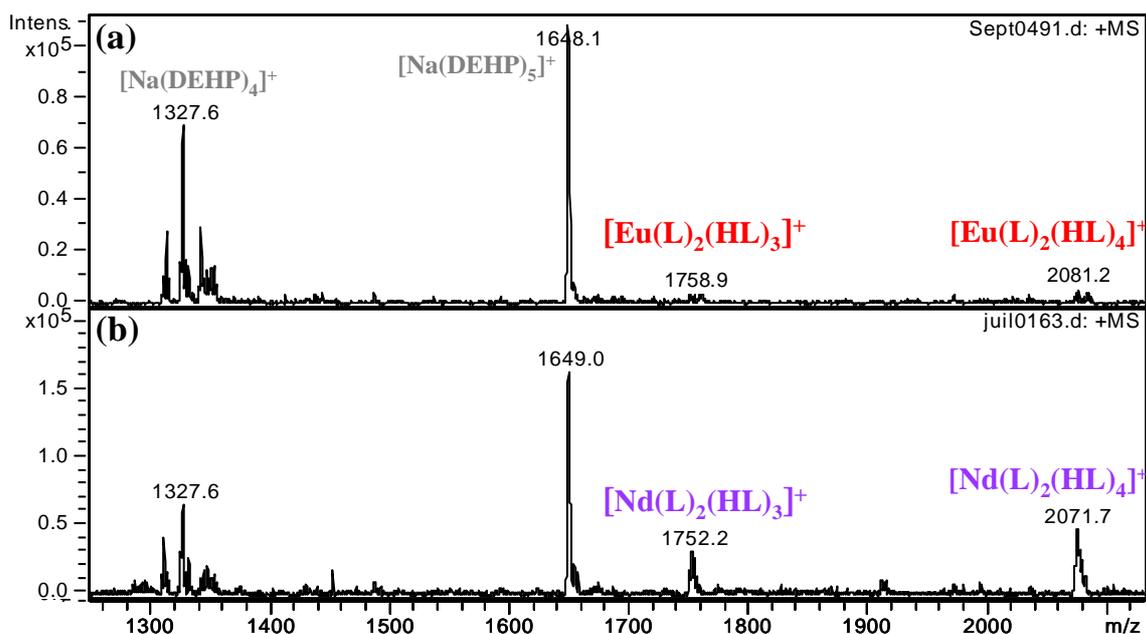


Figure 70 : Spectres ESI-MS de phases organiques de HDEHP après extraction d'Eu et Nd.
 HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 50V. Dilution 1/100ème dans l'éthanol. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Température : 20°C.
 (a) Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,04M dans HNO₃ 0,001M.
 (b) Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ 0,1M dans HNO₃ 0,05M.

La variation de la tension de cône (Figure 71) montre la stabilité des ions $[M(L)_2(HL)_3]^+$ et $[M(L)_2(HL)_4]^+$ en phase gaz, ceux-ci étant présents sur une large gamme de tension. Ils perdent ensuite une ou deux molécules de HDEHP avec l'augmentation de la tension du skimmer pour former l'ion $[M(L)_2(HL)_2]^+$.

Ces résultats suggèrent l'existence de complexes de type $M(L)_3(HL)_3$ en solution et sont cohérents avec les études précédentes de Leclerc [LEC08].

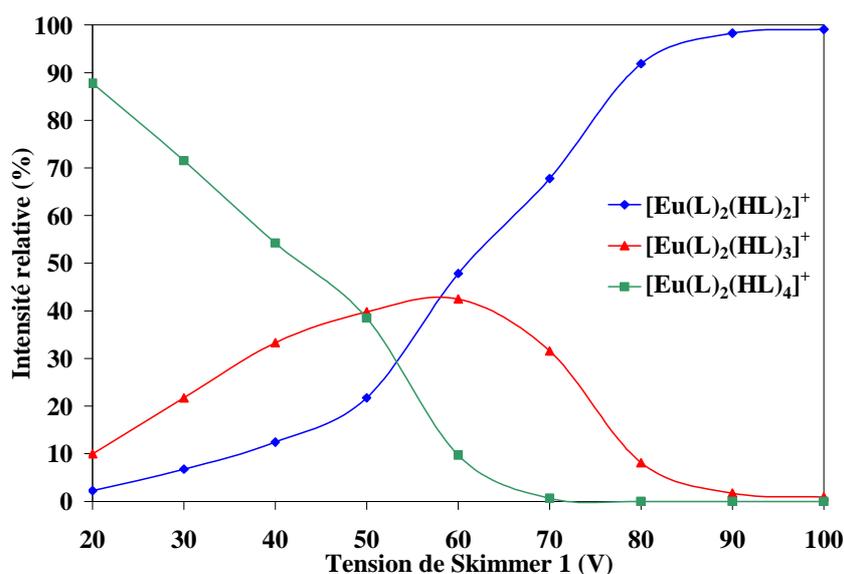


Figure 71 : Intensités relatives des espèces HDEHP-Eu observées par ESI-MS. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,04M dans HNO₃ 0,001M. Température 20°C.

5.2.1.1.3. Stoechiométrie des complexes

La RMN du ^{31}P a été envisagée pour déterminer la stœchiométrie des complexes HDEHP-Eu. Deux pics correspondant à deux sites de ^{31}P sont observés sur les spectres de solution de HDEHP ayant extrait Eu (Figure 72). Ces deux pics sont attribués au phosphore de la molécule de HDEHP engagée dans une liaison métallique, et au phosphore de HDEHP libre. Ceci signifie que les HDEHP libres et liés sont en échange lent dans la solution. L'intégration de ces pics donne la proportion d'extractant engagé dans un complexe. Connaissant la concentration totale d'extractant et la concentration d'euporium en phase organique (par dosage ICP-AES), il est possible de remonter au rapport HDEHP/Eu dans le complexe (nombre de HDEHP liés par métal).

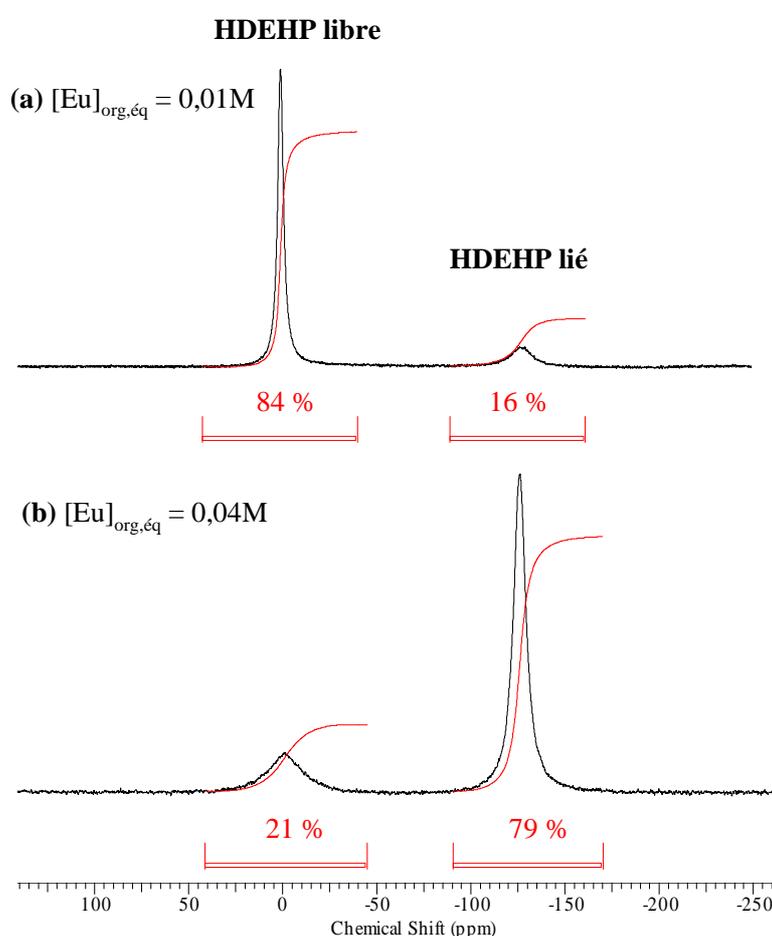


Figure 72 : Spectre RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III). % de ^{31}P (—). Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 (a) ou 0,05M (b) dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

L'étude RMN d'une solution de HDEHP dans le dodécane deutéré après extraction de 0,04M d'euporium montre que 79% des molécules extractantes participent à la complexation (Figure 72b) : il y a environ 6 molécules de HDEHP par Eu dans cette solution. Ceci est en accord avec la littérature qui propose des complexes de stoechiométrie $\text{M}(\text{L})_3(\text{HL})_3$ (cf. 1.4.3.2 Extraction de cations métalliques).

Cependant, à plus faible concentration d'euprium extraite (0,01M), le rapport [HDEHP]/[Eu] n'est plus que d'environ 5. Les complexes pourraient alors être de type $M(L)_3(HL)_2$, mentionné dans la littérature [LUN83], ou les complexes engageants 6 molécules d'extractants pourraient coexister avec des complexes de stoechiométrie $M(L)_3$, également mentionnés dans la littérature [JEN01]. Mais cette différence peut également provenir de l'erreur expérimentale. L'euprium étant dosé après dés extraction de la phase organique, une erreur sur la concentration est possible. Le rapport [HDEHP]/[Eu] de 6 étant obtenu pour la solution la plus concentrée en Eu, donc ayant le dosage le plus précis, la stoechiométrie $M(L)_3(HL)_3$ sera retenue.

Dans le pic ^{31}P de HDEHP lié, on ne distingue pas l'extractant protoné du déprotoné. Ceux-ci pourraient être en interaction par liaison hydrogène et les protons s'échangeraient rapidement entre les deux sites phosphore.

5.2.1.1.4. Proposition de structure

La stoechiométrie du complexe $M(L)_3(HL)_3$ semble cohérente avec les résultats des études réalisées à faible acidité. Sa structure a été optimisée par chimie quantique en partant des résultats de Gannaz [GAN07a] obtenus par EXAFS avec l'extractant HDHP et le néodyme : le nombre de coordination du cation est pris égal à 6 et les ligands sont liés entre eux par liaison hydrogène entre l'oxygène du groupement P=O et l'hydrogène de la fonction OH.

Les résultats de l'optimisation géométrique montrent qu'en considérant un ligand lié pour une distance limite de 2,7 Å, le nombre de coordination du Nd aboutit à 8, et la structure finale possède bien des liaisons hydrogène entre les ligands (Figure 73). Les mêmes résultats sont obtenus avec l'euprium.

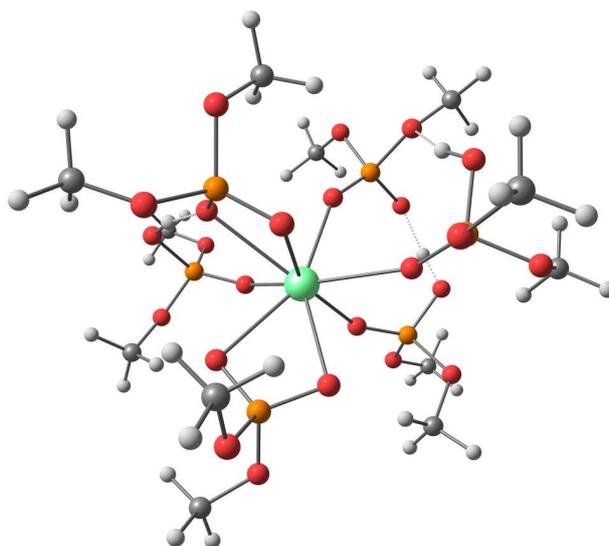


Figure 73 : Structure optimisée du complexe $Nd(DEP)_3(HDEP)_3$.

La structure du complexe $M(\text{DEP})_3(\text{HDEP})_3$ où les ligands sont liés par une liaison hydrogène est donc stable. Si avant extraction HDEHP est organisé majoritairement sous forme de dimère ou trimère en phase organique, un mécanisme envisageable serait l'ouverture de l'une des deux liaisons H du dimère ou trimère où le cation métallique prendrait la place d'un proton.

5.2.1.2. Milieu acide

5.2.1.2.1. RMN

La spectroscopie RMN du ^{31}P a été utilisée pour caractériser des phases organiques de HDEHP ayant extrait de l'euporium à partir d'une phase aqueuse acide (HNO_3 1M et 3M).

Le spectre réalisé pour les phases organiques contactées à 1M d'acide nitrique (Figure 74b) est similaire aux spectres obtenus en milieu faiblement acide : il présente deux pics distincts dont les déplacements chimiques sont semblables aux déplacements chimiques obtenu après contact à une phase aqueuse HNO_3 0,05M (Figure 74a). L'intégration de ces pics donne un nombre de HDEHP liés par cation d'environ 6, cohérent avec la stoechiométrie $M(\text{L})_3(\text{HL})_3$.

En revanche, pour une acidité nitrique de 3M en phase aqueuse, le spectre ne présente plus qu'un seul pic de ^{31}P , légèrement décalé par rapport au pic du phosphore de HDEHP libre (Figure 74c). Une hypothèse est que les HDEHP libres et liés ne seraient plus en échange lent mais en échange rapide et leurs pics seraient alors indissociables. Ces observations témoignent de la formation d'une **espèce différente en milieu acide**, en accord avec le changement d'allure du spectre SLRT (Figure 68).

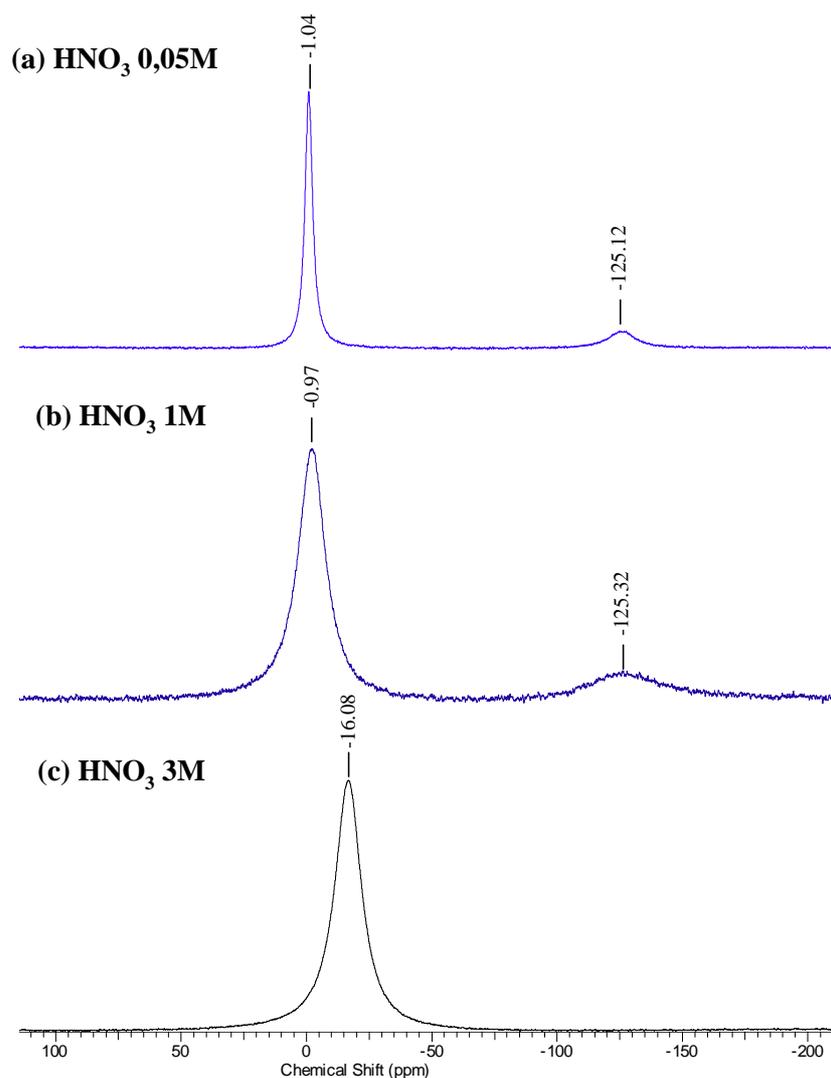


Figure 74 : Spectres RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III) à différentes acidités. $[\text{Eu}]_{\text{org.éq}} \approx 0,01\text{M}$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 0,05M (a), 1M (b) et 3M (c). Température : 20°C.

5.2.1.2.2. Temps de vie et nombre d'hydratation

L'étude SLRT de l'euprimum après son extraction par HDEHP a également été réalisée en milieu acide (HNO_3 1M) et fortement acide (HNO_3 3M).

En présence d'une phase aqueuse nitrique 1M, les spectres réalisés avec HNO_3 et DNO_3 n'ont pas la même allure (Figure 75a). Les espèces ne semblent pas être comparables. Le calcul du nombre d'hydratation n'est donc pas réalisé.

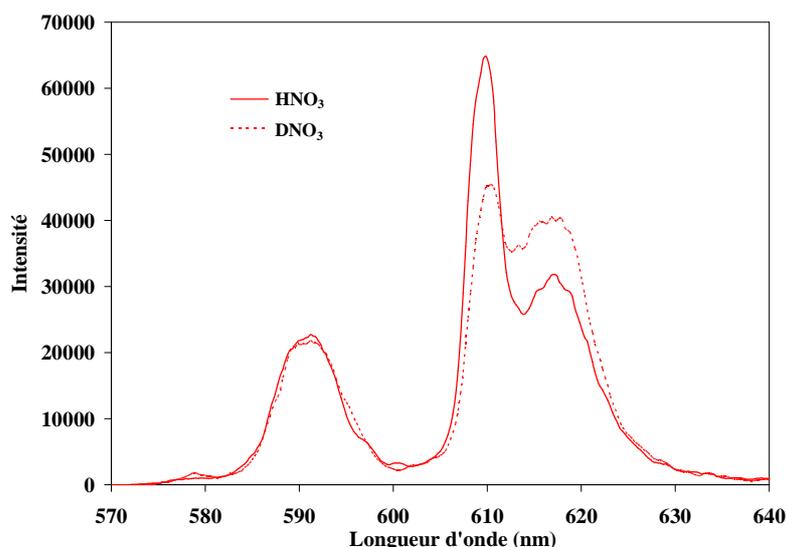


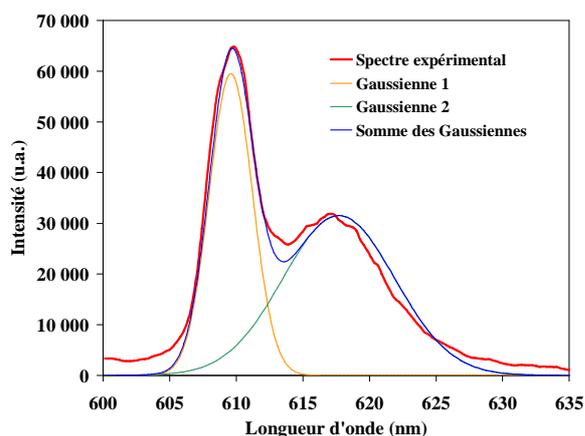
Figure 75 : Spectres SLRT d'Eu(III) en phase organique après extraction par le HDEHP. $[Eu]_{org,éq} = 0,009M$.. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M (—) ou DNO_3 1M (---). Température = 20°C.

A plus forte acidité (HNO_3 3M), on peut constater la présence de la bande de fluorescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ interdite à 579 nm (Figure 68). Les spectres obtenus avec HNO_3 et DNO_3 sont d'allures relativement similaires (Annexe C.3, Figure 124). Le nombre d'hydratation moyen calculé à l'aide des temps de vie de fluorescence est d'environ 0,6. **Une molécule d'eau pourrait être coextraite** dans la sphère de coordination de l'euporium et ainsi lui conférer une asymétrie.

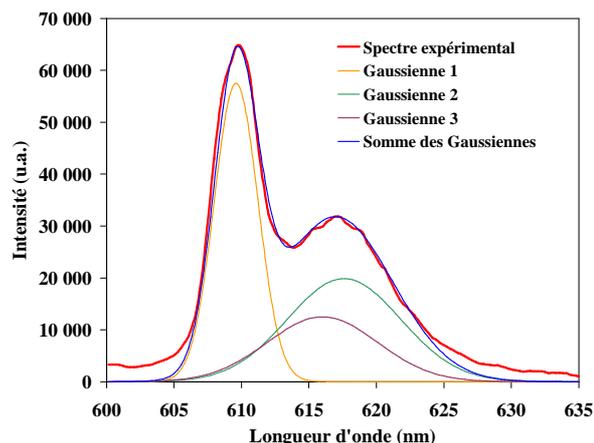
Si l'on compare les différents spectres obtenus (Figure 68), on observe un changement de leur allure avec l'acidité : l'intensité de l'un des deux pics de la bande hypersensible semble augmenter tandis que l'autre diminue, laissant penser à la présence de deux espèces en solution dont les proportions varient avec l'acidité. La bande hypersensible est alors déconvoluée afin de vérifier si tel est le cas (Figure 76).

Les paramètres des gaussiennes associées au spectre réalisé à faible acidité (Figure 69) sont conservés (position du centre et largeur à mi-hauteur). En faisant varier leur intensité, le spectre ne peut pas être déconvolué proprement (Figure 76a et Figure 76c)

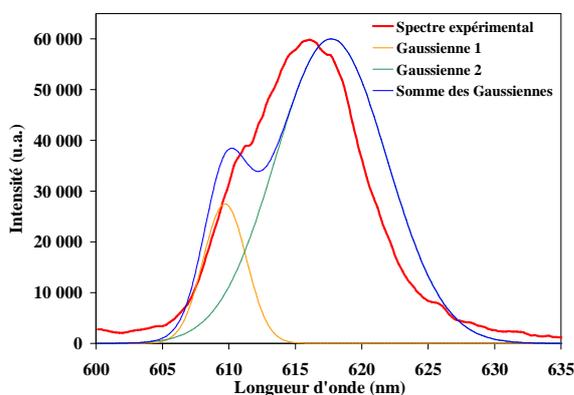
On émet l'hypothèse que l'espèce observée à faible acidité est toujours présente. Le rapport des intensités des deux gaussiennes qui lui sont associé est également conservé. L'ajout d'une troisième gaussienne, centrée à 616,0 nm, et dont l'intensité augmente avec l'acidité, permet de modéliser les bandes hypersensibles (Figure 76b et d). Celle-ci correspondrait à la **présence d'une nouvelle espèce en milieu acide**.



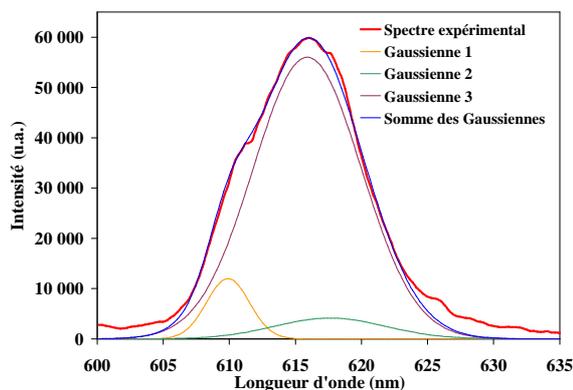
(a) HNO₃ 1M – Modélisation avec deux gaussiennes



(b) HNO₃ 1M – Modélisation avec trois gaussiennes



(c) HNO₃ 3M – Modélisation avec deux gaussiennes



(d) HNO₃ 3M – Modélisation avec trois gaussiennes

Figure 76 : Modélisation de la bande hypersensible des spectres HDEHP-Eu. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ dans HNO₃ 1M ou 3M. Température = 20°C.

En milieu acide, le faible nombre d'hydratation est cohérent avec le fait que HDEHP extrait peu d'eau et les spectres de fluorescence sont en accord avec l'apparition d'une nouvelle espèce lorsque l'on augmente l'acidité.

Tableau 12 : Nombre d'hydratation d'Eu(III) en phase organique après extraction par HDEHP. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ dans HNO₃ ou DNO₃. Température = 20°C.

[HNO ₃] _{aq,éq} (mol.L ⁻¹)	0,001	0,05	1	3
$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (μs)	2809	2857	2055	1036
$\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ (μs)	3740	3704	3000	2355
N _{H₂O}	0,1 ± 0,2	0,1 ± 0,2	-	0,6 ± 0,2

5.2.1.3. Bilan

L'augmentation de l'acidité nitrique en phase aqueuse montre l'apparition d'une nouvelle espèce en phase organique, compatible avec un comportement solvatant de HDEHP

5.2.2. Influence de la concentration de cations

5.2.2.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La sphère de coordination du néodyme complexé par HDEHP a été sondée par UV-Visible en faisant varier la concentration de cations métalliques à faible acidité.

L'isotherme d'extraction du Nd montre des concentrations de métal croissantes en phase organique jusqu'à une certaine saturation à 0,04M (Figure 77a).

L'étude UV-Visible montre un changement de l'allure des spectres (Figure 77b). Cette observation confirme l'existence de plusieurs espèces en fonction de la concentration de métal et est en accord avec la littérature (1.4.3.2 Extraction de cations métalliques) [JEN01] [GAN07a].

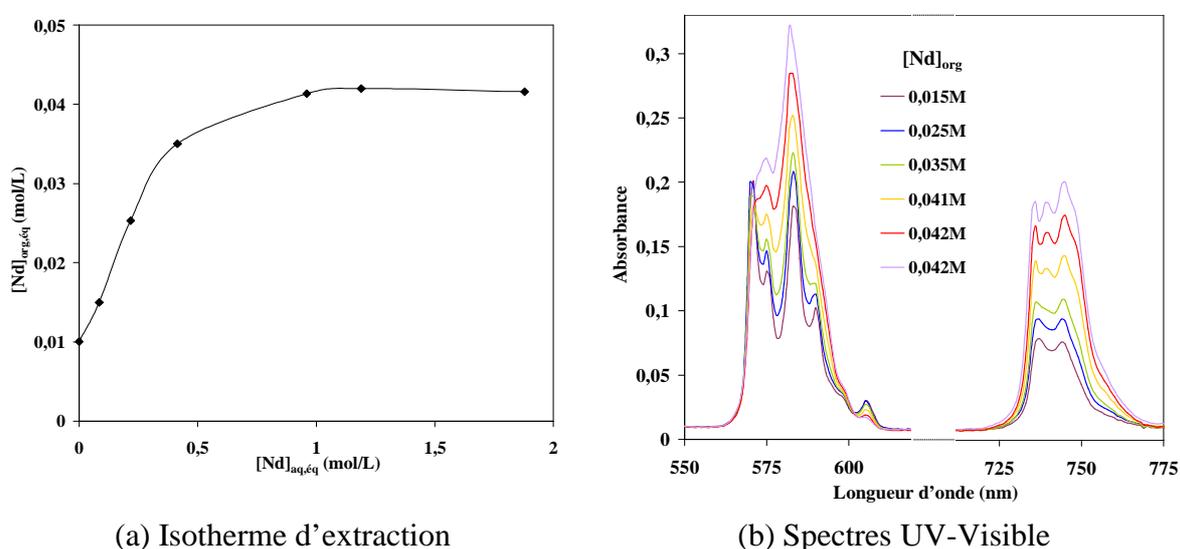
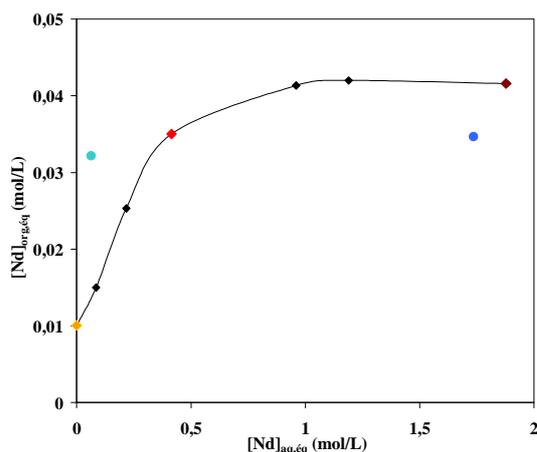


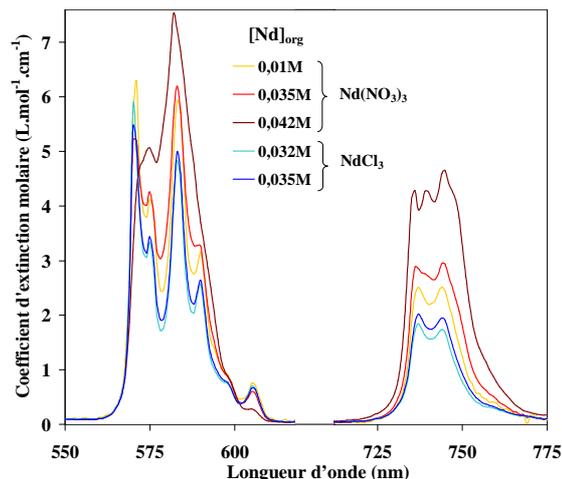
Figure 77 : (a) Isotherme d'extraction du néodyme par HDEHP et (b) spectres UV-Visible correspondants. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ de 0,1 à 2M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

Pour vérifier l'hypothèse d'une extraction de $Nd(NO_3)_3$ émise dans le chapitre 3 (3.2.2.3 Influence des nitrates), l'étude UV-Visible s'est ensuite portée sur le chlorure de néodyme. Le but est de vérifier la présence de nitrates dans les complexes Nd-HDEHP lors de l'extraction de fortes concentrations de néodyme. Pour cela, on compare des spectres réalisés après extraction à partir de phases aqueuses de $Nd(NO_3)_3$ et $NdCl_3$, dans HNO_3 ou HCl , les chlorures n'étant pas extraits [ROB11].

Les spectres réalisés avec $NdCl_3$ (Figure 78b) ont la même allure que ceux réalisés avec le nitrate de néodyme à faible concentration. Ceci pourrait signifier qu'à forte concentration de $Nd(NO_3)_3$ en phase aqueuse, les nitrates jouent un rôle important dans la complexation par HDEHP en phase organique (Figure 78a).



(a) Isotherme d'extraction



(b) Spectres UV-Visible

Figure 78 : (a) Isotherme d'extraction du néodyme par HDEHP et (b) spectres UV-Visible correspondants. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M (◆—), 0,5M (◆—) ou 2M (◆—) dans HNO_3 0,05M ou NdCl_3 0,1M (●—) ou 2M (●—) dans HCl 0,05M. Température : 20°C.

5.2.2.2. ESI-MS

Une solution de HDEHP après extraction de fortes concentrations de néodyme (0,035M) a également été analysée (Figure 79b). En plus des espèces observées précédemment, son spectre laisse apparaître un ion contenant des nitrates dont la formule pourrait être : $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{HL})_3\text{H}]^+$. Des complexes avec nitrates pourraient bien exister en solution organique. A forte concentration de nitrates, HDEHP se comporterait alors comme un extractant solvatant.

Notons toutefois que cette étude n'a pas pu être réalisée avec l'euprium. Les complexes étant assez peu solubles, tant lors de l'extraction que lors de la dilution avant analyse, l'augmentation de la concentration d'euprium conduit à la formation de précipités.

Les phases organiques de HDEHP-Nd réalisées en milieu chlorure ont été analysées par ESI-MS (Figure 79c). Leurs spectres ne laissent apparaître aucune espèce contenant des chlorures. Ces solutions contiennent les mêmes espèces qu'en milieu nitrate à faible concentration métallique. Ceci confirme le fait que les ions chlorure ne sont pas coextraits avec le métal.

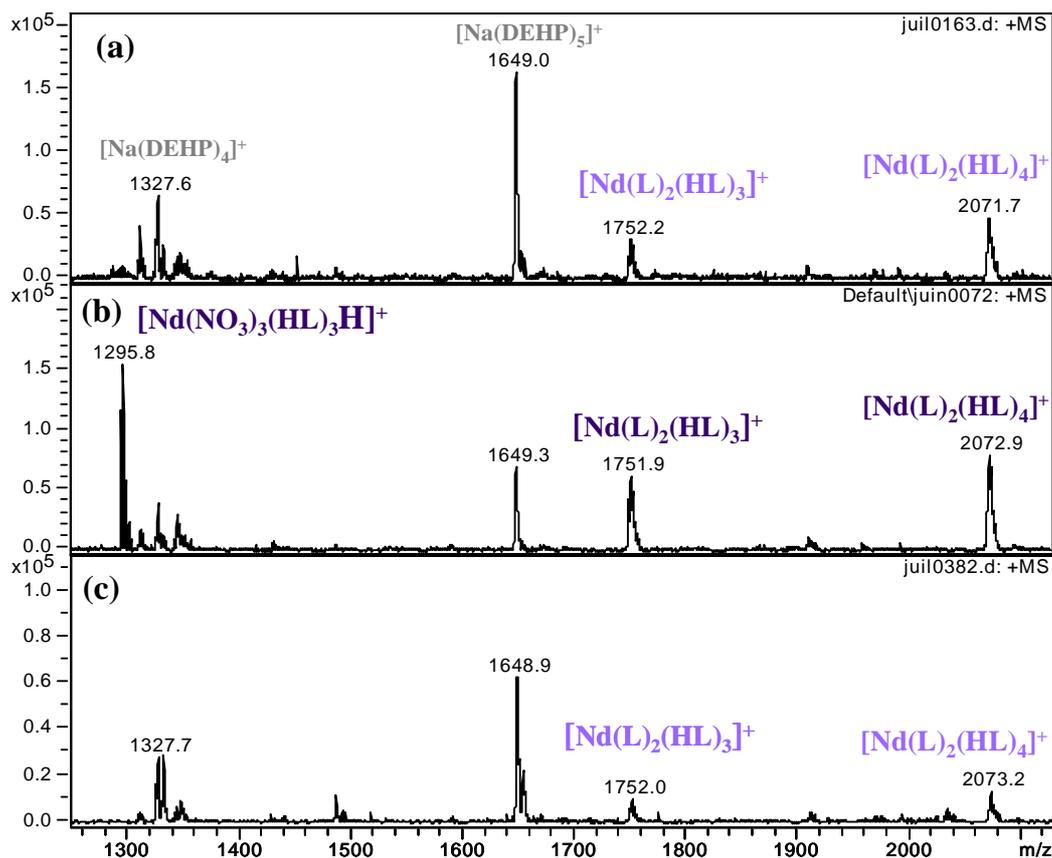


Figure 79 : Spectres ESI-MS de phases organiques de HDEHP après extraction de néodyme
 HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 50V. Dilution 1/100ème dans l'éthanol. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Température 20°C.
 (a) Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 0,05M.
 (b) Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,5M dans HNO_3 0,05M.
 (c) Phase aqueuse initiale : NdCl_3 2M dans HCl 0,05M.

5.2.2.3. Interactions ligand-cation

La participation des groupements fonctionnels de la molécule de HDEHP à la complexation des cations a été étudiée par spectroscopie infrarouge.

Les spectres présentés Figure 80 sont les spectres IR-TF de phases organiques de HDEHP ayant extrait des concentrations de néodyme croissantes.

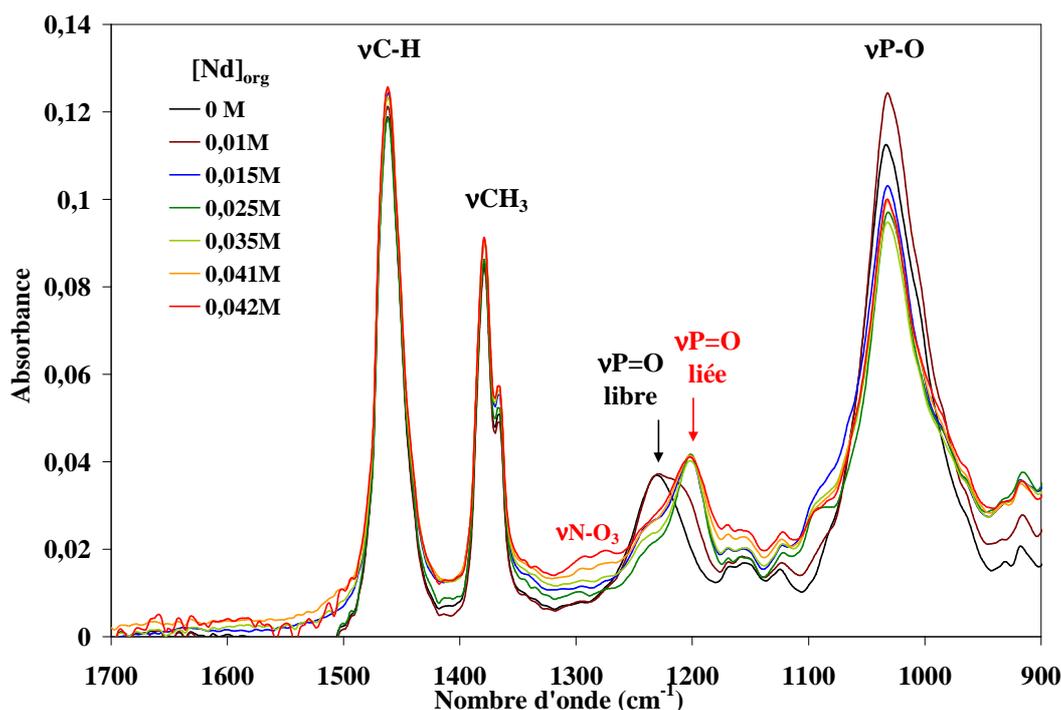


Figure 80 : Spectres IR-TF des phases organiques HDEHP-Nd avec concentrations de métal croissantes.
Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 à 2M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

La liaison P-O du ligand est impliquée dans le processus de complexation puisque celle-ci se décale de 25 cm^{-1} vers les basses fréquences (de 1225 à 1200 cm^{-1}) lorsque le néodyme est extrait. Le groupement P-O-C n'entre pas en jeu dans la complexation (pas de décalage de la bande à 1015 cm^{-1}).

L'apparition d'une légère bande de vibration aux alentours de 1300 cm^{-1} indiquerait la présence de nitrates dans les phases organiques de forte concentration de néodyme. Ceci vient conforter l'hypothèse de l'existence de complexes contenant des nitrates dans de telles conditions.

5.2.2.4. RMN

Des phases organiques de HDEHP dilué dans le dodécane deutéré et ayant extrait Eu(III) à partir d'une phase aqueuse d'acide nitrique 1M ont été analysées par RMN du ^{31}P (Figure 81). Si le but de cette étude était de déterminer le nombre de molécules de HDEHP engagées dans un complexe avec l'euporium, celle-ci a révélé un tout autre phénomène : les pics des phosphores libre et lié coalescent lorsque la concentration de métal en phase organique augmente. Le pic du ^{31}P libre s'élargit et devient alors difficilement dissociable du pic du ^{31}P lié. Ceci indique un **changement dans le mode de complexation du métal**, comme il a été observé lors de l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse. En effet, la présence de 2 pics bien distincts est caractéristique d'un échange lent entre le ligand libre et celui engagé dans un complexe métallique. En revanche, un échange rapide ne permet pas de

les discerner. A forte concentration de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, la présence de nitrates pourrait forcer HDEHP à agir en tant qu'extractant solvant, qui serait alors en échange rapide.

L'intégration de ces pics en vue de calculer le nombre moyen de HDEHP par $\text{Eu}(\text{III})$ est seulement possible pour la plus faible concentration métallique étudiée. Il est d'environ 6 molécules par lanthanide, ce qui est en accord avec des complexes de type $\text{M}(\text{L})_3(\text{HL})_3$ mentionnés dans la littérature.

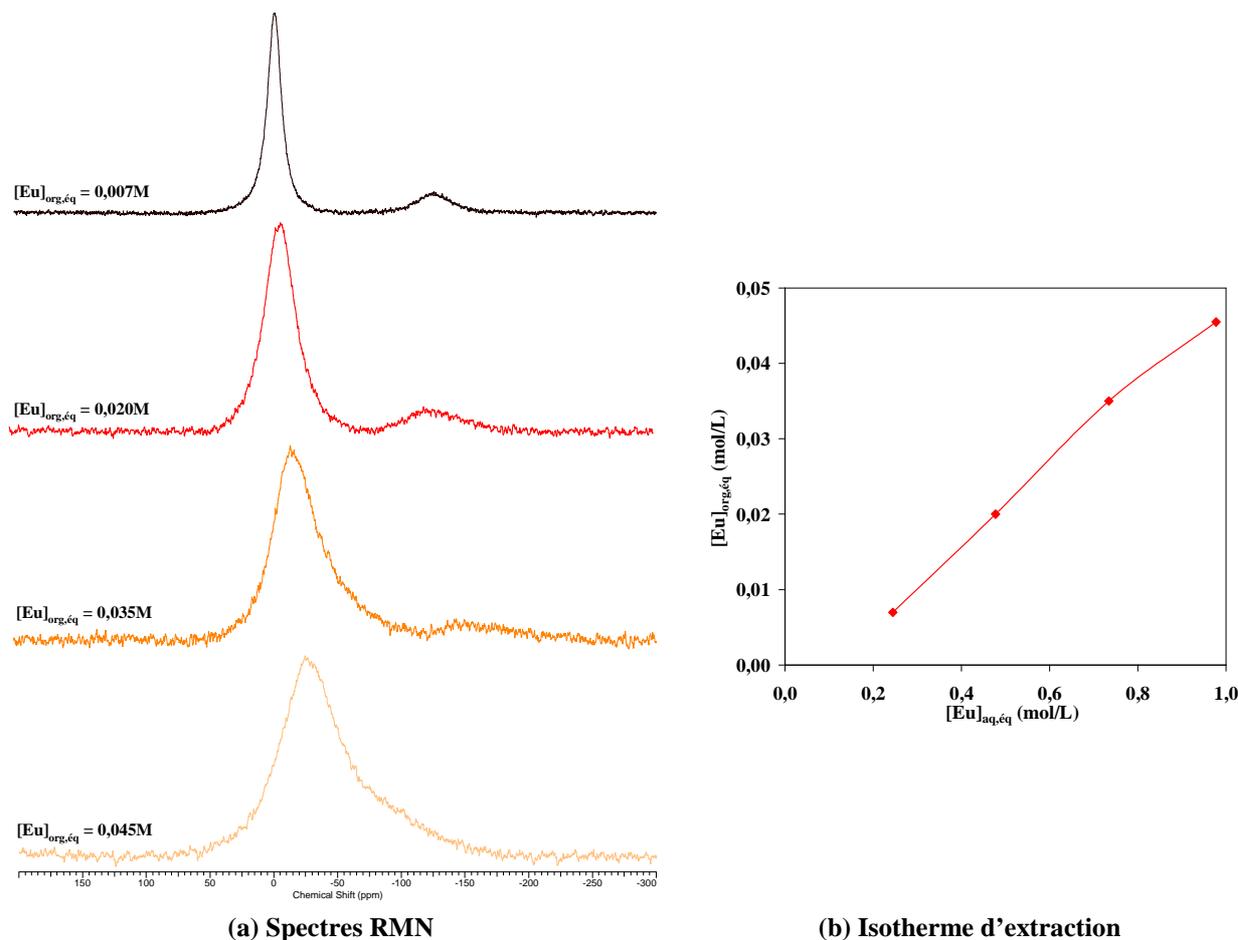


Figure 81 : (a) Spectres RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III) et (b) isotherme d'extraction associé. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ de 0,25 à 1M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

Afin d'obtenir un nombre moyen d'extractants engagés, la température d'analyse a été baissée à 5°C au lieu de 25°C. Ceci a pour effet de ralentir les échanges et de dissocier les pics de ^{31}P (Figure 82). Avec 27% de ^{31}P de HDEHP lié pour 0,035M d'Eu(III) en phase organique, le calcul donne seulement $2,3 \pm 0,5$ molécules d'extractants par métal. Les complexes de stœchiométrie 6 pourraient donc être accompagnés de complexes d'autres stœchiométries.

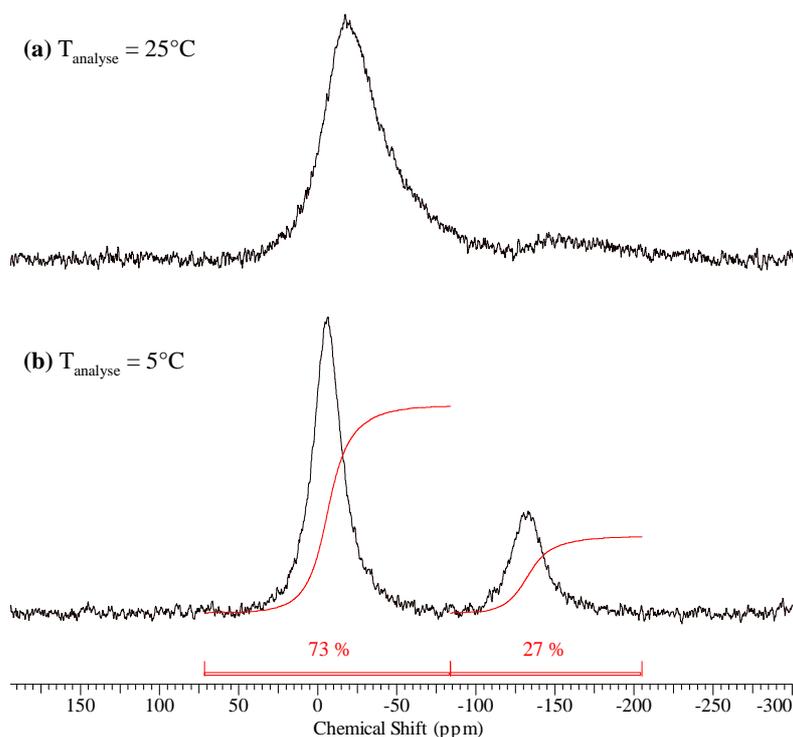


Figure 82 : Spectre RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III) avec une température d'analyse de 5°C . % ^{31}P (—). $[\text{Eu}]_{\text{org.}\text{éq}} = 0,035\text{M}$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,75M dans HNO_3 1M. Température : 20°C .

5.2.3. Bilan

L'utilisation de diverses techniques complémentaires a permis de caractériser les complexes métalliques de HDEHP.

A faible acidité et faible concentration de cations métalliques (HNO_3 0,001 et 0,05M), la stoechiométrie $\text{M}(\text{L})_3(\text{HL})_3$ peut être retenue. Dans la structure de ce complexe où le groupement POOH de l'extractant permet l'interaction avec le cation, les molécules de HDEHP sont liées entre elles par liaison hydrogène.

En milieu acide (HNO_3 3M) ou à forte concentration de nitrates en phase aqueuse, HDEHP se comporterait comme un extractant solvatant : des complexes de type $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{HL})_x$ sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

5.3. Complexes DMDOHEMA-HDEHP

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le DMDOHEMA forme des complexes de type $D_xM(NO_3)_3(H_2O)_y$ dans toutes conditions étudiées alors que HDEHP forme des complexes de type $M(L)_3(HL)_3$ à faible acidité et faible concentration de cation et des complexes de type $M(NO_3)_3(H_2O)(HL)_z$ pour de fortes concentrations de nitrate en phase aqueuse.

Cette partie a pour objectif de décrire les espèces formées en présence des deux extractants en faisant varier la concentration de soluté en phase aqueuse (acide ou nitrates métalliques).

5.3.1. Caractérisation des complexes

5.3.1.1. Détermination de la stoechiométrie et stabilité des ions en phase gaz

5.3.1.1.1. ESI-MS

Les études ESI-MS des phases organiques de DMDOHEMA ou de HDEHP seuls ayant extrait Nd(III), Eu(III) ou Am(III) ont permis de déterminer les stoechiométries globales $D_xM(NO_3)_3$ et $M(L)_3(HL)_3$. L'utilisation de cette technique d'analyse pour caractériser les espèces formées avec le mélange des deux extractants devrait permettre d'observer les ions correspondant à ces mêmes complexes et éventuellement observer la présence de nouvelles espèces. Gannaz [ANT08] avait notamment observé des espèces mixtes avec le néodyme en milieu HNO_3 1M-LiNO₃ 2M. On cherche donc à compléter cette étude en élargissant les conditions expérimentales.

Des spectres de masse à ionisation électrospray de phases organiques DMDOHEMA-HDEHP ayant extrait l'euporium ou le néodyme à différentes acidités ont été réalisés (Figure 83). Dans ces différents domaines d'acidité, les spectres du mélange montrent la présence d'ions contenant les deux extractants :

- $[DLMNO_3]^+$ et $[D_2LMNO_3]^+$;
- $[D_2LM]^{2+}$ et $[D_3LM]^{2+}$;
- $[D_2L_2M]^+$ et $[DL_2M]^+$.

et des ions ne contenant que le diamide :

- $[D_xM]^{3+}$ avec $3 \leq x \leq 8$;
- $[D_2MNO_3]^{2+}$, $[D_3MNO_3]^{2+}$;
- $[DM(NO_3)_2]^+$, $[D_2M(NO_3)_2]^+$.

Les mêmes espèces sont observées avec l'euprimum et le néodyme. Si les espèces diamide-M sont toujours présentes, les espèces HDEHP-M observées lors de l'analyse ESI-MS des phases organiques de HDEHP seul ayant extrait l'euprimum (Figure 70a), ne semblent plus être visibles sur les spectres du mélange d'extractant. En effet seul l'ion $[M(L)_2(HL)_3]^+$ pourrait encore être présent car celui-ci possède une même masse voisine de celle de l'ion $[D_2L_2M]^+$ (respectivement $m/z = 1751$ et 1753 pour le pic de base avec Nd). Si la fragmentation MS^2 de l'ion induit la perte d'une molécule de diamide (Figure 85b), prouvant l'attribution à l'espèce $[D_2L_2M]^+$, néanmoins l'ion $[M(L)_2(HL)_3]^+$ pourrait y être superposé.

Les mêmes espèces sont présentes dans les domaines d'acidité étudiés. Cependant, les pics des ions contenant des nitrates sont très peu intenses à faible acidité.

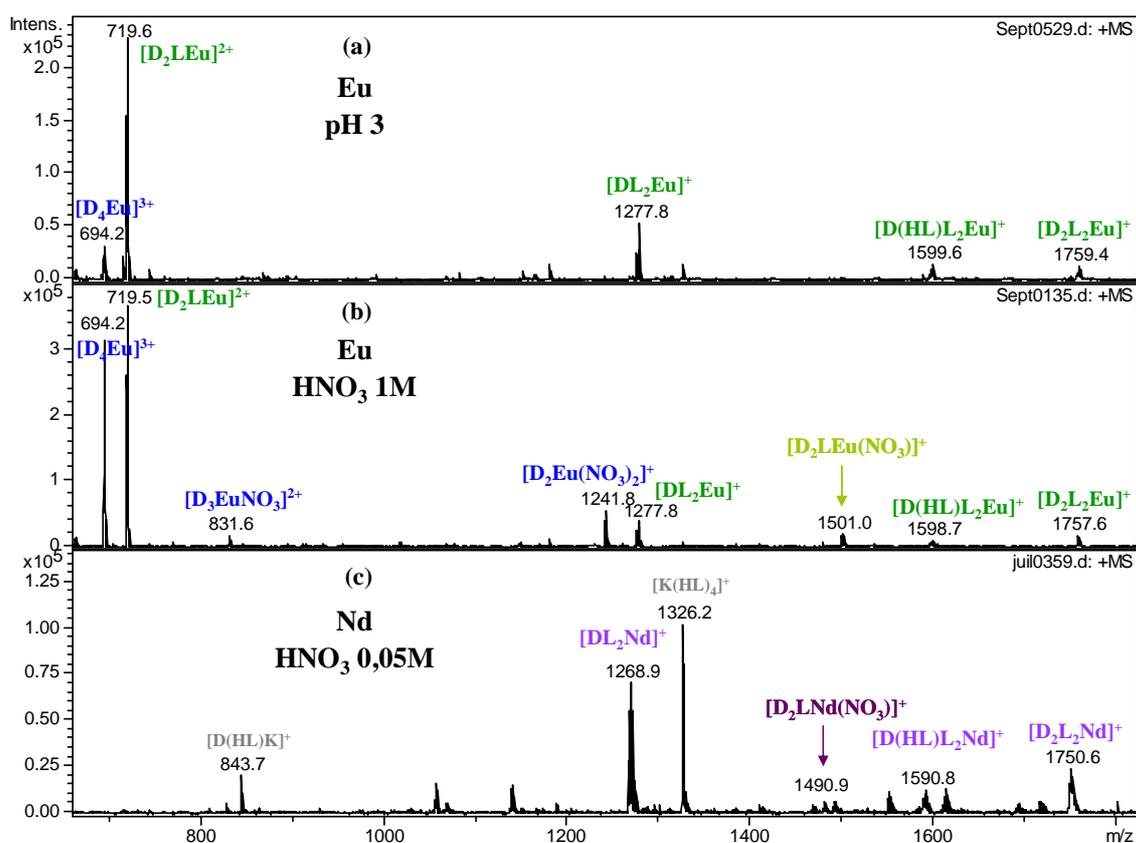


Figure 83 : Spectres ESI-MS de phases organiques de HDEHP et DMDOHEMA-HDEHP après extraction d'Eu(III) ou Nd(III). D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 70V. Dilution $1/10^{\text{ème}}$ dans l'éthanol puis $1/100^{\text{ème}}$ dans acétonitrile/eau avant analyse. Température : 20°C.

- (a) Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH.
Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,1M à pH 3.
- (b) Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH.
Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M/ $LiNO_3$ 2M.
- (c) Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,3M + HDEHP 0,3M dans le TPH.
Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ dans HNO_3 0,05M.

Il a été montré précédemment (3.2 Extraction d'Eu(III) et Am(III)) que les facteurs de séparation Eu/Am sont dépendants de la composition du solvant. Dans le but de vérifier si une différence de stoechiométrie pourrait être à l'origine de ces changements, la complexation

d'Am(III) et Eu(III) en milieu homogène (EtOH) par le mélange d'extractants a été étudiée par ESI-MS (Figure 84). Le spectre laisse apparaître des ions de mêmes stœchiométries pour les deux métaux. L'intensité des ions d'Am est supérieure à celle des ions d'Eu, indiquant une complexation légèrement plus grande pour l'américium que pour l'euporium.

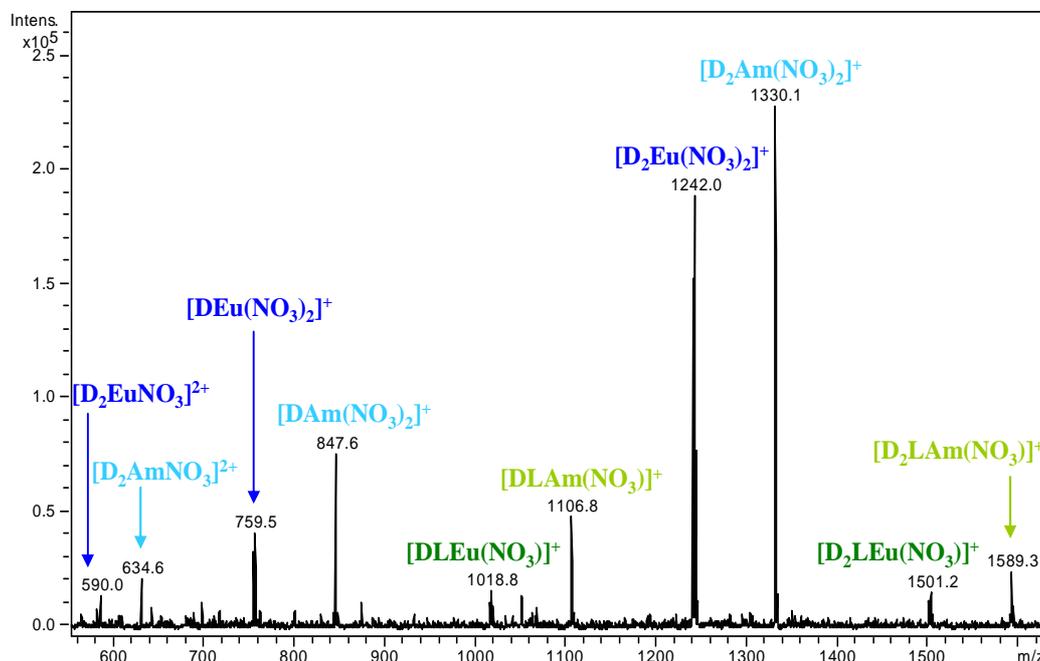


Figure 84 : Spectre ESI-MS d'une solution DMDOHEMA-HDEHP-Am-Eu.

D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 70V. Dilution $\frac{1}{2}$ dans l'éthanol avant analyse. DMDOHEMA $4.10^{-4}M$, HDEHP $2.10^{-4}M$, $Am(NO_3)_3$ $2.10^{-4}M$, $Eu(NO_3)_3$ $2.10^{-4}M$, HNO_3 $2.10^{-3}M$ dans EtOH. Température : $20^\circ C$.

Pour avoir des informations sur la stabilité des ions en phase gaz et les interactions extractant-M, les spectres de fragmentation des ions mixtes sont réalisés (Figure 85). Les mêmes chemins de fragmentation sont obtenus pour Nd(III), Eu(III) et Am(III). Les ions les plus stables en phase gaz sont $[D_3LM]^{2+}$, $[D_2LMNO_3]^+$ et $[DL_2M]^+$. Leur fragmentation conduit à la rupture des chaînes alkyles des molécules extractantes avant le départ d'un ligand. Ceci témoigne d'une forte interaction M-ligand plutôt de nature électrostatique [LOO97] [LOO00] [DAN02].

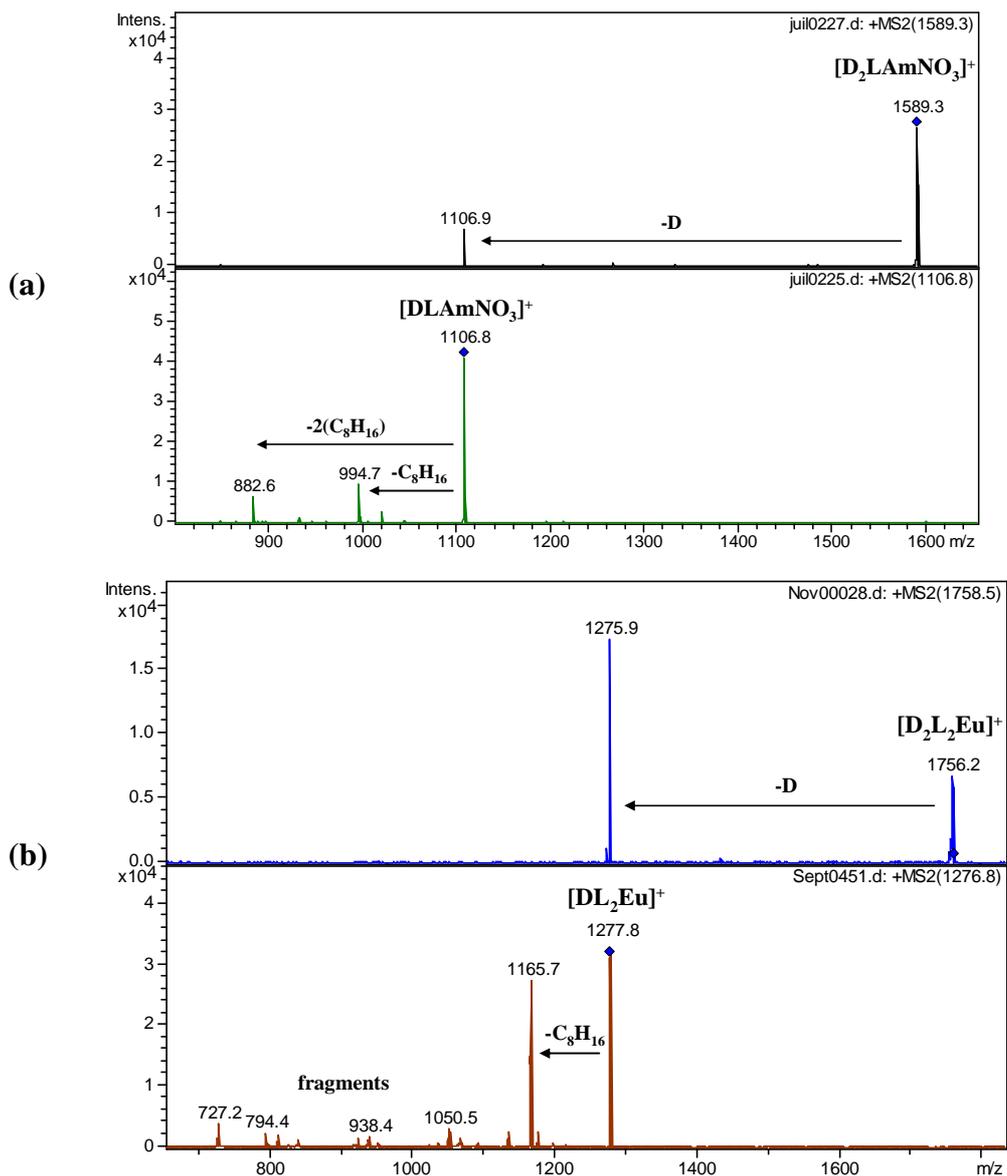


Figure 85 : Spectres de fragmentation (MS²) d'ions mixtes (a) [DLAmNO₃]⁺ et [D₂LAmNO₃]⁺, (b) [D₂L₂Eu]⁺ et [DL₂Eu]⁺. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

Les graphiques de l'intensité relative des pics observés en ESI-MS en fonction de la tension du skimmer 1 montrent l'apparition successive des espèces [D₃LM]²⁺, [D₂LM]²⁺ et [DL₂M]⁺ avec l'augmentation de la tension de cône quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse (Figure 86). L'ion [D₃LM]²⁺ se fragmente par perte d'une molécule de diamide avec l'augmentation de la tension pour donner [D₂LM]²⁺, tandis que [DL₂M]⁺, présent seulement à forte tension de cône, pourrait être issu de [D₂L₂M]⁺. Les intensités des espèces contenant des nitrates restes relativement faibles. Les ions [D_xM]³⁺ pour x ≥ 5 sont probablement formés pendant l'étape d'ionisation et transfert en phase gaz car ils disparaissent dès 40V (cf. Annexe C.4).

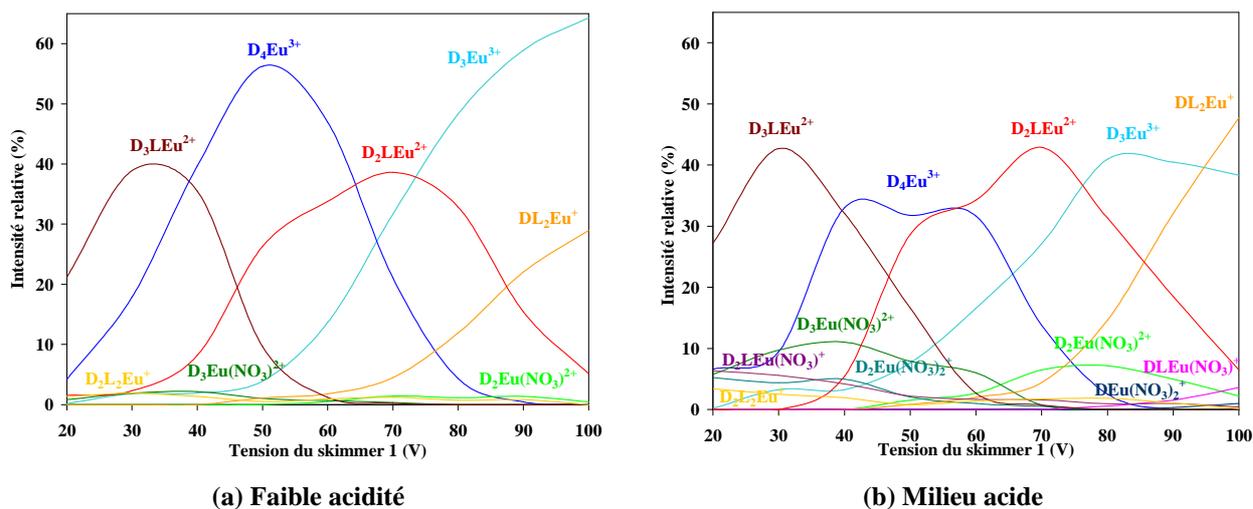


Figure 86 : Intensités relatives des pics des espèces identifiées par ESI-MS en fonction de la tension de cône pour les phases organiques DMDOHEMA-HDEHP-Eu. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90. Dilution 1/10^{ème} dans l'éthanol puis 1/100^{ème} dans acétonitrile/eau avant analyse. Température : 20°C.

Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH.

Phase aqueuse initiale : (a) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M à pH 3 (b) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M/ LiNO_3 2M.

Remarque : Pour plus de clarté, les intensités relatives des espèces $[\text{D}_x\text{Eu}]^{3+}$ pour $5 \leq x \leq 9$ ont été retirées du graphique. Leur allure est similaire à celle observée pour le DMDOHEMA seul (Figure 64).

Ces graphiques ont été tracés pour différentes conditions opératoires afin d'évaluer l'influence de la concentration d'extractant ou de métal sur l'intensité des différents ions (cf. Annexe C.4, Figure 130 et Figure 131). De ces études de variation de tension de cône, il en ressort que :

- La proportion des espèces mixtes diminue au détriment des espèces diamide-M lorsque l'on augmente la concentration de cation métallique ;
- La proportion des espèces mixtes par rapport aux espèces diamide-M augmente avec la concentration de HDEHP et diminue lorsque la concentration de DMDOHEMA augmente ;
- En milieu acide, les intensités des ions contenant des nitrates sont plus importantes qu'à pH 3 (Figure 86).

Ainsi, des espèces mixtes où les deux extractants sont fortement liés au cation, avec présence de nitrates, ont été observées par ESI-MS. La stoechiométrie et la stabilité des ions suggèrent la complexation du cation métallique par 1 à 3 molécules de diamide et 1 à 3 molécules de HDEHP, avec présence de nitrates en milieu acide, et ces complexes coexisteraient avec les complexes de diamide. Les espèces $\text{D}_x\text{L}_3\text{M}$, $\text{D}_x\text{L}_2\text{MNO}_3$ et $\text{D}_y\text{M}(\text{NO}_3)_3$ avec $1 \leq x \leq 3$ et $2 \leq y \leq 4$ sont compatibles avec les ions observés et les stoechiométries semblent identiques pour Nd, Eu et Am.

5.3.1.1.2. RMN

Comme dans le cas des complexes HDEHP-M, la RMN du ^{31}P a été envisagée pour déterminer le nombre de HDEHP liés au cation. Dans le cas d'un échange lent, le nombre de molécules de HDEHP liées par cation métallique peut être calculé à partir de l'intégrale du pic de ^{31}P lié (Tableau 13). La proportion d'extractant acide par cation semble dépendre de la concentration métallique en phase organique : le nombre de molécules de HDEHP par Eu(III) augmente d'environ 3 à 4 lorsque la concentration d'Eu passe de 0,013 à 0,058M. De plus, le ^{31}P de HDEHP lié se décale vers les plus faibles déplacements chimiques, ce qui pourrait provenir de la formation d'une nouvelle espèce (Figure 87).

En l'absence de diamide, HDEHP a tendance à former des complexes avec 6 molécules d'extractants (cf. 5.2.2.4 RMN).

Tableau 13 : Nombre de molécules de HDEHP liées à l'euporium dans les phases organiques de DMDOHEMA-HDEHP-Eu. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 0,001M ou 0,05M. Température : 20°C.

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}}$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{Eu}]_{\text{org,éq}}$ (mol.L ⁻¹)	Nombre de HDEHP liés par Eu
0,001	0,020	2,8 ± 0,3
0,05	0,013	3,0 ± 0,3
0,05	0,039	3,6 ± 0,4
0,05	0,058	3,9 ± 0,4

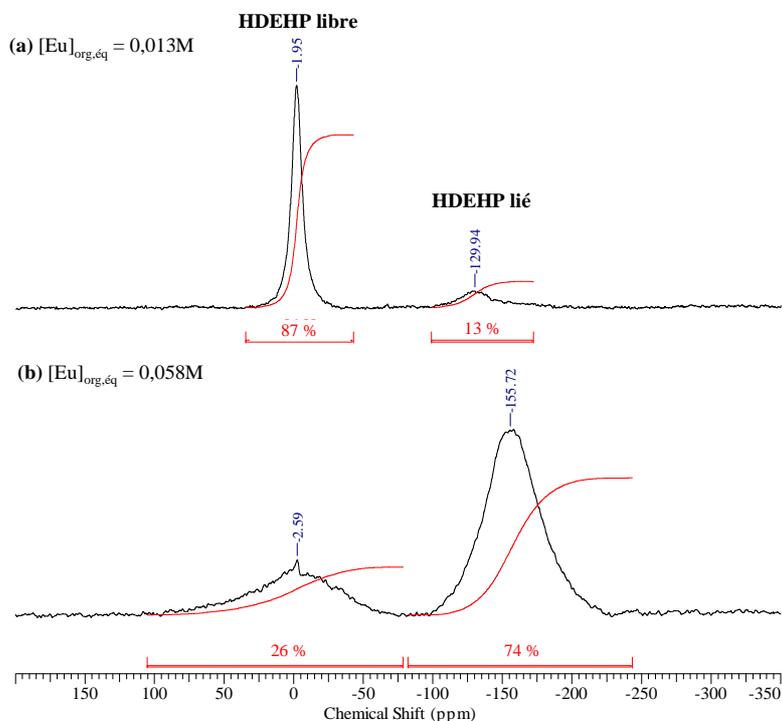


Figure 87 : Spectre RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III) par le mélange DMDOHEMA-HDEHP. % de ^{31}P (—). Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,02 (a) ou 0,1M (b) dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

L'étude a ensuite été réalisée en milieu acide avec concentration d'euprium croissante. Le même phénomène de coalescence des pics du ^{31}P , observé avec HDEHP en milieu acide (cf. 5.2.2.4 RMN), est observé avec le mélange DMDOHEMA-HDEHP : les pics des phosphores libre et lié coalescent lorsque la concentration de métal en phase organique augmente et deviennent difficilement dissociables. Les molécules de HDEHP sont alors en échange rapide dans la phase organique fortement chargée en cation. Ceci signifierait que les interactions HDEHP-M sont diminuées lorsque la concentration de cation augmente, et irait dans le sens de la formation d'un complexe solvant et non d'une déprotonation de HDEHP comme on l'observe à faible concentration.

Ainsi, un **changement dans le mode de complexation** du métal par le mélange d'extractants lorsque la concentration d'euprium en phase organique augmente est à envisager.

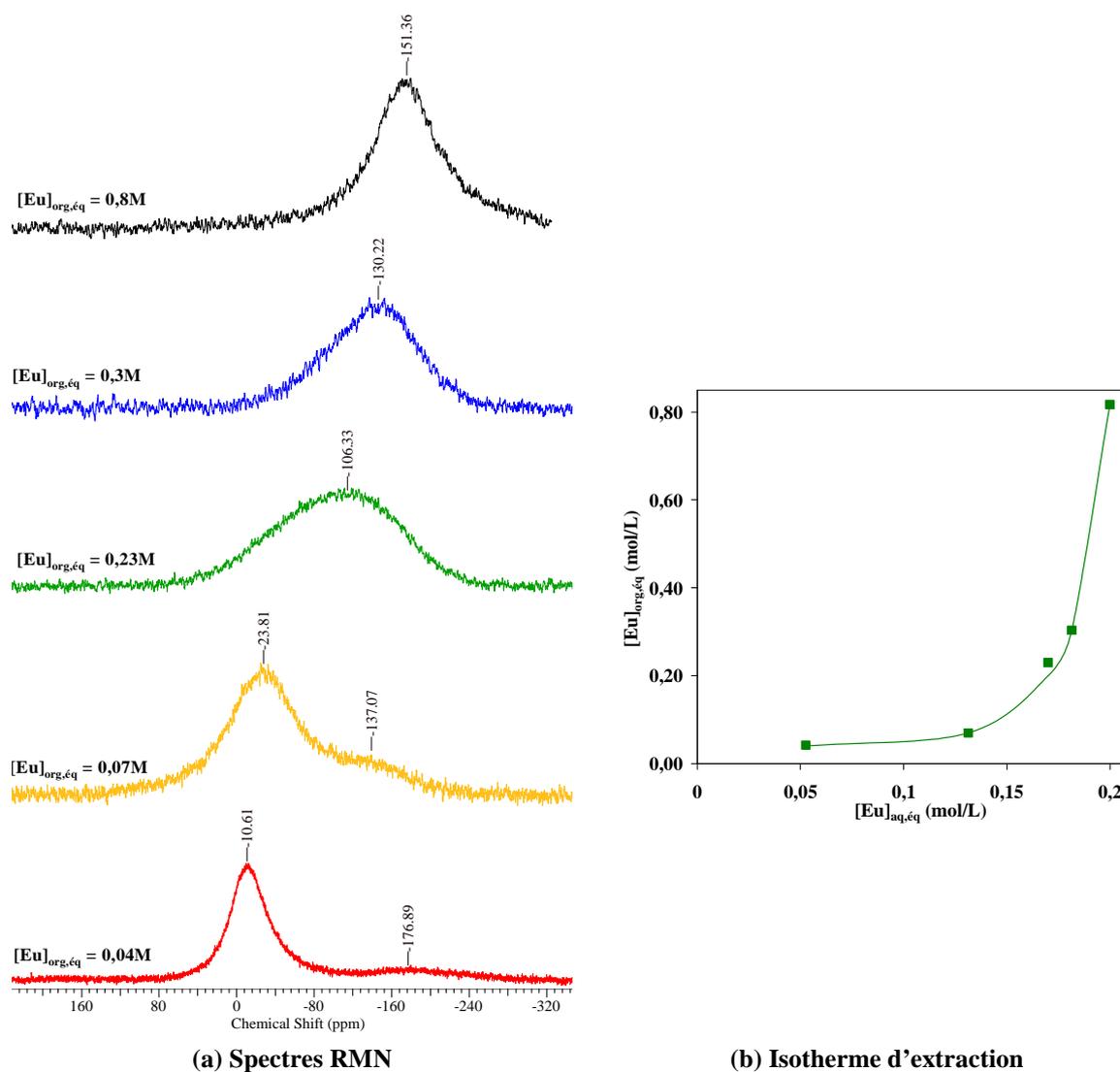


Figure 88 : (a) Spectres RMN du ^{31}P de HDEHP après extraction d'Eu(III) par le mélange DMDOHEMA-HDEHP et (b) isotherme d'extraction associé. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ de 0,1 à 1M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

5.3.1.2. Structure des complexes

5.3.1.2.1. Interactions ligand-cation

Dans les sous-chapitres précédents, l'analyse des spectres infrarouges des phases organiques de DMDOHEMA ou HDEHP seuls (Figure 62 et Figure 80) montrent que l'extraction du néodyme se traduit par un décalage de la bande P=O pour l'acide dialkylphosphorique et de la bande C=O pour le diamide, avec présence de nitrates pour ce dernier. Les spectres IR-TF des phases organiques après extraction de Nd par le mélange de ces deux extractants (Figure 89) présentent un décalage de ces deux bandes de vibration, $\nu_{C=O}$ et $\nu_{P=O}$. Ceci indique que **les deux extractants participent à l'extraction** du métal. Le décalage de la bande $\nu_{P=O}$ est toutefois moindre en milieu acide (Figure 89b). On observe également une intensification des bandes de vibration caractéristiques des nitrates, traduisant leur présence en phase organique, ainsi que le décalage progressif de la bande carbonyle du diamide. Ceci peut s'expliquer par le fait que la concentration de $Nd(NO_3)_3$ étant croissante, la présence de nitrates en phase aqueuse favorise l'extraction par le diamide.

Ces observations sont cohérentes avec la participation des deux extractants dans un complexe mixte, mais pourrait également provenir de la formation de complexes diamide-M et HDEHP-M.

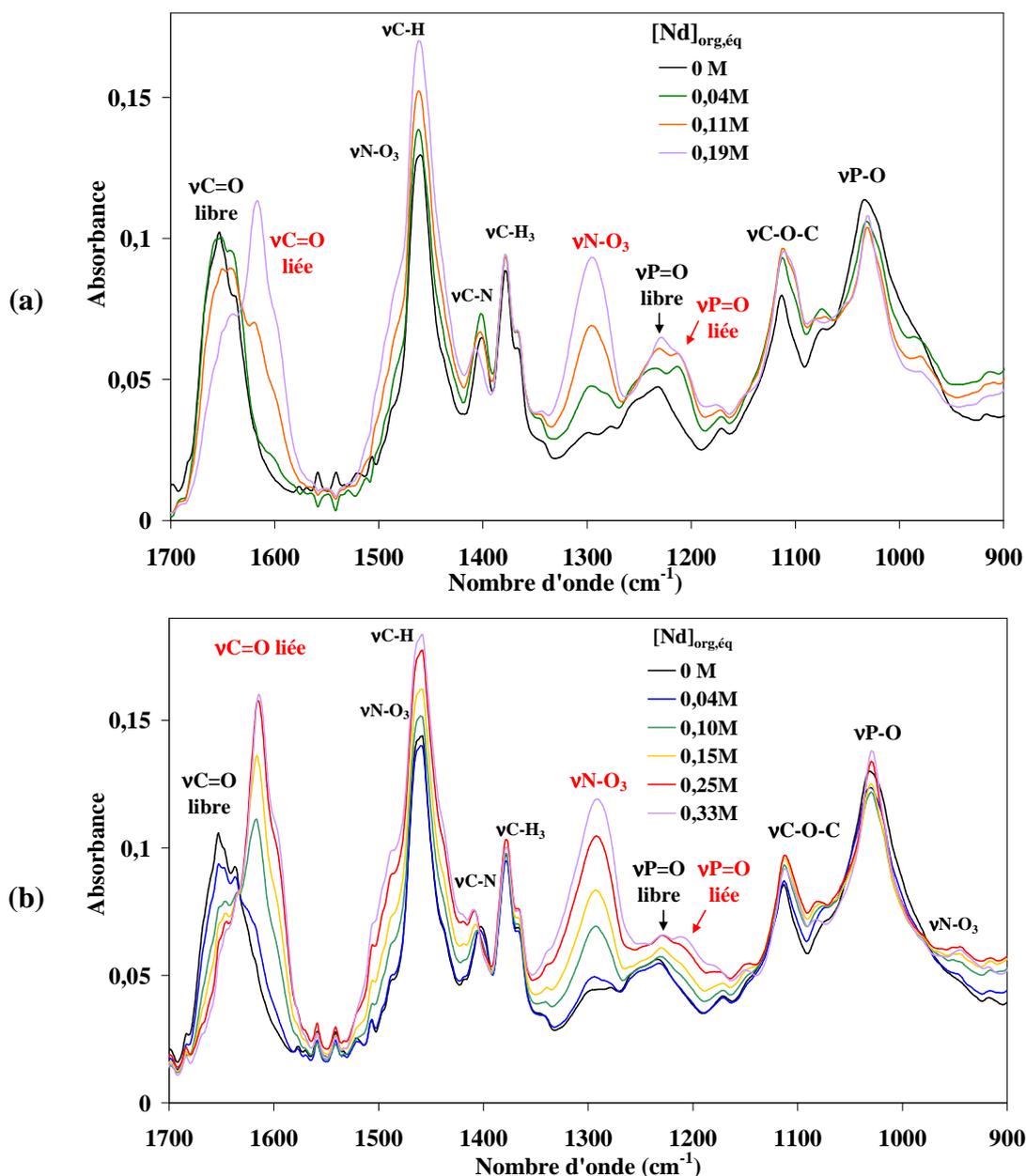


Figure 89 : Spectres IR-TF de phases organiques DMDOHEMA-HDEHP après extraction de Nd de concentration croissante. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : (a) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0 à 1 M dans HNO_3 0,05M, (b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0 à 3M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

5.3.1.2.2. Caractérisation de la sphère de coordination

5.3.1.2.2.1. Influence de l'acidité sur les spectres UV-Visible

Les environnements des cations métalliques Pr(III), Nd(III) et Am(III) ont été sondés par spectrophotométrie UV-Visible après extraction par le mélange de ces deux extractants à diverses acidités en phase aqueuse (Figure 90). Les spectres des solutions de néodyme (Figure 90a) n'ont pas la même allure suivant l'acidité et les spectres des solutions de praséodyme et d'américium présentent des décalages en longueur d'onde de leurs pics caractéristiques.

L'environnement du cation après son extraction par le mélange d'extractants semble dépendre de l'acidité en phase aqueuse.

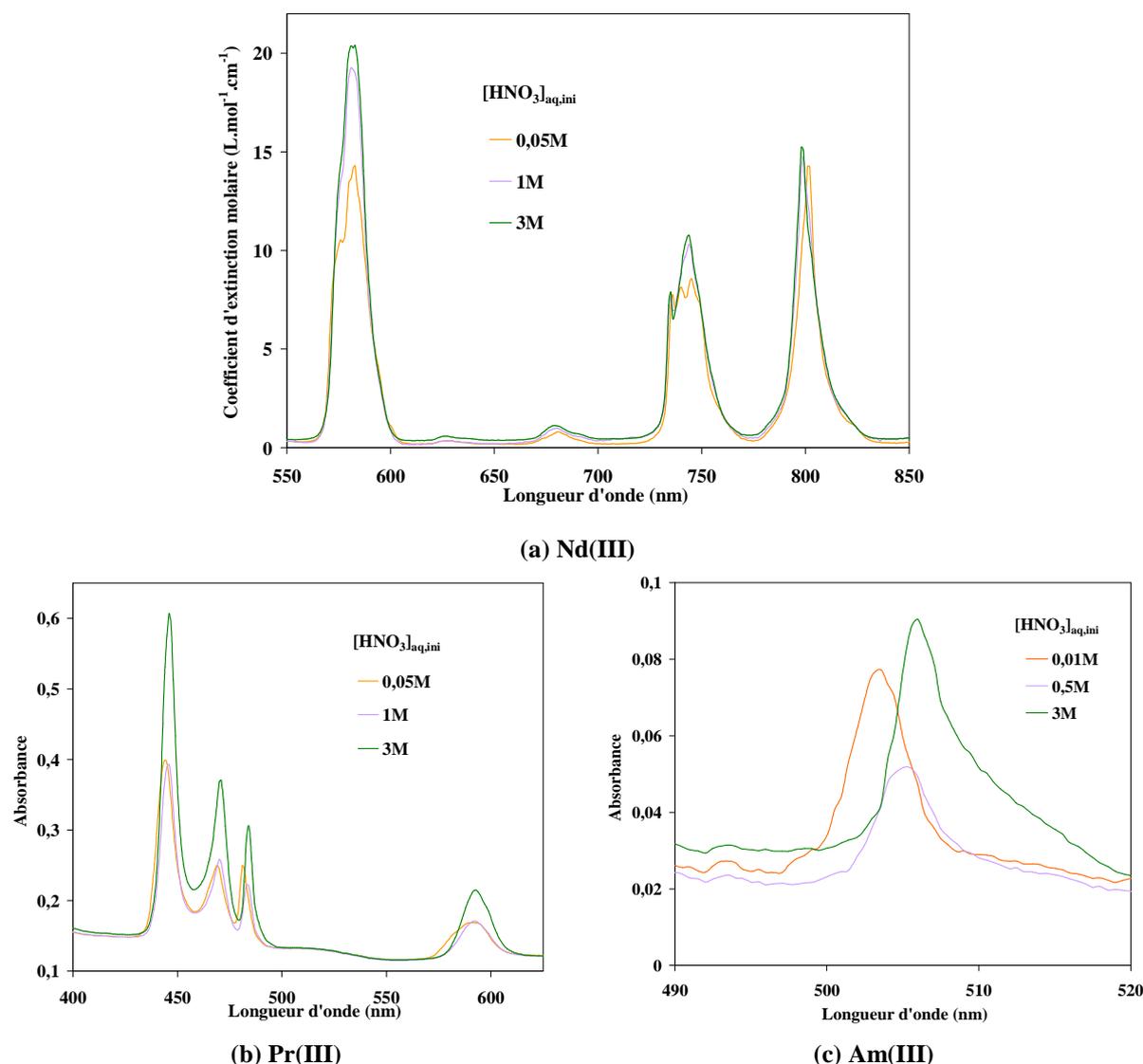


Figure 90 : Spectres UV-Visible du néodyme(III), du praséodyme(III) et de l'américium(III) après extraction par le mélange DMDOHEMA-HDEHP à différentes acidités. Phase organique : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse : (a) Nd(NO₃)₃ (b) Pr(NO₃)₃ ou (c) Am(NO₃)₃ dans HNO₃ 0,01 ou 0,05M (—), 0,5 ou 1M (—), ou 3M (—). Température : 20°C.

Ces spectres sont comparés aux spectres réalisés après extraction des cations métalliques par les extractants DMDOHEMA et HDEHP seuls dans le TPH, pour chaque domaine d'acidité.

A faible acidité, avec le néodyme(III), le spectre du mélange diffère des spectres des extractants seuls et ne correspond pas à leur combinaison (Figure 91a). Avec le praséodyme(III) ou l'américium(III) (Figure 91b et c), la comparaison des spectres des phases organiques avec extractants seuls et mélange montre principalement des décalages en longueur d'onde. La sphère de coordination du métal en présence du mélange extractant

diffère des deux systèmes unitaires. Ceci met en évidence l'existence d'une nouvelle espèce pour le mélange DMDOHEMA-HDEHP à faible acidité, et est en accord avec les études ESI-MS montrant une espèce mixte.

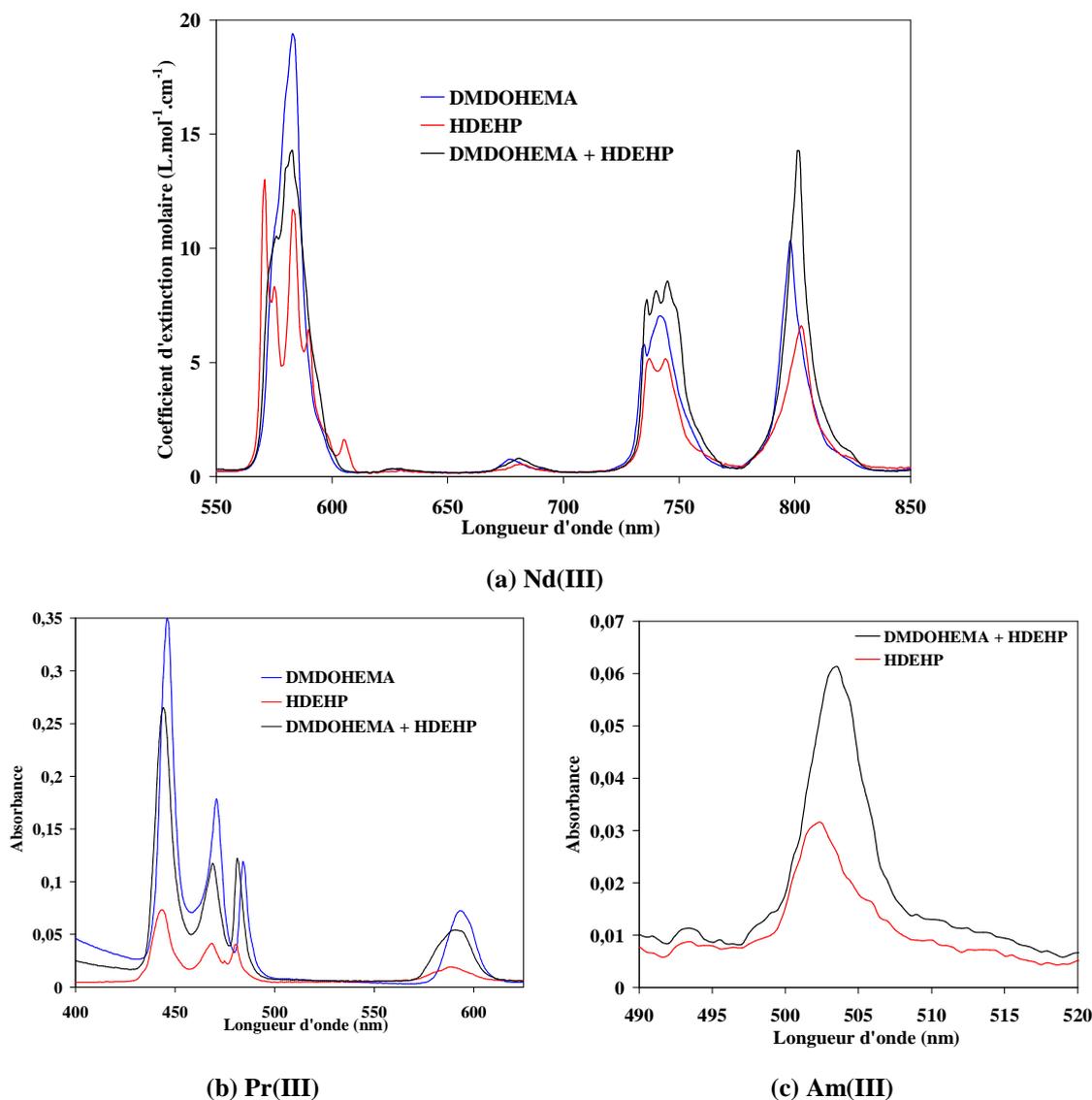


Figure 91 : Spectres UV-Visible du néodyme(III), du praséodyme(III) ou de l'américium(III) après extraction par les extractants seuls ou le mélange. $[Nd]_{org,eq} = 0,015$ (—), $0,025$ (—) ou $0,04M$ (—). Phase organique initiale : DMDOHEMA $0,6M$ (—), HDEHP $0,3M$ (—) ou DMDOHEMA $0,6M$ + HDEHP $0,3M$ (—) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : (a) $Nd(NO_3)_3$ $0,05$ ou $0,5M$ dans HNO_3 $0,05M$, (b) $Pr(NO_3)_3$ $0,1M$ ou $0,5M$ dans HNO_3 $0,05M$, (c) $Am(NO_3)_3$ $1,5 \cdot 10^{-4}M$ à HNO_3 $0,01M$. Température : $20^\circ C$.

En milieu acide HNO_3 $1M$, les cations étant trop peu extraits par l'acide dialkylphosphorique, le spectre d'une solution organique HDEHP-M n'a pas été réalisé. Les spectres UV-Visible obtenus après extraction de Nd(III) ou Pr(III) par le mélange extractant et par le diamide sont relativement similaires mais comportent tout de même de petites différences (Figure 92). Pour les solutions de néodyme, l'allure et l'intensité des spectres au niveau des pics à 740 et 800 nm sont légèrement différentes, et les deux spectres du

praséodyme diffèrent par un léger décalage en longueur d'onde aux alentours de 470 et 484 nm.

Ces différences pourraient provenir du fait que les espèces diamide-M soient majoritaires et la sphère de coordination du métal serait légèrement modifiée par la présence d'une deuxième espèce.

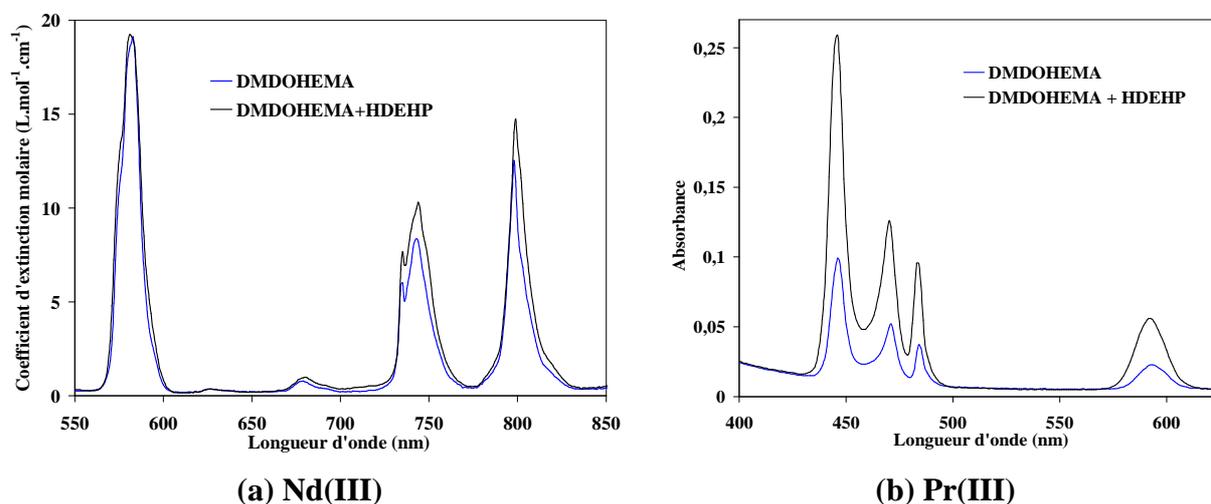
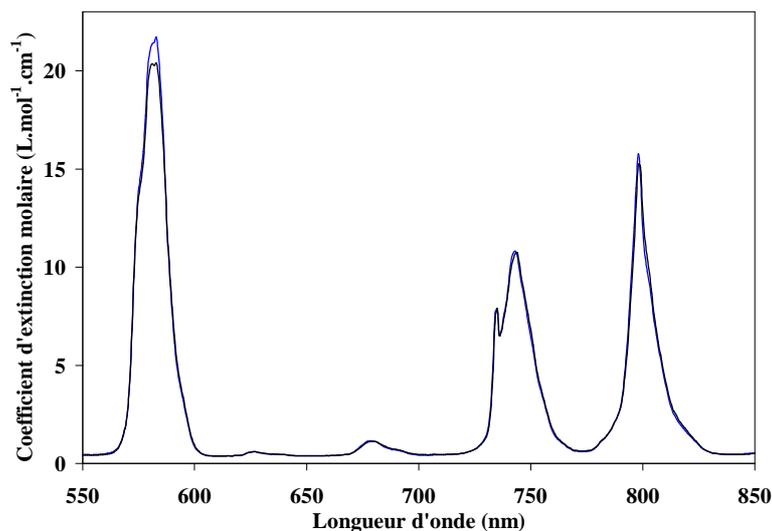
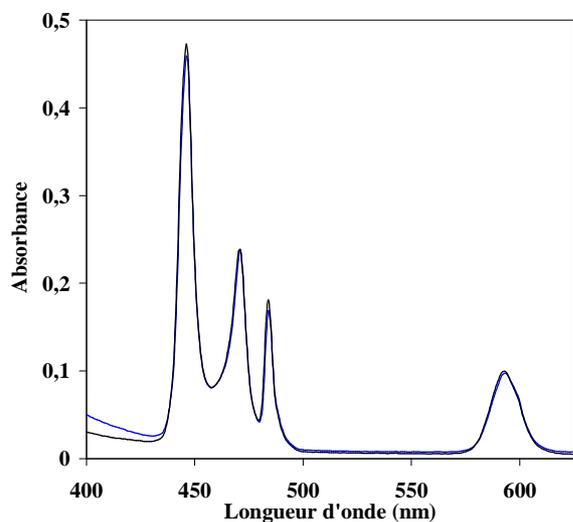


Figure 92 : Spectres UV-Visible du néodyme(III) et du praséodyme(III) après extraction par le DMDOHEMA seul ou le mélange DMDOHEMA-HDEHP. (a) $[Nd]_{org, \acute{e}q} = 0,016M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M (—) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (—) dans le TPH. Phase aqueuse initiale : (a) $Nd(NO_3)_3$ 0,05M ou (b) $Pr(NO_3)_3$ 0,1M à HNO_3 1M. Température : 20°C.

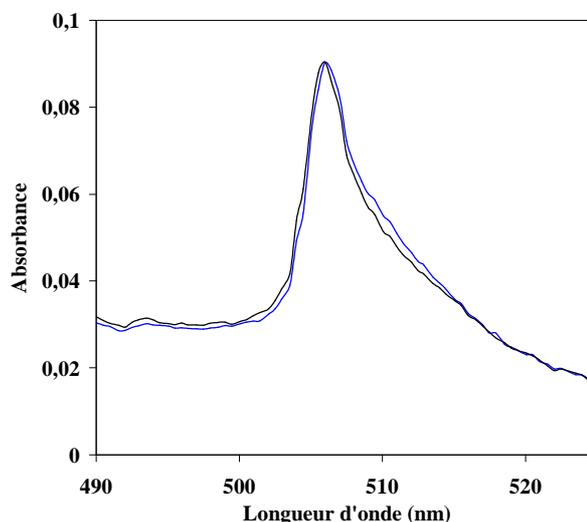
A forte acidité (HNO_3 3M), les spectres UV-Visible de phases organiques de DMDOHEMA et du mélange après extraction de Nd(III), Pr(III) ou Am(III) sont quasiment identiques (Figure 93). L'environnement du Nd dans les complexes métalliques formés lors de l'extraction par le mélange est très proche de l'environnement du Nd dans les complexes de diamide.



(a) Nd(III)



(b) Pr(III)

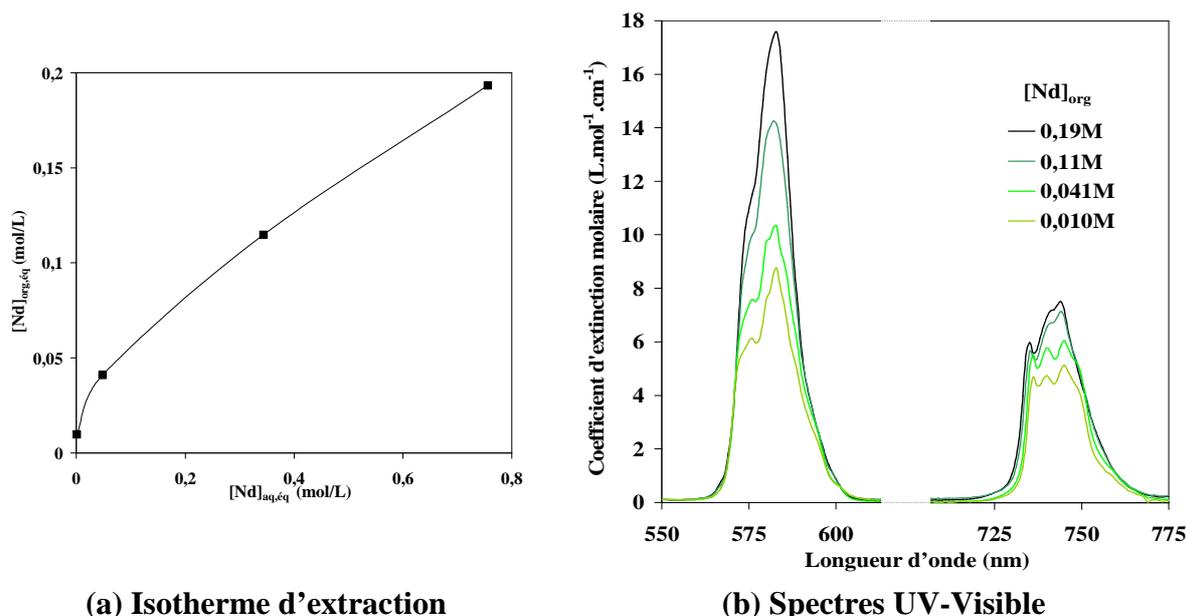


(c) Am(III)

Figure 93 : Spectres UV-Visible du néodyme(III), du praséodyme(III) et de l'américium(III) après extraction par le DMDOHEMA ou le mélange DMDOHEMA-HDEHP. Phase organique : DMDOHEMA 0,6M (—) ou DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (---) dans le TPH. Phase aqueuse : (a) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, (b) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M ou (c) $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ $1,5 \cdot 10^{-4}$ M dans HNO_3 3M. Température : 20°C.

5.3.1.2.2. Influence de la concentration de cation sur les spectres UV-Visible

L'étude des complexes HDEHP-M ayant montré l'existence de différentes espèces en fonction de la concentration de cations métalliques à faible acidité, le mélange DMDOHEMA-HDEHP a été caractérisé après extraction de néodyme de concentration variable. L'analyse UV-Visible de ces solutions organiques montre un changement de l'allure des spectres en fonction de la concentration de métal en phase organique, traduisant l'existence de plusieurs espèces (Figure 94).

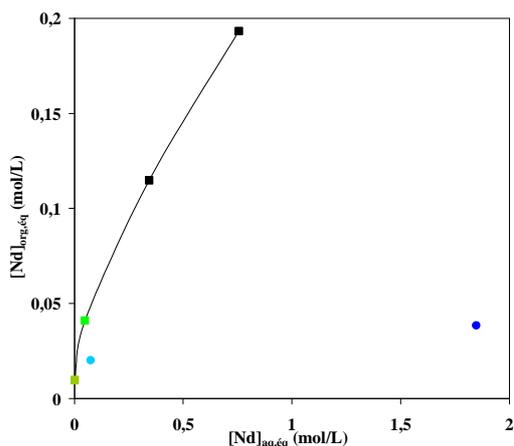


(a) Isotherme d'extraction **(b) Spectres UV-Visible**
Figure 94 : (a) Isotherme d'extraction du néodyme par le mélange DMDOHEMA-HDEHP et (b) spectres UV-Visible correspondants. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ de 0,01 à 1M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

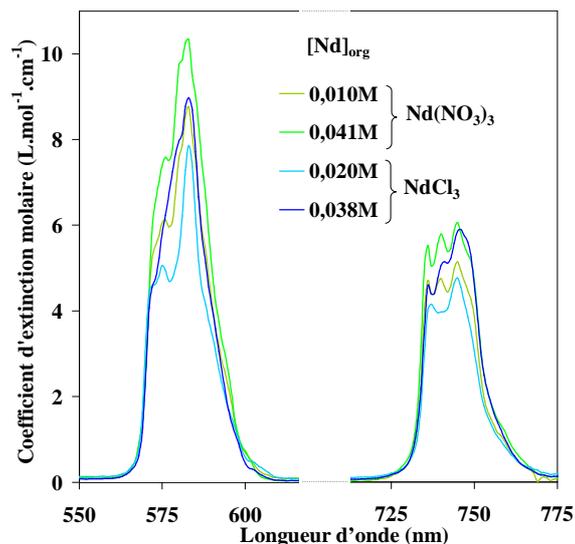
Comme dans le cas des complexes HDEHP-Nd, l'intervention de nitrates dans la sphère de coordination du métal en présence d'une forte charge de cations métallique pourrait expliquer le changement de l'allure des spectres.

Afin de mieux comprendre le rôle des nitrates, la phase organique a été caractérisée après extraction du néodyme en milieu chloré. Cependant, dans le cas des chlorures, il n'a pas été possible d'extraire des concentrations de néodyme en phase organique aussi importantes (Figure 95a).

Si l'on compare les spectres obtenus après extraction de néodyme en milieu chlorure avec ceux obtenus après extraction de néodyme en milieu nitrate, on constate que les spectres n'ont pas tout à fait la même allure (Figure 95b). Cependant, il n'est pas possible d'affirmer que ces différences proviennent de la présence de nitrates dans les complexes. Une différence de proportion entre plusieurs complexes (observés en ESI-MS) selon les conditions expérimentales pourrait également en être à l'origine.



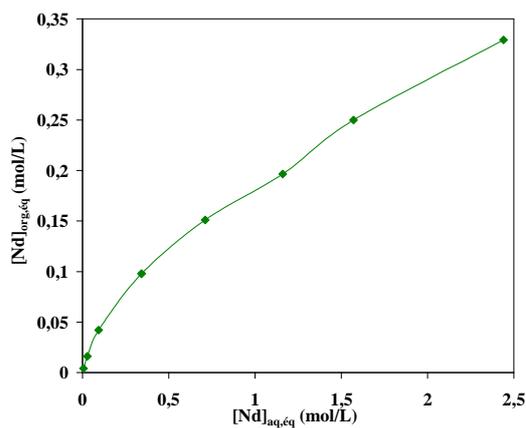
(a) Isotherme d'extraction



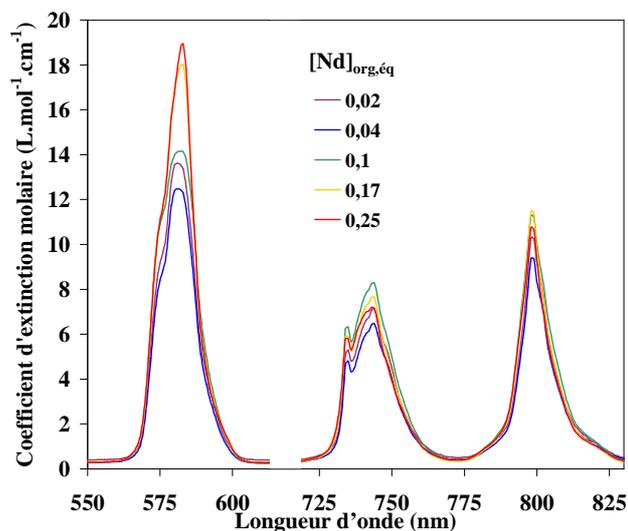
(b) Spectres UV-Visible

Figure 95 : (a) Isotherme d'extraction du néodyme par le mélange DMDOHEMA-HDEHP et (b) spectres UV-Visible correspondants. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M (■) et 0,1M (■) dans HNO_3 0,05M ou NdCl_3 0,1M (●) et 2M (●) dans HCl 0,05M. Température : 20°C.

En milieu acide (HNO_3 1M), les spectres UV-Visible évoluent également en fonction de la concentration de néodyme en phase organique. Les spectres présentés Figure 96b montrent une légère déformation et une augmentation de l'intensité du pic à 580 nm. Les espèces présentes en milieu acide ou leur proportion semblent être dépendantes de la concentration de métal extrait.



(a) Isotherme d'extraction



(b) Spectres UV-Visible

Figure 96 : (a) Isotherme d'extraction du néodyme par le mélange DMDOHEMA-HDEHP et (b) spectres UV-Visible correspondants. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de 0,01 à 3M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

5.3.1.2.2.3. Temps de vie et nombre d'hydratation des complexes d'Eu

Comme réalisé pour les deux extractants seuls, la fluorescence de l'euporium après extraction par le mélange DMDOHEMA-HDEHP a été étudiée par SLRT afin de déterminer le temps de vie des complexes formés et d'en déduire le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination du cation complexé.

Les spectres obtenus sont comparés Figure 97. Leurs allures diffèrent, montrant un environnement du cation dépendant de l'acidité de la phase aqueuse. De plus, ceux-ci présentent la bande de la transition interdite à 579 nm, indiquant le **caractère non-symétrique de l'environnement du cation**.

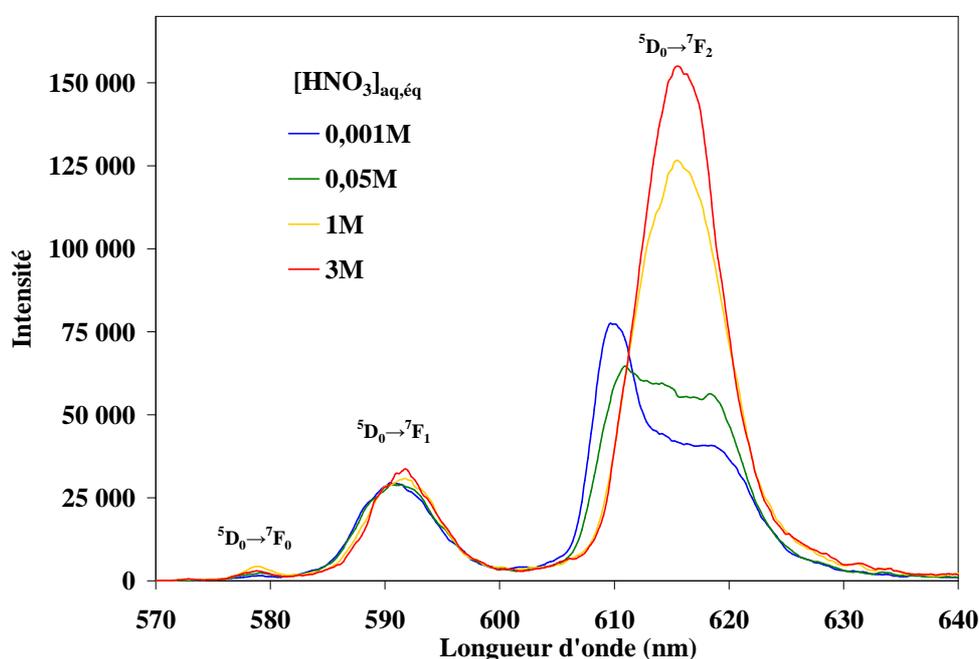


Figure 97 : Spectres SLRT d'Eu (III) en phase organique après extraction le mélange d'extractants.
[Eu]_{org,éq} ≈ 0,01M. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,01M dans HNO₃ 0,001M (—), 0,02M dans HNO₃ 0,05M (—), 1M (—), ou 3M (—).
Température = 20°C.

La comparaison de chacun de ces spectres avec le spectre de la phase organique préparée avec DNO₃ dans des conditions identiques montre que les allures sont relativement similaires (cf. Annexe C.3, Figure 125 et Figure 126). On observe une diminution du temps de vie de fluorescence avec une l'augmentation de l'acidité.

Le nombre d'hydratation calculé est d'environ 0,3 pour les deux plus faibles acidités (HNO₃ 0,001 et 0,05M) et se trouve aux alentours de 0,8 pour les deux plus fortes (HNO₃ 1 et 3M). Le nombre d'hydratation étant un nombre global, on pourrait être en présence d'un mélange de complexes dont une proportion comporterait une molécule d'eau dans la sphère de coordination.

L'allure des spectres SLRT de l'euporium(III) après extraction par le mélange DMDOHEMA+HDEHP et le nombre d'hydratation (Tableau 14) étant variables en fonction de l'acidité de la phase aqueuse, les espèces présentes en phase organiques ne sont pas les mêmes.

Tableau 14 : Nombre d'hydratation d'Eu(III) en phase organique après extraction par le mélange DMDOHEMA-HDEHP ou les extractant seuls. $[Eu]_{org,éq} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M, DMDOHEMA 0,6M ou HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ dans HNO_3 ou DNO_3 . Température = 20°C.

	$[HNO_3]_{aq,éq}$ (mol.L ⁻¹)	0,001	0,05	1	3
Mélange	τ_{H_2O} (μs)	1780	1471	719	708
	τ_{D_2O} (μs)	3192	2308	1686	1534
	N_{H_2O}	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2
DMDOHEMA	τ_{H_2O} (μs)	447	481	487	530
	τ_{D_2O} (μs)	1170	1250	1376	1412
	N_{H_2O}	1,5 ± 0,2	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,2
HDEHP	τ_{H_2O} (μs)	2809	2857	2055	1036
	τ_{D_2O} (μs)	3740	3704	3000	2355
	N_{H_2O}	0,1 ± 0,2	0,1 ± 0,2	-	0,6 ± 0,2

En comparant les données obtenus par l'étude SLRT de l'euporium après extraction par le mélange ou les deux extractants seuls, on constate que les temps de vie de fluorescence et les nombres d'hydratation pour le mélange sont compris entre ceux obtenus pour le diamide seul et HDEHP seul. Le mélange pourrait être une combinaison de complexes de diamide et de complexes HDEHP-M. Or le déclin de fluorescence en fonction du temps de retard n'est modélisé que par une seule exponentielle. Ceci va dans le sens de la présence d'une seule espèce en solution et est cohérent avec l'existence d'un complexe mixte.

5.3.1.3. Bilan

La caractérisation des complexes formés après extraction par le mélange DMDOHEMA-HDEHP montre que des complexes mixtes faisant intervenir les deux extractants sont présents dans tous les cas. Cependant, le système reste très complexe car dépendant de l'acidité de la phase aqueuse, de la concentration des extractants et de la concentration de cations métalliques. Afin de comprendre le rôle de chaque extractant dans la sphère de coordination du cation, des complexes ont été préparés avec un seul extractant et le second a été ajouté à la phase organique (cf. 2.1.2 Méthode des ajouts).

5.3.2. Compréhension de la synergie

Pour mieux comprendre le rôle de chaque extractant, l'influence de l'un sur le complexe formé avec l'autre ligand a été étudiée. Après analyse des phases organiques de DMDOHEMA ou HDEHP seuls ayant extrait les cations métalliques, de petites quantités du deuxième extractant pur sont ajoutées à la solution et les solutions correspondants à chaque ajout sont caractérisées par diverses techniques complémentaires. Cette partie est séparée en trois sous-parties : l'ajout de diamide à une phase organique de HDEHP ayant extrait Nd(III), Eu(III) ou Am(III), puis la situation inverse, ajout de HDEHP à une phase organique DMDOHEMA-M. Enfin, la comparaison de ces solutions avec les solutions obtenues directement par extraction en présence du mélange permettra de discuter des résultats.

5.3.2.1. Ajout de diamide à une phase organique de HDEHP-M

Cette étude est réalisée en présence d'une phase aqueuse faiblement acide afin de favoriser la formation des complexes HDEHP-M. Du diamide pur est ensuite ajouté à la solution. L'étude a été réalisée avec Nd(III), Eu(III) et Am(III).

5.3.2.1.1. Détermination de la stoechiométrie

Les solutions sont d'abord analysées par ESI-MS. Après extraction du néodyme par HDEHP (Figure 98a), de petites quantités de diamide pur sont ajoutées à la solution (Figure 98b). Les espèces HDEHP-Nd disparaissent, laissant apparaître des espèces mixtes où le diamide aurait pris la place de l'extractant organophosphoré.

L'ajout de diamide à une solution HDEHP-Nd conduit à la **formation de complexes mixtes**. Ces espèces sont stables après augmentation de la tension de cône.

Pour déterminer le nombre de HDEHP engagés dans les complexes, les spectres RMN de ^{31}P ont été enregistrés avant et après ajout de diamide à une solution de HDEHP-Eu dans le dodécane deutéré. Les spectres sont présentés Figure 99. Un léger décalage de quelques ppm (de -126 à -128ppm) est observé pour le pic de ^{31}P lié. Ceci pourrait provenir de la formation d'une nouvelle espèce. Le fait de ne pas avoir 2 pics distincts montre que ces espèces sont en échange rapide.

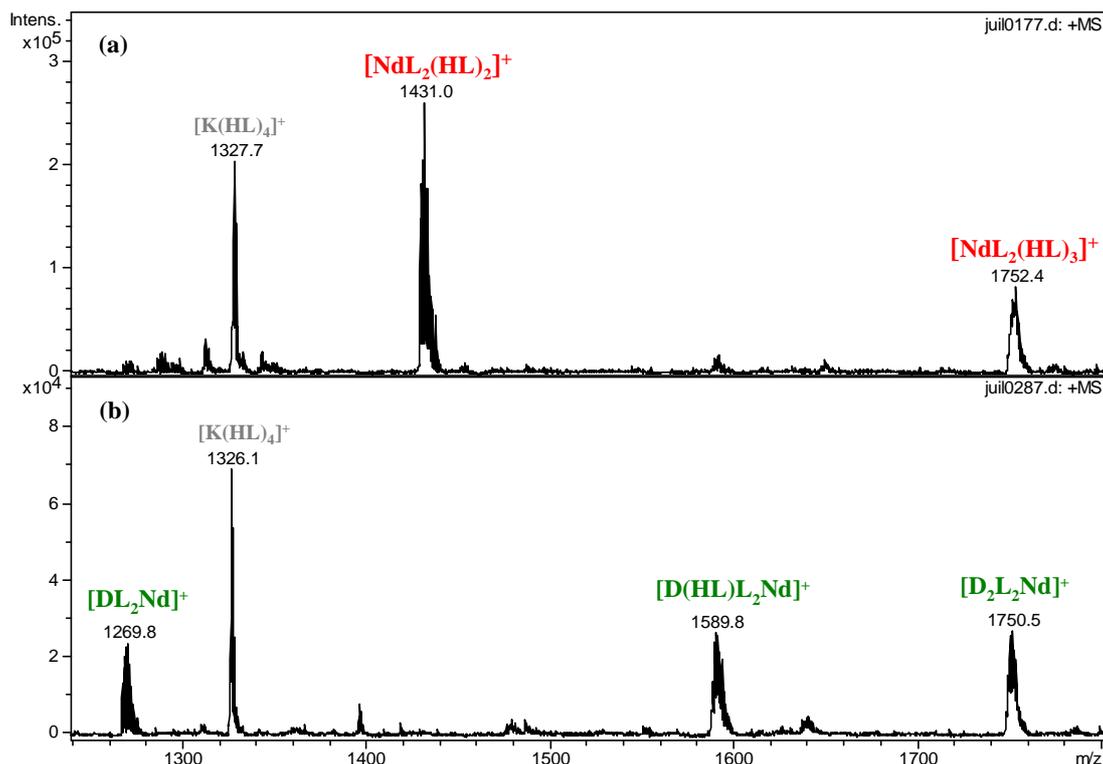


Figure 98 : Spectres ESI-MS de phases organiques de HDEHP après extraction de Nd(III) (a) et ajout de DMDOHEMA 0,02M (b). D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 70V. Dilution 1/100^{ème} dans l'éthanol avant analyse. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ 0,1M dans HNO₃ 0,05M. Température : 20°C.

L'intégration des pics de ³¹P permet d'évaluer le nombre de phosphores par métal engagés dans les complexes. On constate que la proportion de HDEHP engagé dans les complexes diminue avec la quantité de diamide ajouté. Ce dernier joue un rôle dans la complexation de l'euporium. La phase organique initiale présente un rapport [HDEHP]/[Eu] de 6 pour tomber aux alentours de 3,5 à une concentration de 1M de DMDOHEMA (Tableau 15). Des complexes mixtes sont formés, **une ou deux molécules de malonamide pourraient remplacer 2 à 3 HDEHP autour du cation** tel que :

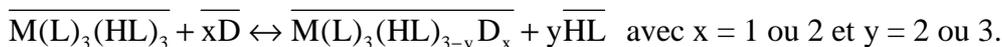


Tableau 15 : Evolution du nombre de HDEHP liés par Eu après ajouts de DMDOHEMA pur à une solution de HDEHP chargée en Eu. [Eu]_{org,éq} = 0,04M. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,05M dans HNO₃ 0,05M. Température : 20°C. Incertitude ± 10%.

[DMDOHEMA] _{tot} (mol.L ⁻¹)	Nombre de HDEHP liés par Eu
0,0	6,0
0,1	5,8
0,3	5,7
0,6	4,9
1,0	3,5

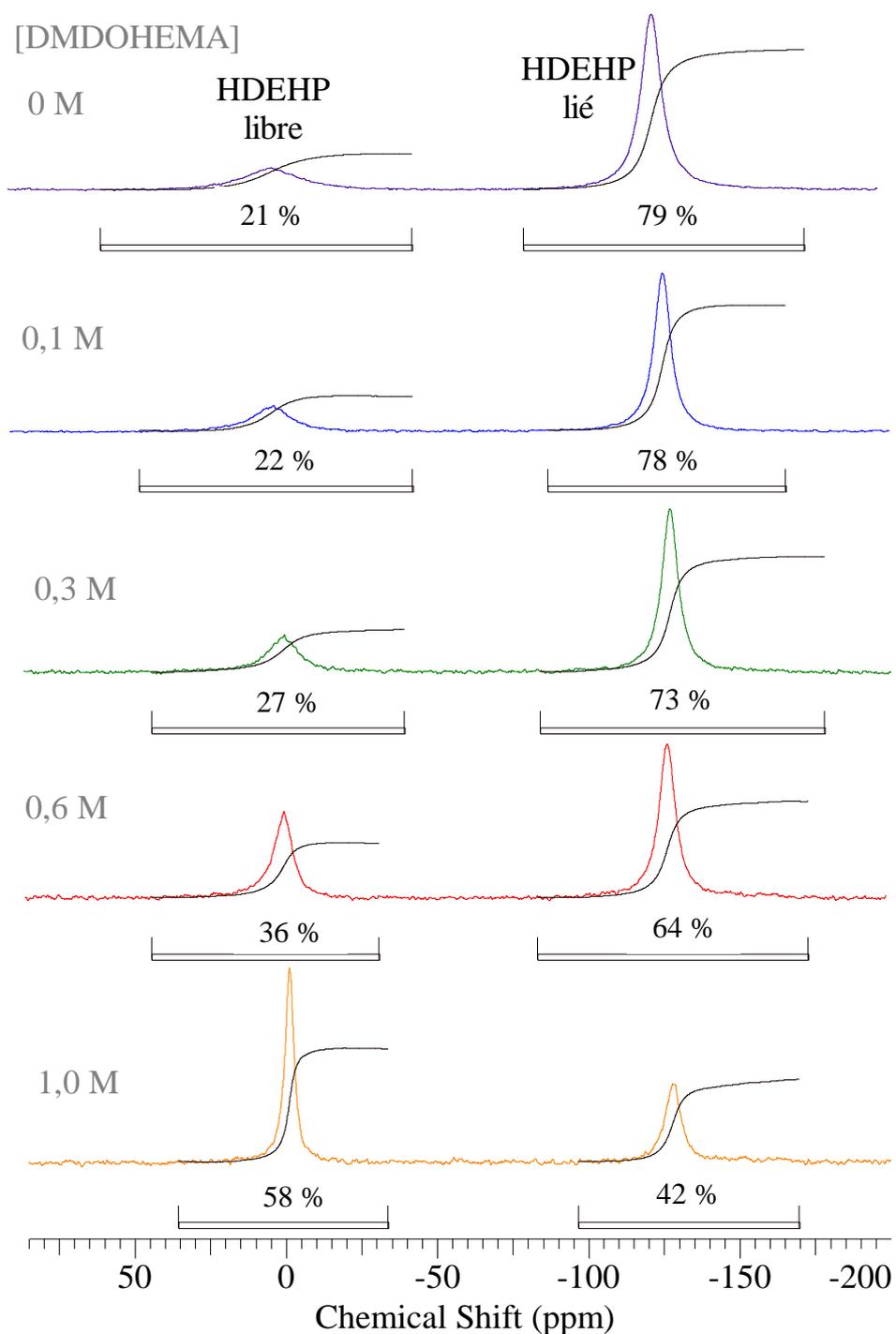


Figure 99 : Spectres RMN du ^{31}P après extraction d'Eu(III) par HDEHP (—) et ajout de DMDOHEMA pur. $[\text{Eu}]_{\text{org.éq}} = 0,04\text{M}$. $[\text{DMDOHEMA}]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$ (—), $0,3\text{M}$ (—), $0,6\text{M}$ (—) ou 1M (—). % de ^{31}P (—). Phase organique initiale : HDEHP $0,3\text{M}$ dans le dodécane deutéré. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ $0,05\text{M}$ dans HNO_3 $0,05\text{M}$. Température : 20°C .

5.3.2.1.2. Interactions ligands-cation

Des phases organiques de HDEHP ayant extrait Nd à faible acidité avec ajout progressif de DMDOHEMA pur sont analysées par spectroscopie infrarouge (Figure 100).

Les spectres sont comparés au spectre du mélange DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M non prééquilibré afin d'identifier les bandes de vibration libres et liées.

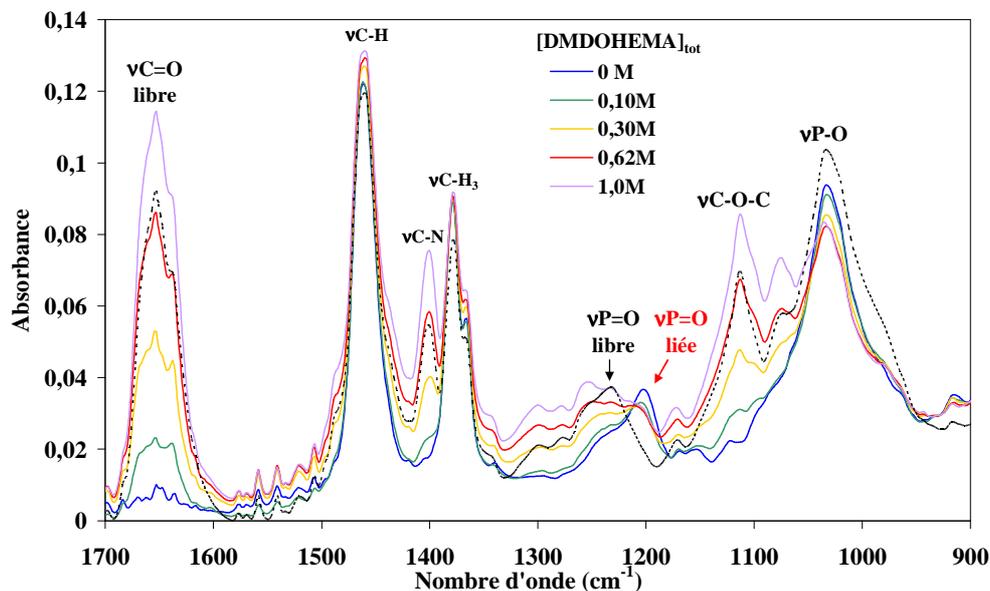


Figure 100 : Spectres IR-TF des ajouts progressifs de DMDOHEMA pur à une phase organique de HDEHP après extraction de néodyme. $[Nd]_{org,éq} = 0,015M$. Comparaison au spectre de la phase organique DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH, non contactée (---). Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

On constate l'apparition des bandes de vibration caractéristiques du DMDOHEMA ($\nu_{C=O}$, ν_{C-N} et ν_{C-O-C}) suite à son ajout en phase organique. La bande associée au groupement carbonyle (1650 cm^{-1}) n'est cependant pas décalée vers les faibles nombres d'onde. La quantité de diamide lié, comparé au diamide libre, ne semble pas assez élevée pour déceler un décalage de cette bande de vibration. L'évolution notable se situe au niveau de la bande de vibration de la liaison P=O de l'acide dialkylphosphorique (1200 cm^{-1}). L'intensité de celle-ci diminue avec l'ajout de diamide et elle se décale légèrement vers les plus hauts nombres d'onde, vers lesquels se situe la bande de vibration de la liaison libre. Ces effets sont cohérents avec la décomplexation de HDEHP. Ceci vient appuyer les conclusions de l'étude RMN : lors de l'ajout, **le malonamide prendrait la place d'une ou plusieurs molécules de HDEHP.**

5.3.2.1.3. Evolution du temps de vie et du nombre d'hydratation des complexes d'Eu

L'évolution du temps de vie de fluorescence de l'euporium est observé par SLRT lorsque le diamide est ajouté à une solution organique de HDEHP ayant extrait le cation métallique en milieu HNO_3 0,05M. L'évolution de la bande hypersensible avec l'ajout de DMDOHEMA montre une augmentation progressive du pic à 618 nm qui pourrait traduire la formation d'une nouvelle espèce.

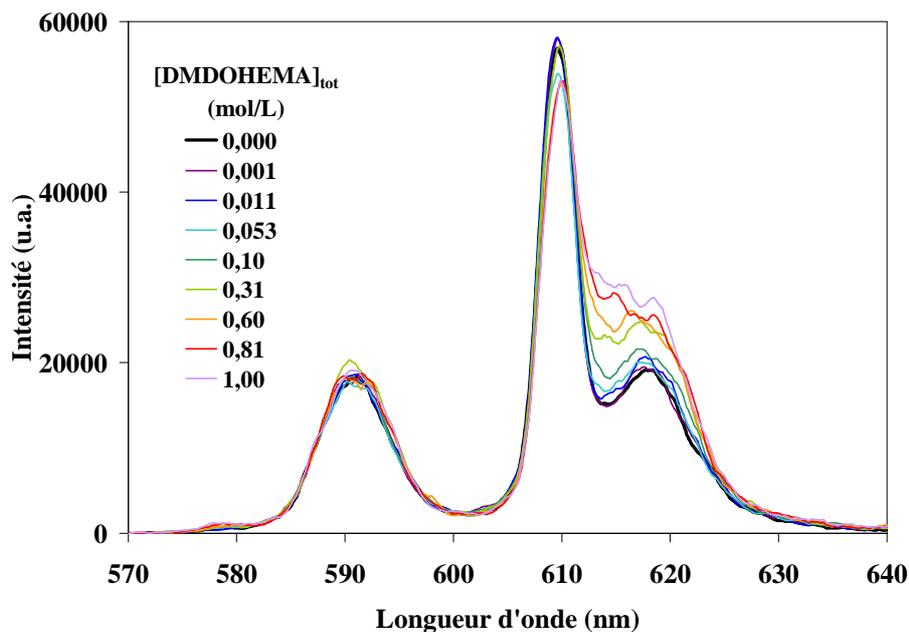


Figure 101 : Evolution du spectre SLRT de l'Eu(III) après extraction par HDEHP puis ajouts de DMDOHEMA pur. $[Eu]_{org,eq} = 0,01M$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,01M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

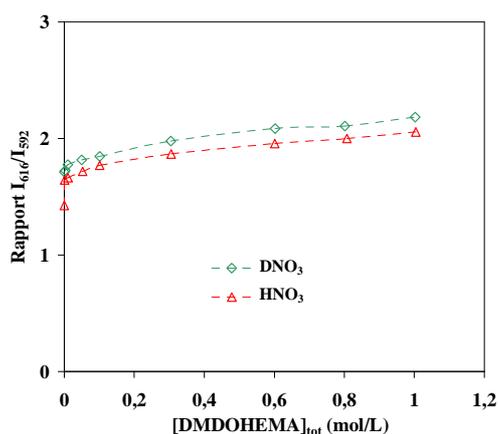
L'évolution des rapports I_{616}/I_{592} (Figure 102a) montre que l'on a changement dans la sphère de coordination du métal dès le premier ajout de diamide (de 1,4 à 1,6 pour $[DMDOHEMA]_{tot} = 0,001M$).

L'analyse des spectres enregistrés après chaque ajout montre un temps de vie légèrement variable en fonction de la concentration de diamide ajouté (Figure 102b) : celui-ci augmente légèrement pour les premiers ajouts de DMDOHEMA avant de redescendre presque linéairement avec la concentration de diamide. L'augmentation du temps de vie témoigne du **départ des petites quantités d'eau résiduelle** présentes dans les complexes HDEHP-M ($N_{H_2O} = 0,1$), puis sa décroissance suggère qu'une molécule inhibitrice, autre que l'eau, entre en première sphère de coordination. Ce pourrait être le cas du diamide.

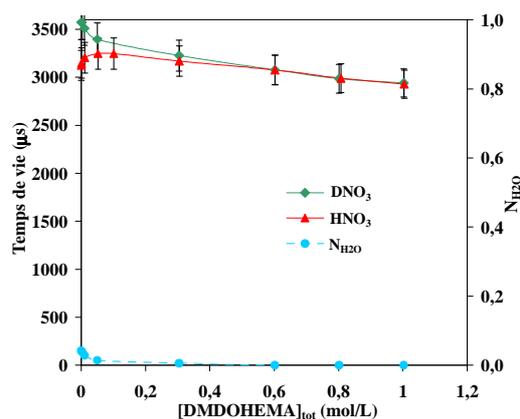
Une phase organique de HDEHP ayant extrait l'euporium en milieu deutéré (DNO_3 0,05M) est analysée après ajouts successifs de DMDOHEMA. L'évolution de la bande hypersensible (cf. Annexe C.3, Figure 127) et des rapports I_{616}/I_{592} est similaire à celle obtenue avec une phase aqueuse non deutérée. Le temps de vie diminue avec la concentration de DMDOHEMA ajouté pour être égal au temps de vie obtenu en milieu non deutéré : **le complexe final n'a pas d'eau en sphère interne**. Dans ce cas, en l'absence de molécules d'eau dans la sphère de coordination, l'expression de la constante de relaxation est (cf. 2.3.3.3 Spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle) :

$$k_{obs}^{D_2O} = (k_F + k_{nonrad}) + k_{inhib} \cdot N_{inhib}$$

Les paramètres k_F et k_{nonrad} étant constants, la diminution du temps de vie est due à **l'entrée d'une molécule inhibitrice de fluorescence dans la sphère de coordination du métal : le DMDOHEMA**.



(a) Rapports I_{616nm}/I_{592nm}



(b) Temps de vie et nombres d'hydratation

Figure 102 : (a) Rapport des intensités I_{616nm}/I_{592nm} (Δ , \diamond), (b) Temps de vie de fluorescence de Eu(III) après extraction par HDEHP puis ajouts de DMDOHEMA pur (\blacktriangle , \blacklozenge) et nombre d'hydratation correspondant (\bullet). $[Eu]_{org, \acute{e}q} = 0,01M$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,01M dans HNO_3 0,05M (\blacktriangle , \blacktriangle) ou DNO_3 0,05M (\blacklozenge , \blacklozenge). Température : 20°C.

La SLRT étant une technique très sensible, l'étude a pu être réalisée en milieu acide HNO_3 1M. L'évolution des spectres de fluorescence avec la concentration de DMDOHEMA ajouté (Figure 103) montre également une augmentation progressive du pic à 618 nm. Une **nouvelle espèce** pourrait se former.

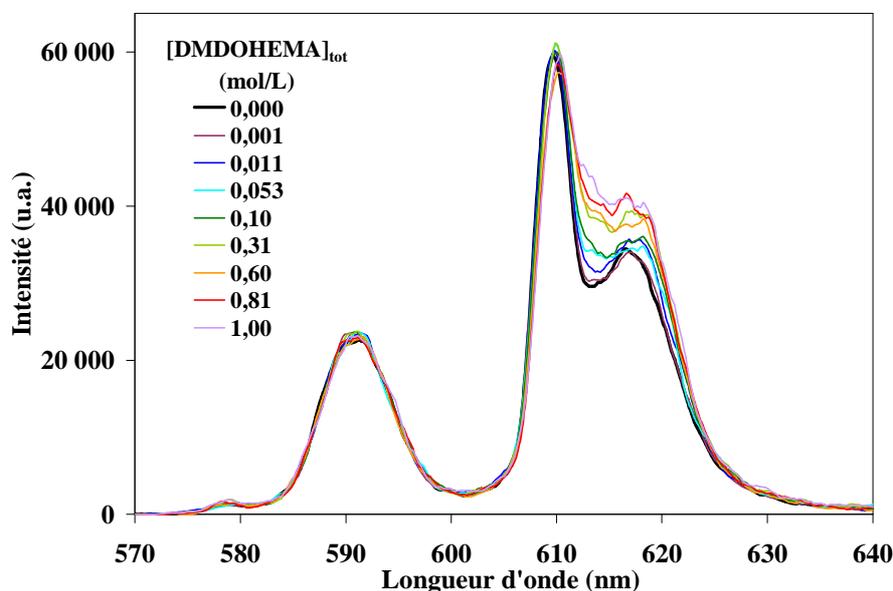


Figure 103 : Evolution du spectre SLRT de l'Eu(III) après extraction par HDEHP puis ajouts de DMDOHEMA pur. $[Eu]_{org, \acute{e}q} = 0,009M$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

L'évolution des rapports I_{616}/I_{592} (Figure 104a) montre que comme précédemment, on a un changement dans la sphère de coordination du métal dès le premier ajout de diamide (0,001M) puis celui-ci reste constant.

L'analyse des spectres enregistrés après chaque ajout montre que le temps de vie augmente lors des premiers ajouts puis reste constant (Figure 104b). Il pourrait y avoir départ des molécules d'eau présentes aux premiers ajouts puis l'équilibre serait atteint rapidement.

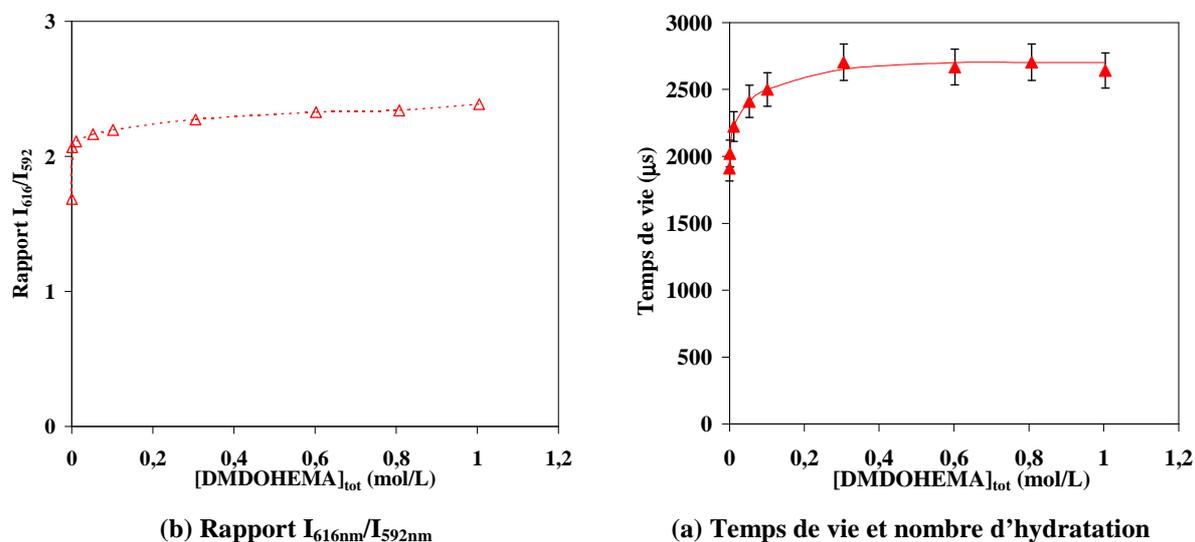


Figure 104 : (a) Rapport des intensités I_{616nm}/I_{592nm} , (b) Temps de vie de fluorescence d'Eu(III) après extraction par HDEHP et ajouts de DMDOHEMA pur. $[Eu]_{org,eq} = 0,009M$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

Pour les deux acidités étudiées, bien que ne partant pas des mêmes espèces HDEHP-Eu ($T \approx 2800 \mu s$ pour HNO_3 0,05M et $T \approx 2000 \mu s$ pour HNO_3 1M), l'ajout de diamide à une solution organique HDEHP-Eu conduirait à la **formation d'une nouvelle espèce incluant les deux extractants** : un complexe mixte, contenant très peu ou pas d'eau.

5.3.2.1.4. Quantification des équilibres chimiques

La sphère de coordination a été sondée via l'enregistrement des spectres UV-Visible des complexes de néodyme formés avec HDEHP puis ajout progressif de DMDOHEMA. La comparaison des spectres, normalisés par rapport à la concentration de néodyme en phase organique, révèle la présence de points isobestiques (Figure 105). Ceux-ci indiquent la présence de seulement deux complexes de néodyme en phase organique.

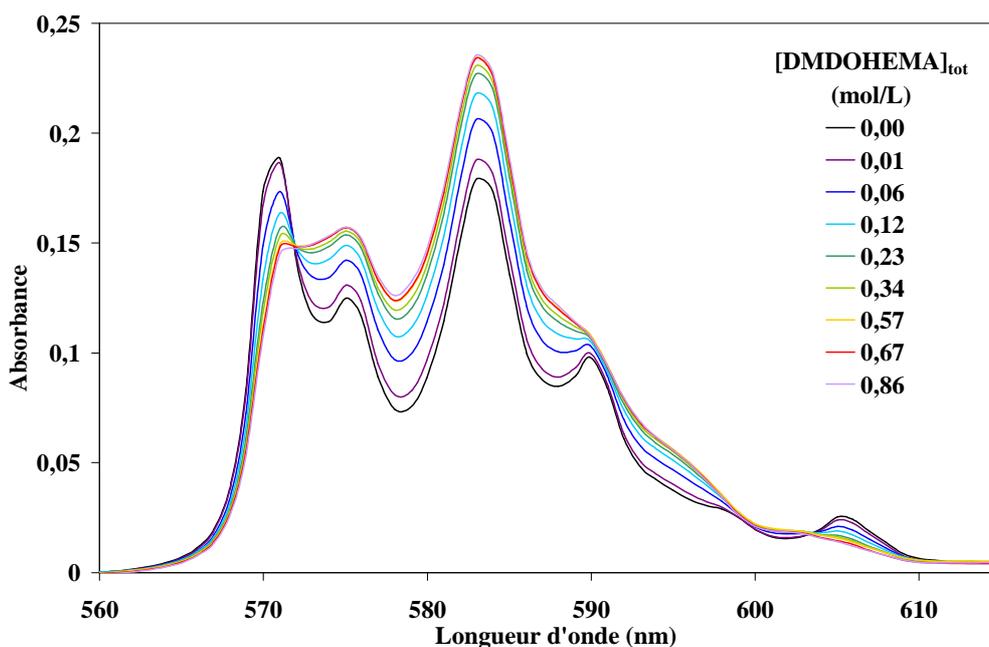


Figure 105 : Spectres UV-Visible d'une solution de HDEHP-Nd après ajouts progressifs de DMDOHEMA pur à une phase organique de HDEHP après extraction de 0,015M de néodyme. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

Les spectres après ajout de 0,67 et 0,86M de diamide étant très proches, on peut considérer que l'on a atteint un complexe limite. En faisant l'hypothèse d'un complexe initial HDEHP-Nd unique et d'un seul complexe final mixte au dernier ajout, la déconvolution des spectres UV-Visible permet d'obtenir la fraction molaire de chaque complexe dans la solution (Figure 106), et ainsi sa concentration.

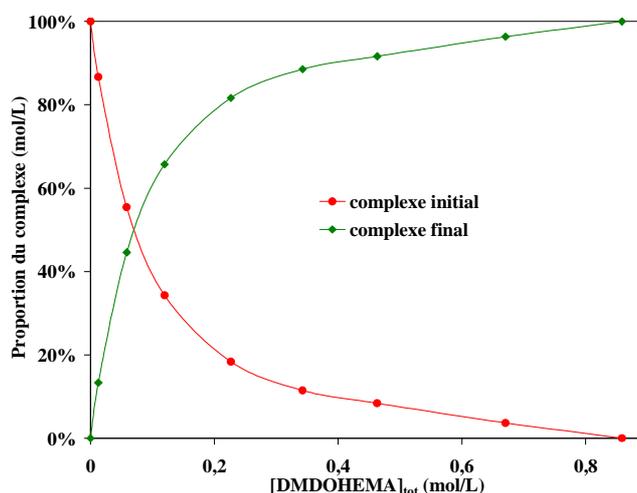


Figure 106 : Proportions des complexes de néodyme en fonction de la concentration de diamide ajouté.

A partir des différentes études, il semble clair que le complexe initial est $\text{Nd}(\text{L})_3(\text{HL})_3$. Le complexe final mixte après ajout de diamide avec libération éventuelle de HDEHP est considéré tel que :



$$\text{avec } K_{x,(3+y)} = \frac{[\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_y(\text{D})_x}] \times [\overline{\text{HL}}]_{\text{libre}}^{(3-y)}}{[\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_3}] \times [\overline{\text{D}}]_{\text{libre}}^x} \quad (5.2)$$

La valeur de la constante d'équilibre peut être calculée. Les concentrations de complexes $\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_y(\text{D})_x$ et $\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_3$ sont déterminées à partir des proportions des deux espèces obtenues grâce à la déconvolution des spectres UV-Visibles. Les concentrations d'extractants libres $[\text{D}]_{\text{libre}}$ et $[\text{HL}]_{\text{libre}}$ sont déterminées à partir des bilans matière :

$$[\overline{\text{D}}]_{\text{total}} - [\overline{\text{D}}]_{\text{libre}} - x[\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_y(\text{D})_x}] = 0 \quad (5.3)$$

$$[\overline{\text{HP}}]_{\text{total}} - [\overline{\text{HP}}]_{\text{libre}} - 6[\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_3}] - (3+y)[\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_y(\text{D})_x}] = 0 \quad (5.4)$$

$$[\overline{\text{Nd}}]_{\text{total}} - [\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_3}] - [\overline{\text{Nd(L)}_3(\text{HL})_y(\text{D})_x}] = 0 \quad (5.5)$$

L'étude par RMN de ^{31}P indique que seulement 3 ou 4 molécules seraient liées au cation dans le complexe mixte. Plusieurs hypothèses sur les stœchiométries ont été envisagées ($x = 1$ ou 2 et $y = 0$ ou 1) et les plus faibles écarts sur les calculs sont obtenus avec $x = 1$. **Une seule molécule de diamide se trouverait coordonnée au néodyme.** Il n'est cependant pas possible de trancher quant au nombre de molécules de HDEHP. Les constantes associées à l'équilibre (5.1) calculées sont :

$$\begin{aligned} \log K_{1,3} &= -0,5 \pm 0,1 \text{ mol}^2.\text{L}^{-2} \\ \log K_{1,4} &= -0,06 \pm 0,05 \text{ mol}.\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Une étude similaire a été réalisée avec l'américium(III) : le DMDOHEMA a été ajouté progressivement à une solution de HDEHP contactée avec une phase aqueuse Am- HNO_3 0,01M (Figure 107).

Une augmentation de l'intensité et un léger décalage progressif du pic caractéristique de l'Am(III) de 502 à 503 nm est observé. Il y aurait présence de plusieurs complexes en solution.

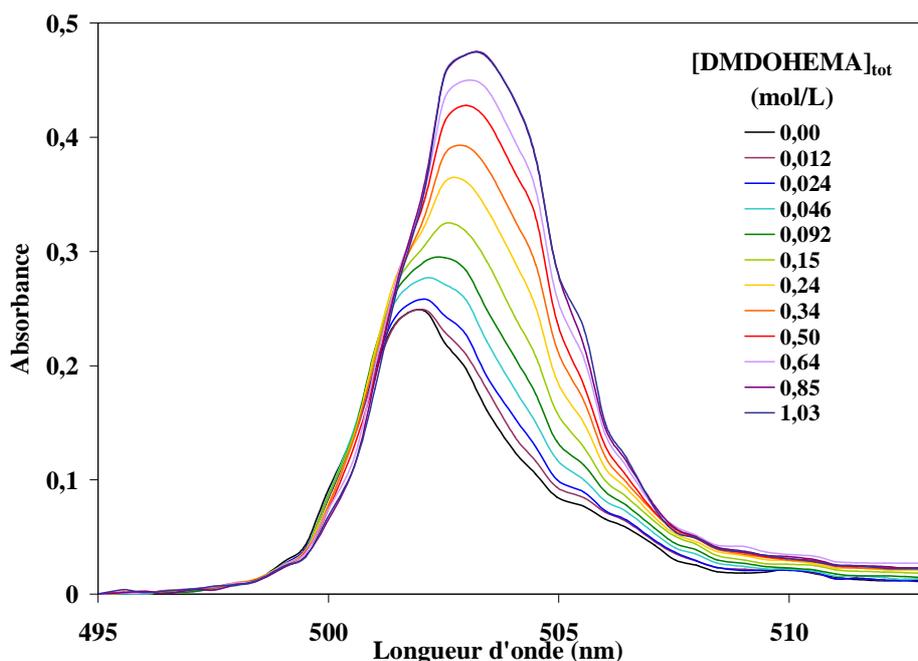


Figure 107 : Spectres UV-Visible d'une phase organique de HDEHP-Am(III) après ajouts progressifs de DMDOHEMA pur. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Am(NO₃)₃ 1,5.10⁻³M à HNO₃ 0,01M. Température : 20°C.

En faisant l'hypothèse d'un comportement identique entre Nd(III) et Am(III), on considère de même un complexe initial unique et un seul complexe final au dernier ajout de diamide, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux car il n'y a plus de modification spectrale au dernier ajout. Comme précédemment, la proportion des complexes est déterminée et la constante de l'équilibre suivant est calculée :



$$\text{avec } K'_{x,(3+y)} = \frac{[\overline{\text{Am(L)}_3(\text{HL})_y(\text{D})_x}] \times [\overline{\text{HL}}]_{\text{libre}}^{(3-y)}}{[\overline{\text{Am(L)}_3(\text{HL})_3}] \times [\overline{\text{D}}]_{\text{libre}}^x} \quad (5.7)$$

Comme précédemment, les écarts minima sur les calculs de $K'_{x,(3+y)}$ sont obtenues pour un complexe final comportant une seule molécule de diamide, et les valeurs des constantes calculées pour 3 ou 4 molécules de HDEHP sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \log K'_{1,3} &= -0,8 \pm 0,1 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ \log K'_{1,4} &= -0,3 \pm 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Le néodyme semble être légèrement plus complexé que l'américium, ses constantes d'équilibre étant supérieures.

Le rapport des constantes est du même ordre de grandeur que le facteur de séparation Nd/Am obtenu pour HDEHP ($FS_{Nd/Am} \approx 2$) [LUM10] : $\frac{K'_{1,3}(Nd)}{K'_{1,3}(Am)} = 2$ et $\frac{K'_{1,4}(Nd)}{K'_{1,4}(Am)} = 1,7$. La

sélectivité du mélange est proche de celle de HDEHP, ce qui est cohérent avec le fait qu'il n'y aurait qu'un seul diamide dans le complexe final.

5.3.2.1.5. Proposition de structures

Les études sur l'ajout de diamide à une solution de HDEHP-M laissent penser que le diamide prendrait la place d'une ou plusieurs molécules de HDEHP. Dans le but d'obtenir des informations sur la stabilité des complexes envisageables, leurs structures ont été optimisées en partant de la structure du complexe $Nd(L)_3(HL)_3$ en ajoutant une ou deux molécules de diamide et en enlevant 0 à 3 molécules de HDEHP. Les stœchiométries suivantes ont été testées :

- $Nd(L)_3(HL)_3(D)$ (a);
- $Nd(L)_3(HL)_2(D)$ (b);
- $Nd(L)_3(HL)(D)$ (c);
- $Nd(L)_3(D)_2$ (d);

Toutes ces structures se révèlent être stables et possède le même nombre de coordination final de 8 (Figure 108). La structure (a) avait pour but de voir s'il est possible d'ajouter une molécule de diamide dans la sphère de coordination du néodyme sans enlever de HDEHP. C'est le cas : un diamide monodenté peut se lier au néodyme. La structures (b) montre qu'avec le départ d'un ligand HDEHP, le diamide reste lié de façon monodenté au néodyme et la structure (c), dont la stœchiométrie est compatible avec les résultats expérimentaux, montre que le départ de 2 HDEHP est nécessaire pour qu'un diamide se lie de manière bidentée au métal. La stabilisation de HDEHP s'y fait par liaison hydrogène. La structure (d) montre que l'ajout de deux malonamides n'est possible qu'en enlevant 3 HDEHP et que dans ce cas, les diamides sont liés au cation sous forme monodentée.

Ces structures ayant été proposées avec des molécules modèles à chaînes alkyles plus courtes (DMDEEEMA et HDEP) pour minimiser les temps de calculs, il faut toutefois rester prudent. L'optimisation de structures avec les extractants entiers est à envisager.

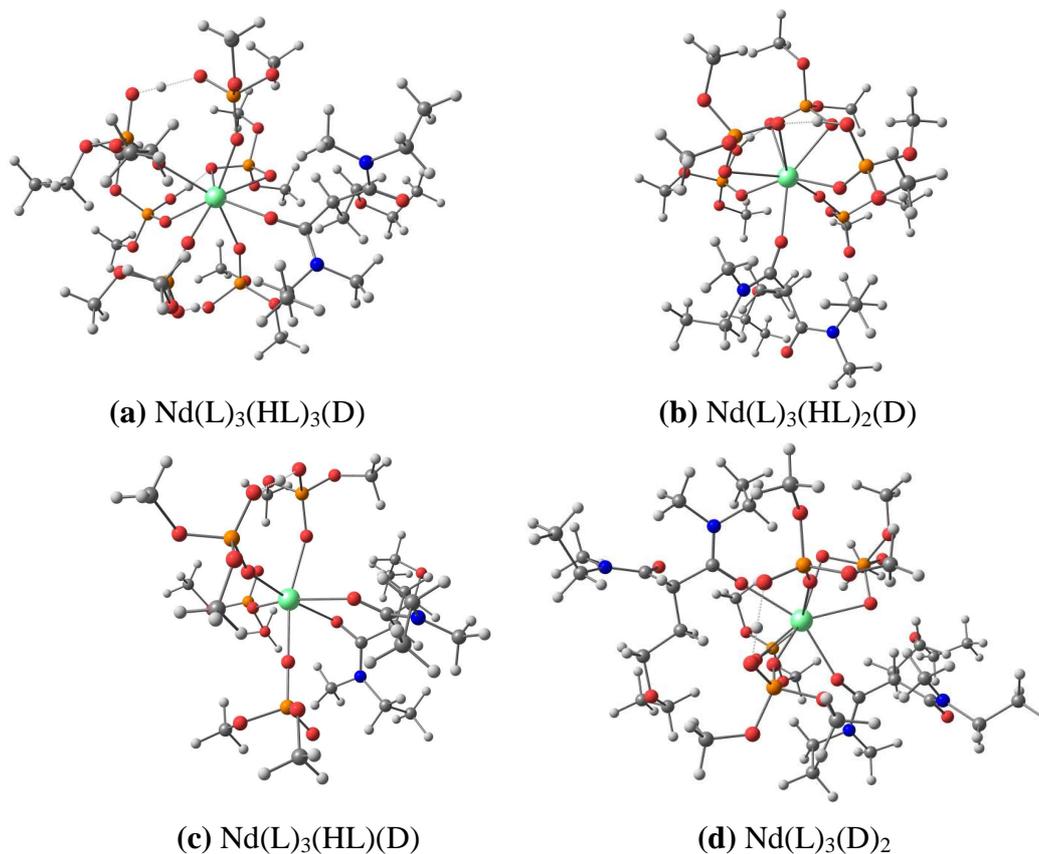


Figure 108 : Structures optimisées de complexes mixtes Nd-DMDEEEMA-HDEP. D = DMDEEEMA, HL = HDEP.

5.3.2.2. Ajout de HDEHP à une phase organique DMDOHEMA-M

Dans cette partie, on cherche à étudier le rôle de l'extractant organophosphoré dans la complexation des cations métalliques en présence des deux extractants. HDEHP est ainsi ajouté à une phase organique de DMDOHEMA ayant extrait Nd(III) ou Eu(III).

5.3.2.2.1. Stoechiométrie globale

L'analyse ESI-MS effectuée avant et après ajout de HDEHP à une solution de diamide-Nd est présentée Figure 98.

Après ajout d'aliquotes de HDEHP, des espèces métalliques mixtes contenant les deux extractants sont observées. Notamment, les Figure 98b et Figure 98c montrent l'apparition d'**espèces mixtes** $[\text{D}_2\text{LNd}(\text{NO}_3)]^+$, puis $[\text{D}_2\text{L}_2\text{Nd}]^+$ et $[\text{D}_2\text{L}_2(\text{HL})\text{Nd}]^+$. Une possibilité semblerait être le **remplacement des nitrates** de l'ion $[\text{D}_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_2]^+$ **par une ou deux molécules de HDEHP déprotonées**.

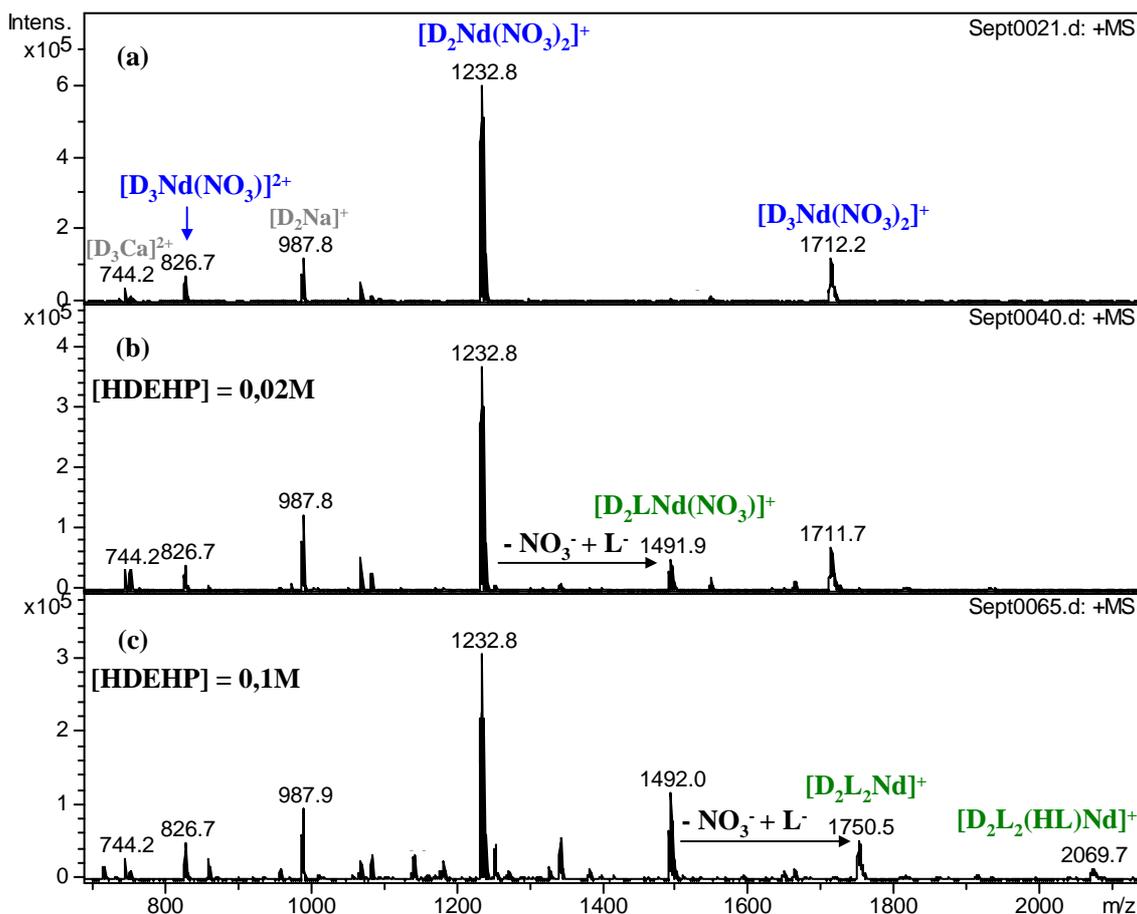


Figure 109 : Spectres ESI-MS de phases organiques de DMDOHEMA après extraction de Nd(III) (a) et ajouts de HDEHP (b,c). D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 40V. Dilution 1/100^{ème} dans l'éthanol avant analyse. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,3M dans le TPH puis ajouts de HDEHP. Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ 0,5M dans HNO₃ 0,05M. Température : 20°C.

5.3.2.2.2. Interactions ligands-cation

Les spectres infrarouges de phases organiques de diamide ayant extrait le néodyme en milieu faiblement acide ont été enregistrés après chaque ajout de HDEHP pur (Figure 110). Ceux-ci montrent l'apparition et l'intensification des bandes ν_{P-O} et ν_{P-O-C} de HDEHP, dues à son ajout en phase organique. La bande ν_{P-O} présente un léger décalage vers les basses fréquences (mieux visible à $[HDEHP]_{tot} = 0,31M$), caractéristiques de la participation de l'extractant à la complexation du métal. Les spectres laissent également apparaître une baisse en intensité et un léger décalage vers les plus forts nombres d'onde de la bande $\nu_{C=O}$ du diamide. Ces effets pourraient provenir d'une **décomplexation partielle du DMDOHEMA**. Cependant, comme vu précédemment, la largeur de la bande $\nu_{C=O}$ rend difficile l'attribution des différentes contributions (complexation, agrégation...).

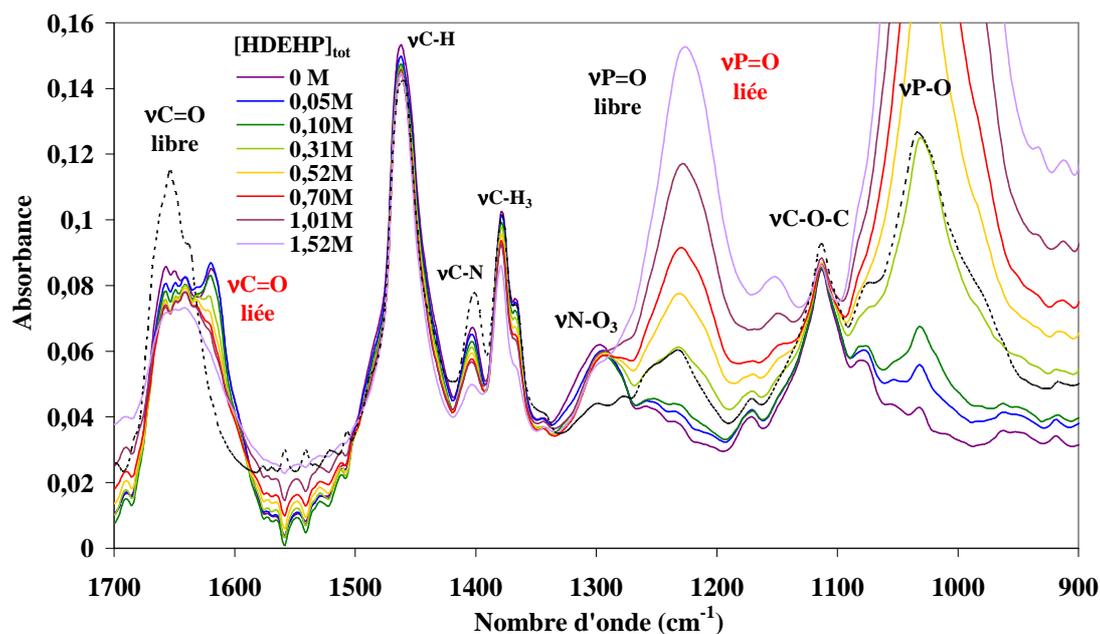


Figure 110 : Spectres IR-TF d'ajout progressif de HDEHP pur à une phase organique de DMDOHEMA ayant extrait du néodyme. $[Nd]_{org,eq} = 0,09M$. Comparaison au spectre de la phase organique DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH, non contactée (---). Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ 0,75M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

5.3.2.2.3. Evolution des temps de vie et du nombre d'hydratation des complexes d'Eu

A faible acidité aqueuse initiale, l'évolution des spectres SLRT avec les ajouts de HDEHP ajouté à une phase organique de DMDOHEMA-Eu montre l'apparition d'une nouvelle espèce en solution : la bande hypersensible diminue en intensité et s'élargit, avec apparition de deux ou plusieurs bandes non distinctes (Figure 111).

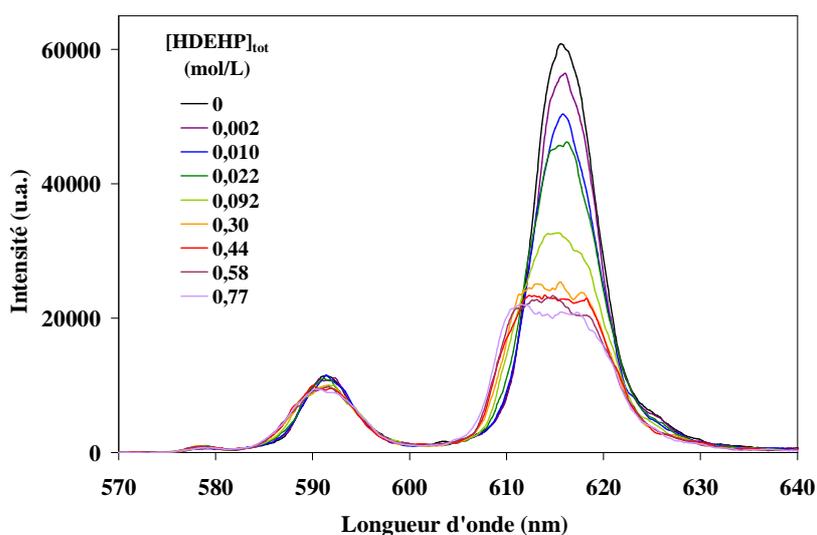


Figure 111 : Evolution du spectre SLRT de l'Eu(III) après extraction par DMDOHEMA et ajouts de HDEHP pur. $[Eu]_{org,eq} = 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,5M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

L'évolution du rapport I_{616}/I_{592} (Figure 112a) traduit un changement dans l'environnement de l'Eu(III) complexé.

L'analyse des spectres enregistrés montre une augmentation du temps de vie de fluorescence avec la concentration de HDEHP ajouté à la phase organique (Figure 112b). Cette modification de la sphère de coordination peut provenir du départ d'une molécule inhibitrice de fluorescence, comme H_2O , mais également le diamide.

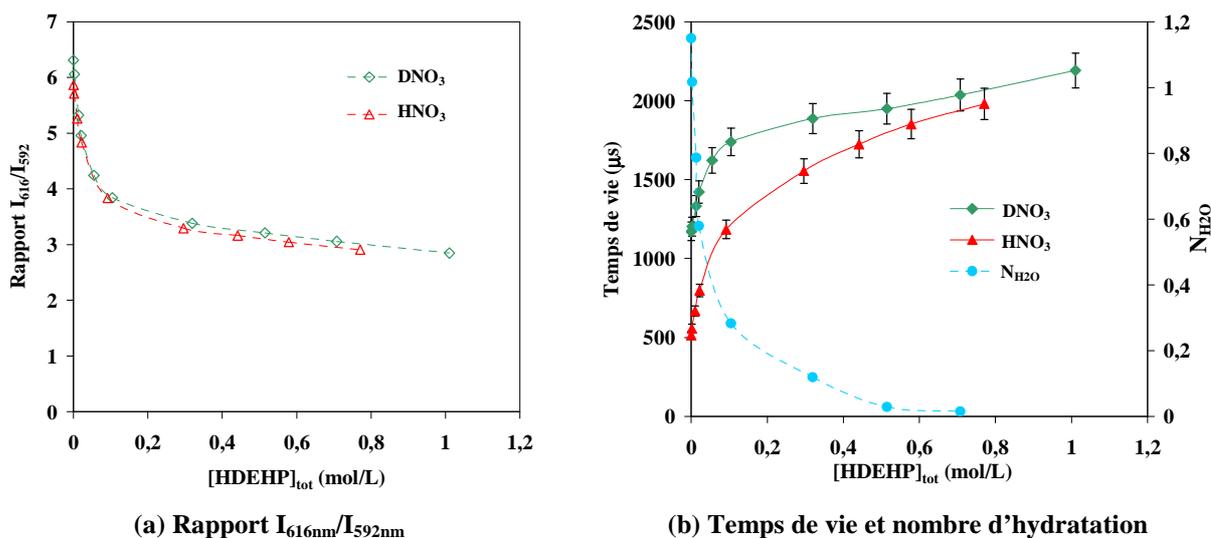


Figure 112 : (a) Rapport des intensités I_{616nm}/I_{592nm} (Δ, \diamond), (b) Temps de vie de fluorescence d'Eu(III) après extraction par DMDOHEMA et ajouts de HDEHP pur ($\blacktriangle, \blacklozenge$) et nombre d'hydratation correspondant (\bullet). $[Eu]_{org, \acute{e}q} \sim 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ dans HNO_3 0,05M ($\blacktriangle, \blacktriangle$) ou DNO_3 0,05M ($\blacklozenge, \blacklozenge$). Température : 20°C.

La même étude réalisée en milieu deutéré montre une augmentation du temps de vie de l'euprotium avec la concentration de HDEHP ajouté (Figure 112b). Il y a donc bien **départ d'une molécule inhibitrice de la sphère de coordination du métal : le DMDOHEMA**.

La différence entre les deux courbes de temps de vie (HNO_3 et DNO_3) pourrait également provenir d'une constante de formation des complexes différente entre les deux milieux. Cependant, la Figure 112a montrant des rapports I_{616}/I_{592} similaires avec HNO_3 ou DNO_3 , ceci confirme un comportement identique dans les deux milieux.

La différence entre ces deux courbes donne le nombre de molécules d'eau moyen à chaque ajout de HDEHP. Celui-ci diminue de 1,2 (complexe diamide-Eu) à 0 avec la concentration de HDEHP ajouté (Figure 112b).

HDEHP viendrait prendre la place des molécules d'eau dans les complexes DMDOHEMA-Eu et **provoquerait le départ de molécules de diamide** inhibitrices.

Des aliquotes de HDEHP sont ensuite ajoutés à une phase organique de DMDOHEMA-Eu préparée à partir d'une extraction en milieu HNO_3 ou DNO_3 1M. L'évolution des spectres (Figure 113) montre la **présence d'une nouvelle espèce** en solution : la bande hypersensible diminue en intensité et s'élargit.

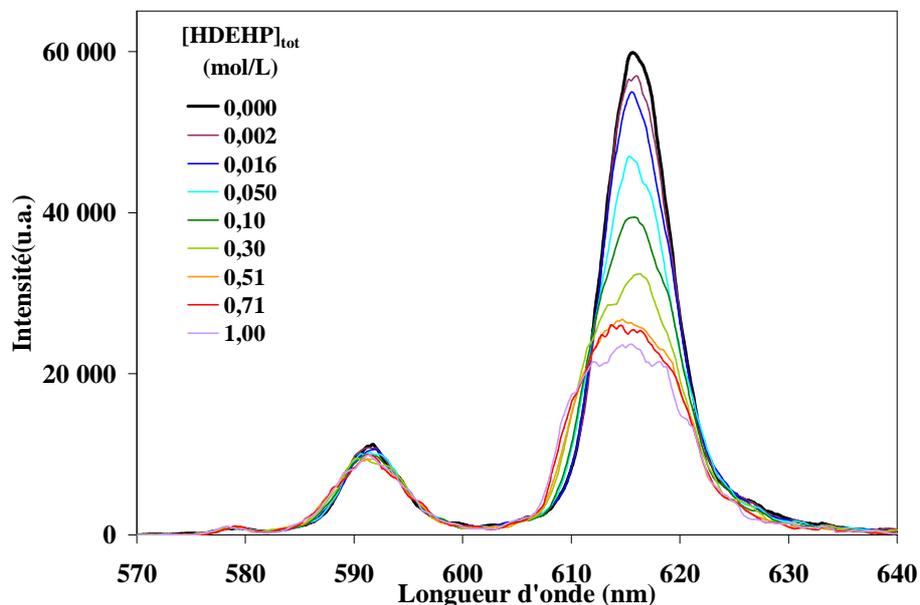


Figure 113 : Evolution du spectre SLRT de l'Eu(III) après extraction par DMDOHEMA puis ajouts de HDEHP pur. $[\text{Eu}]_{\text{org,éq}} = 0,011\text{M}$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M. Température : 20°C.

L'évolution du rapport I_{616}/I_{592} (Figure 114a) traduit un changement dans l'environnement de l'Eu(III) complexé et diffère entre les deux milieux lorsque la concentration de HDEHP augmente. Le comportement de la solution pourrait être différent en milieu deutéré.

L'analyse des spectres enregistrés montre une augmentation du temps de vie de fluorescence avec la concentration de HDEHP ajouté à la phase organique (Figure 114b). Les courbes Temps de vie vs. $[\text{HDEHP}]_{\text{tot}}$ en milieu protoné et deutéré viennent à se croiser. Cette observation va dans le sens d'un comportement différent entre les deux milieux dans ces conditions.

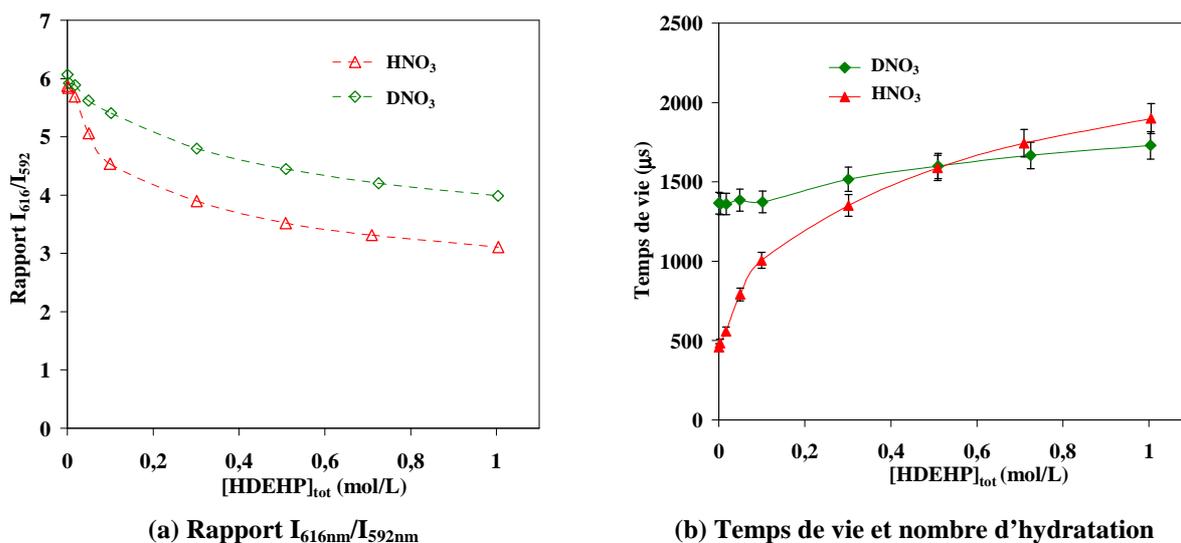


Figure 114 : (a) Rapport des intensités I_{616nm}/I_{592nm} (Δ, \diamond), (b) Temps de vie de fluorescence d'Eu(III) après extraction par DMDOHEMA et ajouts de HDEHP pur ($\blacktriangle, \blacklozenge$). $[Eu]_{org, \acute{e}q} = 0,011M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,1M dans HNO_3 1M ($\blacktriangle, \blacktriangle$) ou DNO_3 1M ($\blacklozenge, \blacklozenge$). Température : 20°C.

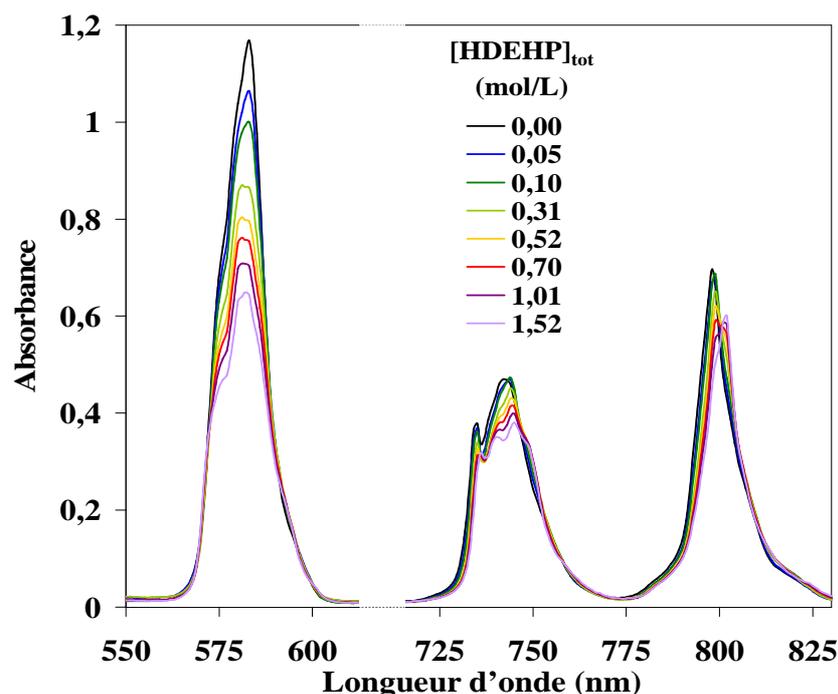
Bien que le nombre d'hydratation n'ait pas pu être calculé en milieu acide plus concentré, le comportement observé après ajout de HDEHP à un complexe diamide-Eu obtenu après contact à une phase aqueuse HNO_3 0,05M ou 1M est similaire. Une augmentation du temps de vie est observée, pouvant provenir du départ de molécules d'eau et peut être de malonamide de la sphère de coordination.

5.3.2.2.4. Sphère de coordination

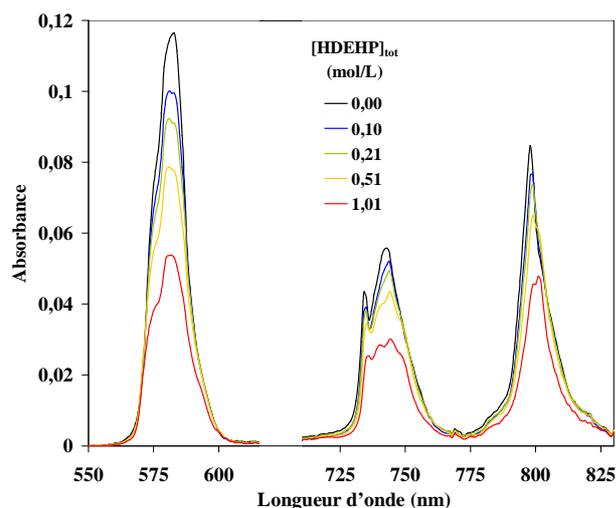
Des spectres UV-Visible ont été enregistrés après ajouts de HDEHP à des phases organiques de DMDOHEMA ayant extrait du néodyme à diverses acidités (Figure 115).

Après extraction en présence de HNO_3 0,05M et 1M, les spectres de la phase organique normalisés par rapport à la concentration de néodyme en phase organique montrent une évolution sans laisser apparaître de point isobestique (Figure 115a et b). L'intensité des pics caractéristiques à 580, 740 et 800 nm diminue et leur allure est modifiée.

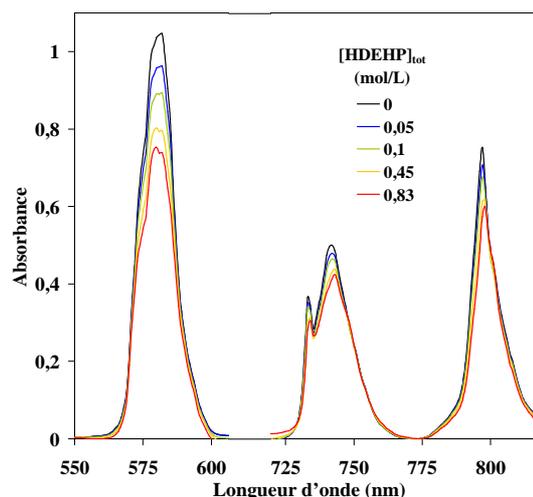
Avec une phase aqueuse de 3M en acide nitrique (Figure 115c), seule l'absorbance des pics caractéristiques du néodyme semble diminuer avec l'ajout de HDEHP, bien que les spectres aient été normalisés par rapport à la concentration de Nd en phase organique.



(a) HNO₃ 0,05M



(b) HNO₃ 1M



(c) HNO₃ 3M

Figure 115 : Spectres UV-Visible d'ajouts progressifs de HDEHP pur à une phase organique de DMDOHEMA-Nd. $[\text{Nd}]_{\text{org,éq}} = 0,025\text{M}$ (a), $0,016\text{M}$ (b) ou $0,56\text{M}$ (c). Phase organique initiale : DMDOHEMA $0,6\text{M}$ dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 $0,05\text{M}$ (a), 1M (b) ou 3M (c). Température : 20°C .

5.3.2.2.5. Proposition de structure

Les études ESI-MS ont montré que deux molécules de HDEHP déprotonées pouvaient prendre la place de deux nitrates dans les complexes de diamide lors de l'ajout de HDEHP à la solution organique. Une structure possible a été optimisée : $\text{Nd}(\text{NO}_3)(\text{L})_2(\text{D})_2$. Celle-ci se trouve être stable avec un nombre de coordination de 8 où les deux malonamide sont monodentés et les deux ligands organophosphorés sont bidentés.

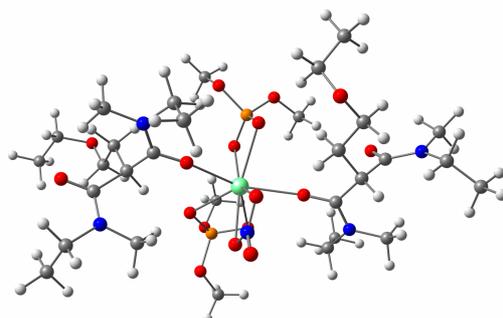
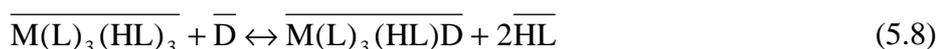


Figure 116 : Structure optimisée du complexe mixte $\text{Nd}(\text{NO}_3)(\text{DEP})_2(\text{DMDEEEMA})_2$.

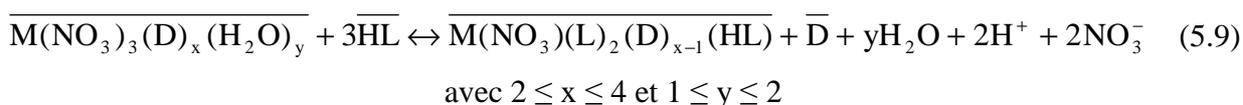
5.3.2.3. Bilan

L'utilisation de la méthode des ajouts pour caractériser les phases organiques par diverses techniques d'analyse a permis de clarifier le comportement des espèces mixtes en solution.

L'ajout de diamide à une solution de HDEHP après extraction de cations métalliques provoque le départ de 2 molécules d'acide dialkylphosphorique de la sphère de coordination du métal pour former un complexe mixte non hydraté plus stable. L'équilibre suivant est proposé :



L'ajout de HDEHP à une solution de DMDOHEMA ayant extrait des cations métalliques engendre également la formation de nouvelles espèces par le départ de nitrates, des molécules d'eau et peut-être d'une molécule de diamide, remplacées par HDEHP. Les complexes diamide-M étant au cœur d'agrégats légèrement plus gros, il est difficile d'avoir une représentation précise des espèces. Néanmoins l'équilibre suivant est proposé :



Quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse, l'ajout d'un deuxième extractant conduit à des espèces mixtes plus stables, donc à une synergie. Dans le cas du système extractant DMDOHEMA-HDEHP, deux mécanismes différents semblent être à l'origine de la synergie selon le mode de préparation des complexes. L'ajout d'un malonamide bidenté en remplacement de deux molécules de HDEHP stabilise le complexe et l'ajout de HDEHP au complexe $\text{D}_x\text{M}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ en remplacement des molécules d'eau et de deux nitrates conduit à une espèce plus lipophile et plus facilement extractible.

La différence notable d'un mode opératoire à l'autre (ajouts de diamide à HDEHP-M ou ajouts de HDEHP à diamide-M) est le fait qu'en partant d'une extraction par le diamide, des nitrates sont coextraits avec le cation. Ce n'est pas le cas en partant d'une extraction par HDEHP.

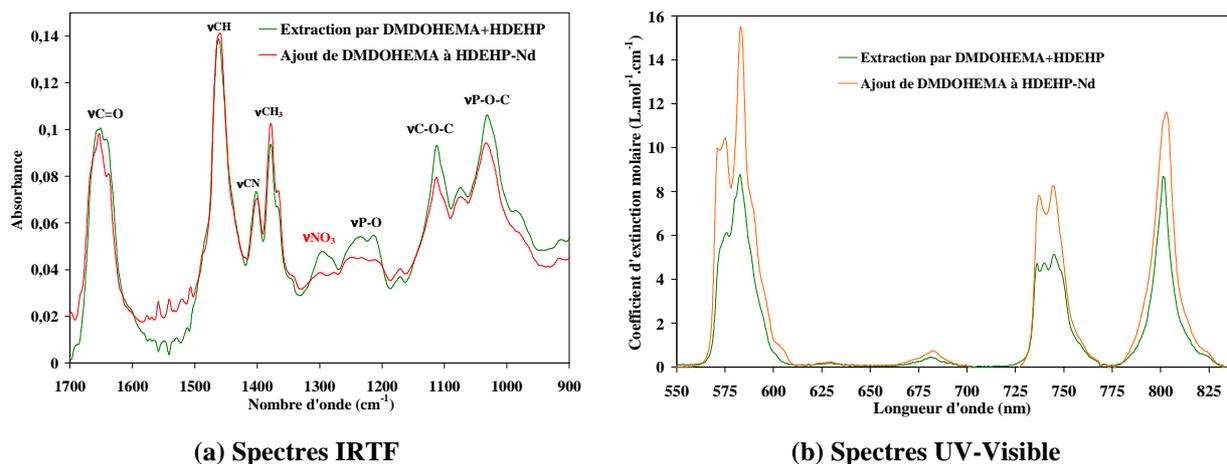
5.3.3. Discussion

Le Chapitre 1 (Bibliographie) de ce manuscrit présente différents types de systèmes extractants pouvant être à l'origine d'une synergie sur l'extraction et les équilibres associés. Le mélange DMDOHEMA-HDEHP est un des cas les plus complexes des systèmes synergiques référencés : la caractérisation des complexes formés lors de l'extraction par le mélange a montré que la complexation des cations métalliques se fait par l'intermédiaire des deux extractants et fait intervenir les anions nitrate. De plus, les équilibres d'extraction semblent différents selon l'acidité de la phase aqueuse.

Pour décomposer les phénomènes, chaque extractant a été ajouté aux complexes formés avec l'autre extractant pour identifier leurs rôles respectifs.

A faible acidité, l'extraction de M(III) par HDEHP ne fait intervenir que très peu ou pas d'eau et pas de nitrates (complexe $M(L)_3(HL)_3$). Dans ce cas, la méthode des ajouts permet de s'affranchir de l'effet des nitrates.

Si l'on compare les différents spectres expérimentaux obtenus directement après extraction de Nd par le mélange d'extractants avec ceux obtenus par ajout de diamide à une phase organique de HDEHP-Nd (spectres IRTF : Figure 117a, spectres UV-Visible : Figure 117b, spectres ESI-MS : Figure 118) ainsi que les temps de vie de fluorescence de l'euporium mesurés par SLRT après extraction par le mélange ($\sim 1500 \mu s$) et ceux mesurés après ajout de malonamide à une phase organique HDEHP-Eu ($\sim 3000 \mu s$), ceux-ci montrent bien des environnements du cation différents. Ces différences sont attribuées à la présence de nitrates dans le cas de l'extraction et leur absence dans le cas de l'ajout de diamide au complexe HDEHP-M.



(a) Spectres IRTF

(b) Spectres UV-Visible

Figure 117 : Spectres IRTF et UV-Visible de phases organiques DMDOHEMA-HDEHP-Nd.

(a) $[Nd]_{org, \acute{e}q} = 0,015M$ (—) ou $0,04M$ (—). Phase organique initiale : DMDOHEMA $0,6M$ + HDEHP $0,3M$ (—) ou HDEHP $0,3M$ dans le TPH puis ajout de DMDOHEMA $0,6M$ (—).

Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ $0,1M$ dans HNO_3 $0,05M$.

(b) $[Nd]_{org, \acute{e}q} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA $0,6M$ + HDEHP $0,3M$ dans le TPH (—) ou HDEHP $0,3M$ dans le TPH puis ajout de DMDOHEMA $0,57M$ (—).

Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ $0,1M$ dans HNO_3 $0,05M$. Température : $20^\circ C$.

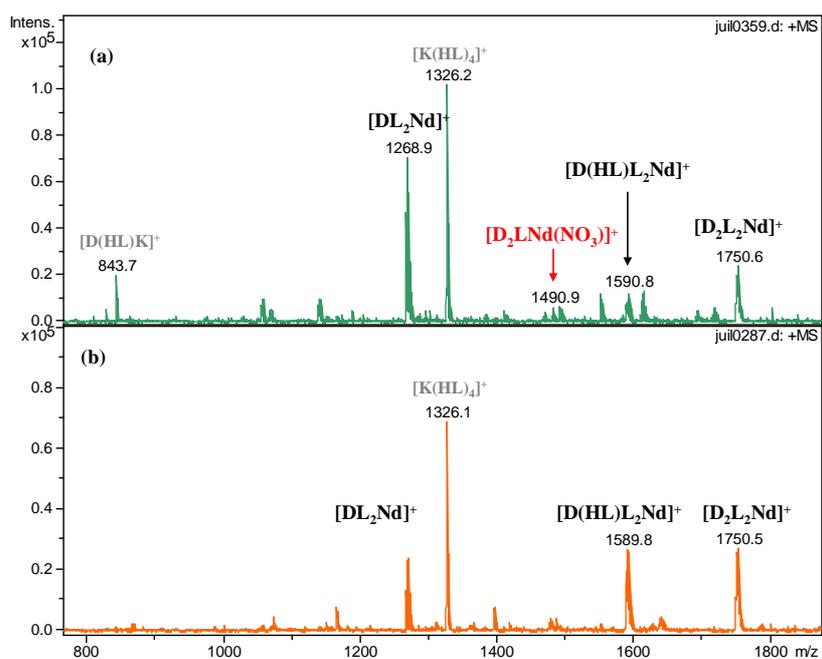


Figure 118 : Spectres ESI-MS de phases organiques de DMDOHEMA-HDEHP-Nd. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 70V. Dilution $1/100^{ème}$ dans l'éthanol avant analyse. Température : $20^\circ C$.

(a) Phase organique initiale : DMDOHEMA $0,3M$ + HDEHP $0,3M$ dans le TPH.

Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ $0,1M$ dans HNO_3 $0,05M$.

(b) Phase organique initiale : HDEHP $0,3M$ dans le TPH puis ajout de DMDOHEMA $0,02M$.

Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ $0,1M$ dans HNO_3 $0,05M$.

La comparaison des spectres IRTF, UV-Visible et ESI-MS, obtenus après extraction de Nd par le mélange d'extractants, avec les spectres obtenus par ajout de HDEHP à une phase organique de diamide-Nd (Figure 119 et Figure 120) montre des différences moins importantes que dans le cas de l'ajout de diamide à HDEHP-Nd. Ceci pourrait provenir du fait

qu'en partant d'une extraction par le diamide, des nitrates et de l'eau sont co-extraits (complexe $D_xM(NO_3)_3(H_2O)_y$), contrairement à une extraction par HDEHP. La mesure des temps de vie est légèrement différente pour l'Eu en phase organique après extraction par le mélange et après extraction par le diamide et ajout de HDEHP (respectivement ~ 700 et $1300 \mu s$). Il y a plus d'eau dans la sphère de coordination après extraction par le mélange.

La stœchiométrie des espèces et le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination pourraient être légèrement différents dans le cas des ajouts.

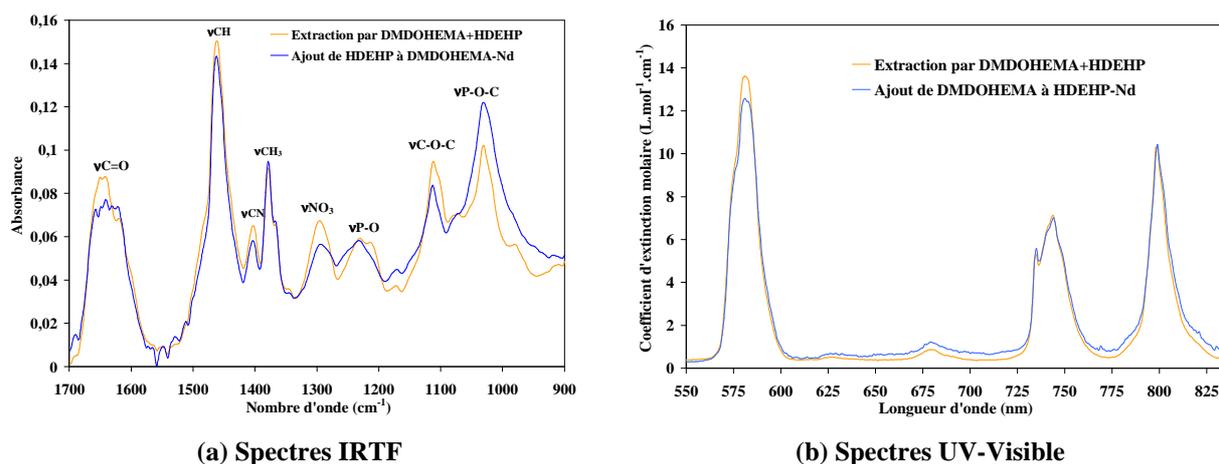


Figure 119 : Spectres IRTF et UV-Visible de phases organiques DMDOHEMA-HDEHP-Nd.

- (a) $[Nd]_{org, \acute{e}q} = 0,1M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M (—) ou DMDOHEMA 0,6M dans le TPH puis ajout de HDEHP 0,31M (—).
- Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ 0,5M (—) ou 0,75M (—) dans HNO_3 0,05M.
- (b) $[Nd]_{org, \acute{e}q} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH (—) ou DMDOHEMA 0,6M dans le TPH puis ajout de HDEHP 0,3M (—).
- Phase aqueuse initiale : $Nd(NO_3)_3$ 0,05M ou 0,1M dans HNO_3 0,05M. Température : 20°C.

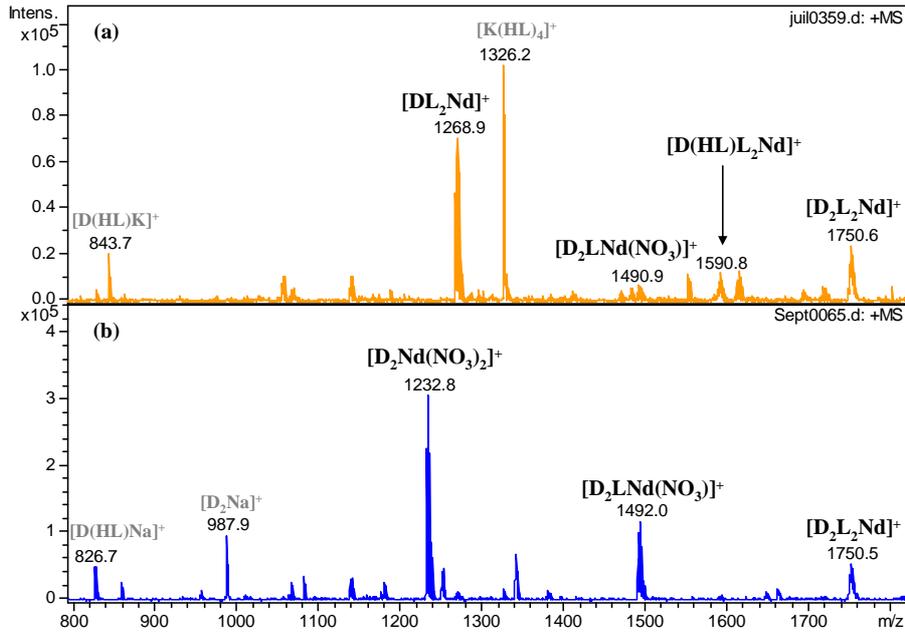


Figure 120 : Spectres ESI-MS de phases organiques de DMDOHEMA-HDEHP-Nd. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 70V. Dilution 1/100^{ème} dans l'éthanol avant analyse. Température : 20°C.

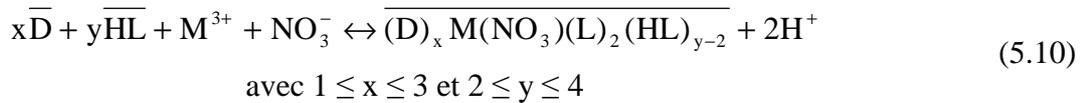
(a) Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,3M + HDEHP 0,3M dans le TPH.

Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ 0,1M dans HNO₃ 0,05M.

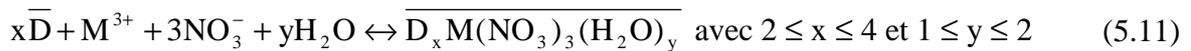
(b) Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,3M dans le TPH puis ajout de HDEHP 0,1M.

Phase aqueuse initiale : Nd(NO₃)₃ 0,5M dans HNO₃ 0,05M.

La méthode des ajouts met bien en évidence la formation d'espèces plus stables avec les deux extractants mais la vision est un peu trop simpliste. En effet, l'équilibre (5.8) déduit des résultats de l'étude de l'effet synergique par la méthode des ajouts ne reflète pas complètement la formation des espèces après extraction par le mélange des deux extractants. Les complexes mixtes formés lors de l'extraction contiennent un groupement nitrate quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse. Le métal serait entouré d'un nitrate, de deux molécules de HDEHP déprotonées et de x diamides et (y-2) HDEHP, tel que :



Suivant les conditions (concentrations d'extractants ou acidité de la phase aqueuse), ces équilibres peuvent être accompagnés de l'extraction des cations par les extractants seuls :



L'agrégation de la phase organique n'a pas été étudiée. Lors de l'extraction, des agrégats mixtes pourraient être formés. Les différents complexes observés pourraient se situer au cœur de ces agrégats.

Ces différentes espèces mixtes expliquent la synergie observée mais ne permettent pas de rendre compte de l'effet antagoniste observé à faible acidité. Une interprétation est l'existence d'une interaction entre les deux extractants sous forme d'un adduit $(\text{DMDOHEMA})_x \cdot (\text{HDEHP})_y$ comme nous l'avons montré Chapitre 4 (Caractérisation de la phase organique) :



Cet adduit pourrait être un agrégat mixte, responsable de la synergie vis-à-vis de l'extraction d'eau comme vu précédemment (cf. 3 Propriétés extractantes). Bien que les interactions entre les deux extractants soient relativement faibles, la consommation des extractants libres qui ne seraient plus disponibles pour l'extraction diminuerait les propriétés extractantes. Ce phénomène est surtout visible lorsque les cations sont à l'état de traces et l'est d'autant plus que les constantes de formation des espèces mixtes sont relativement faibles.

Conclusion

L'objectif de ces travaux de thèse était d'améliorer la compréhension de l'extraction des An(III) et Ln(III) par un système extractant mixte à base de malonamide et d'acide dialkylphosphorique. Une démarche a été mise en place, visant à étudier simultanément les propriétés extractantes du système et à réaliser des études de spéciation sur les solutions organiques en faisant varier les paramètres clés qui pilotent l'extraction liquide-liquide tels que les concentrations des extractants et des solutés. Pour cela, diverses techniques spectroscopiques ont été employées afin de caractériser les différentes espèces présentes en phase organique.

Les études de caractérisation se sont tout d'abord portées sur les systèmes unitaires dans le but d'apporter une base solide à l'étude du système mixte

HDEHP

Afin de compléter la littérature et d'obtenir des données plus précises, l'agrégation de HDEHP a été étudiée. L'existence de dimères et trimères a été montrée ($\log K_2 = 3,01$ et $\log K_3 = 5,22$). A une concentration de 0,3M, HDEHP en solution dans un solvant aliphatique se trouve majoritairement sous forme de dimères et de trimères. Des structures optimisées sont proposées pour ces agrégats.

En présence de faibles concentrations de cation métallique à faible acidité en phase aqueuse (HNO_3 0,001 ou 0,05M), les complexes sont composés de trois HDEHP déprotonés et trois protonés : la stœchiométrie $\text{M}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_3$ peut être retenue.

En milieu acide (HNO_3 3M) ou à forte charge de cations métalliques ($[\text{NO}_3]_{\text{aq}} > 1\text{M}$), HDEHP se comporterait comme un extractant solvatant : des complexes de type $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{HDEHP})_x$ sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

DMDOHEMA

Les agrégats de diamide sont envisagés comme la structure majoritaire du DMDOHEMA en solution. A une concentration de 0,6M, celui-ci a tendance à former des agrégats contenant 4 molécules de diamide.

Les études de caractérisation des complexes métalliques de DMDOHEMA ont montré que leur stœchiométrie et leur structure sont indépendantes de l'acidité de la phase aqueuse et de la concentration de cation métallique dans les plages de concentrations étudiées. Leur comportement est analogue entre Am(III) et Ln(III). La stœchiométrie globale des complexes retenue est $(\text{DMDOHEMA})_x\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_y$ avec $2 \leq x \leq 4$ et $1 \leq y \leq 2$. Ces complexes seraient situés au cœur des agrégats de diamide, ce qui expliquerait la difficulté à déterminer la stœchiométrie.

Propriétés extractantes

Les propriétés extractantes des ligands DMDOHEMA et HDEHP, seuls ou en mélange dans le TPH, ont été établies par l'intermédiaire d'isothermes d'extraction en faisant varier l'acidité de la phase aqueuse ou la concentration des extractants. Le mélange extractant présente un comportement singulier comparé au comportement des deux extractants seuls.

Un effet synergique vis-à-vis de l'extraction d'eau est observé avec le mélange extractant (pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} < 4\text{M}$). Les études de caractérisation de la phase organique indiquent l'existence d'interactions relativement faibles entre les deux extractants mais les mécanismes semblent complexes. La formation d'espèces mixtes de type agrégats $(\text{DMDOHEMA})_x(\text{HDEHP})_y$ est envisagée. Ceci pourrait expliquer la synergie observée sur l'extraction d'eau.

L'extraction d'acide nitrique par le mélange extractant est proportionnelle à la concentration de diamide.

L'extraction des cations Eu(III) et Am(III) est plus complexe. Un effet synergique est observé en milieu acide ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} \approx 0,5$ à 1M), un effet antagoniste est observé à faible acidité, et une inversion de la sélectivité Eu/Am s'opère lorsque l'acidité varie. Les effets synergiques sont maximaux lorsque le rapport $[\text{DMDOHEMA}]/[\text{HDEHP}]$ est de 1.

Caractérisation des complexes

La caractérisation des complexes formés après extraction par le mélange DMDOHEMA-HDEHP montre que des complexes mixtes faisant intervenir les deux extractants sont présents quelles que soient les conditions opératoires. Les études de spéciation par ESI-MS, IRTF et les pentes $\log D_M$ vs. $\log [\text{NO}_3^-]_{\text{tot}}$ à $a(\text{HNO}_3)$ constante montrent la participation des nitrates dans les complexes. Cependant, le système reste complexe car dépendant de l'acidité de la phase aqueuse, de la concentration des extractants et de la concentration de cations métalliques. Selon les conditions, l'un des deux extractants s'avère avoir un rôle majoritaire dans l'extraction.

Origine de la synergie

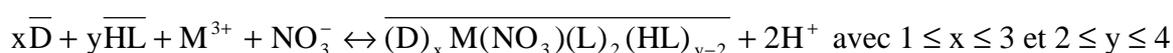
Afin de mieux comprendre le rôle de chaque extractant, une méthode expérimentale consistant à ajouter un extractant à une phase organique contenant les complexes de l'autre extractant a été mise en place. Celle-ci a permis d'aider à la compréhension des stœchiométries et des structures des espèces mixtes formées. L'existence de complexes mixtes, thermodynamiquement plus stables que les complexes unitaires, a clairement été mise en évidence.

En milieu faiblement acide, domaine dans lequel HDEHP est particulièrement efficace, les complexes formés entre HDEHP et les lanthanides ou actinides de degré d'oxydation III sont de la forme $\text{M}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_3$. L'ajout de DMDOHEMA à la solution conduit à la formation de $\text{M}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})(\text{DMDOHEMA})$: une molécule de

malonamide bidentée prend la place de deux molécules de HDEHP dans la sphère de coordination du métal.

En milieu acide (HNO_3 1M), les complexes formés avec le diamide sont de la forme $(\text{DMDOHEMA})_x\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_y$. L'ajout de HDEHP remplace un à deux nitrates et les molécules d'eau dans la sphère de coordination du métal conduisant à une espèce plus lipophile de type $\text{M}(\text{DEHP})_2(\text{NO}_3)(\text{DMDOHEMA})_y$.

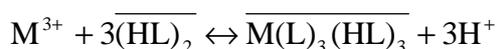
Lorsque l'extraction est réalisée directement à partir du mélange extractant, des complexes mixtes du type $\text{M}(\text{DEHP})_2(\text{NO}_3)(\text{DMDOHEMA})_y(\text{HDEHP})_z$ dans lequel le métal serait au cœur du complexe entouré de deux HDEHP déprotonés, un nitrate et de y DMDOHEMA et z HDEHP, sont probablement formés. La synergie sur l'extraction peut donc se traduire sous forme de l'équilibre :



Cet équilibre serait en compétition avec les équilibres d'extraction des cations par les deux extractants seuls :

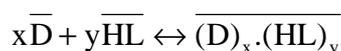


et



Origine de l'antagonisme

L'effet antagoniste observé à faible acidité, et essentiellement visible lorsque le cation est à l'état de traces, est expliqué par l'existence d'une interaction entre les deux extractants sous forme d'un adduit de type $(\text{DMDOHEMA})_x(\text{HDEHP})_y$ qui pourrait être un agrégat mixte, tel que :



La consommation des extractants libres qui ne seraient plus disponibles pour l'extraction diminuerait ainsi les propriétés extractantes. Cette espèce serait également responsable de la synergie vis-à-vis de l'extraction d'eau par le mélange.

Le système extractant DMDOHEMA-HDEHP reste relativement complexe. Il existe des domaines d'acidité dans lesquels la synergie est prépondérante et des domaines dans lesquels l'antagonisme est majoritaire.

Perspectives

Pour une meilleure compréhension de l'effet antagoniste, il pourrait être utile de quantifier les interactions DMDOHEMA-HDEHP par une étude supramoléculaire de la solution. Par exemple, des études par Osmométrie à Pression de Vapeur (VPO), couplées à des études de Diffusion de rayons X ou de Neutrons aux Petits Angles (DXPA ou DNPA) afin d'accéder à la taille des agrégats formés en présence du mélange extractant et de caractériser les espèces formées.

Les études récentes de simulations de dynamique moléculaire sur les solutions de diamide donnent des résultats prometteurs [GUI12]. Pour continuer dans ce sens, des simulations de dynamique moléculaire avec les systèmes extractants seuls et en mélange pourraient être réalisées, dans le but d'avoir une représentation des espèces en solution.

Enfin, l'ensemble des données d'extraction pourrait être modélisé à partir de la spéciation proposée.

Annexes

A. Produits chimiques

A.1. DMDOHEMA

Le DMDOHEMA est fourni par Panchim avec une pureté supérieure à 99 % , déterminée par chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les expériences ont été réalisées avec 2 lots de fabrication de malonamide (PAN 01/08 et le lot PAN 02/12).

Les impuretés qui peuvent être présentes sont : un monoamide MOHOB, des diamides DMDOMA (sans chaîne centrale), DMDOHMA (diamide avec une chaîne centrale hexyle), MDOHEMA (diamide avec une fonction amide secondaire), un composé à fonction amide et ester (MOCHOBH) et un diamide avec une fonction amine dans la chaîne centrale (DMDO(EMOA)MA).

A.2. HDEHP

L'acide dialkylphosphorique HDEHP est fourni par Merck, avec une pureté supérieure à 95%.

B. Principe de l'osmométrie à pression de vapeur

L'Osmométrie à Pression de Vapeur (VPO) consiste à mesurer l'abaissement isotherme de la tension de vapeur d'un solvant en présence d'un soluté non volatil. Cet abaissement est proportionnel au nombre d'entités non volatiles présentes dans le soluté, ce qui fait de l'osmométrie à pression de vapeur une technique particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes d'oligomérisation en phase organique. A partir de la mesure du nombre moyen de particules de solutés, le nombre d'agrégation peut être calculé et ensuite la constante d'agrégation et la concentration de monomères.

Parmi les extractants étudiés dans la littérature, se trouvent des molécules organophosphorées, des oximes, des diamides, tous employés à des concentrations modérées ($\leq 0,3$ mol/L). Les diluants sont des composés très volatils (toluène, benzène, *n*-hexane...). A ce propos, Buch [BUC01] évoque le problème de la faible pression de vapeur du *n*-dodécane

($p_0 = 6,7 \cdot 10^4$ Pa à 91°C). Il utilise à la place du *n*-pentane plus volatil ($p_0 = 1,1 \cdot 10^7$ Pa à 58°C) et extrapole ses résultats au *n*-dodécane.

La plupart des auteurs calculent un nombre d'agrégation apparent, qui est une moyenne entre les espèces agrégées et les espèces monomères. Huang [HUA84] propose une méthode de calcul pour estimer la concentration de monomères en fonction de la concentration totale d'extractant. Chiarizia [CHI98] précise qu'un nombre d'agrégation calculé en présence de sel métallique représente une moyenne entre l'extractant libre et l'extractant complexé. Les nombres d'agrégation donnés ne représentent qu'une tendance qualitative de l'effet du sel métallique sur l'agrégation de l'extractant.

Le détail des calculs nécessaire à la détermination des concentrations de monomères et d'agrégats est décrit dans la littérature [BUC02] [MER09a].

C. Résultats expérimentaux

C.1. Extraction liquide-liquide

Tableau 16 : Influence de l'acidité sur DMDOHEMA 0,6M

[HNO ₃] _{aq} (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}	FS _{Eu/Am}
4,991	0,625	0,745	18,56	30	0,62
4,04	0,63	0,595	11,91	21,83	0,55
2,952	0,524	0,427	4,24	8,87	0,48
2,057	0,416	0,262	0,951	2,046	0,46
0,995	0,27	0,101	0,13	0,3636	0,36
0,504	0,163	0,041	0,0348	0,0711	0,49
0,102	0,159	0,00512	0,0033	0,02295	0,14
0,051	0,145	-	0,0016	0,0039	0,41
0,011	0,144	-	0,0016	0,0042	0,38
0,001	-	-	0,0030	0,0071	0,42

Tableau 17 : Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur HDEHP 0,3M

[HNO ₃] _{aq} (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}	FS _{Eu/Am}
4,991	0,024	0,0348	0,0058	0,0015	3,9
4,04	0,02	0,0282	0,0056	0,0015	3,7
2,952	0,018	-	0,0074	0,0021	3,5
2,057	0,017	-	0,0173	0,002	8,7
0,995	0,021	-	0,1568	0,0254	6,2
0,504	0,02	-	1,68	0,065	25,8
0,102	0,029	-	395,5	10,7	37,0
0,051	-	-	4190	97,8	42,8
0,011	0,025	-	-	3390	-
0,001	-	-	13535	23438	0,58

Tableau 18 : Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le mélange DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M

[HNO ₃] _{aq} (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}	FS _{Eu/Am}
4,991	0,642	0,764	15,72	21,74	0,72
4,04	0,62	0,609	11,47	18,06	0,64
2,952	0,631	0,456	5,45	9,11	0,60
2,057	0,561	0,284	2,49	3,87	0,64
0,995	0,476	0,139	1,33	1,39	0,96
0,504	0,382	0,032	1,77	1,09	1,6
0,102	0,396	0,028	41,4	10,82	3,8
0,051	-	-	207,5	40,63	5,1
0,011	0,362	-	4867	830	5,9
0,001	-	-	-	6085	-

Tableau 19 : Influence de la concentration d'extractants en milieu faiblement acide HNO₃ 0,05M

[DMDOHEMA] (mol/L)	[HDEHP] (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}	FS _{Eu/Am}
1,021	0	0,657	0,0069	0,0185	0,37
0,619	0	0,328	0,0016	0,0039	0,41
0,291	0	0,081	0,0003	0,0008	0,38
0,124	0	0,0008	-	0,0001	-
1	0,285	0,915	72,06	22,4	3,2
0,607	0,293	0,551	208	40,6	5,1
0,373	0,281	0,167	444,5	57,67	7,7
0,135	0,291	0,045	1653	115	14,4
0	0,488	0	8801	302	29,1
0	0,304	0	4191	94,8	44,2
0	0,099	0	379,5	7,705	49,3
0	0,053	0	72,79	1,387	52,5
0	0,011	0	1,225	0,0197	62,2
0,598	0,484	0,623	435,75	75,2	5,8
0,61	0,293	0,551	207,5	40,6	5,1
0,601	0,108	0,436	11,69	3,11	3,8
0,607	0,058	0,416	2,35	0,8	2,9
0,6	0,01	0,39	0,0089	0,0089	1,0

Tableau 20 : Influence de la concentration d'extractant en milieu acide HNO₃ 1M-LiNO₃ 2M.

[DMDOHEMA] (mol/L)	[HDEHP] (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}	FS _{Eu/Am}
1,021	0	0,657	0,475	12,83	25,1	0,51
0,628	0	0,328	0,284	4,41	8,35	0,53
0,291	0	0,081	0,120	0,71	1,41	0,50
0,124	0	0,0008	0,031	0,02	0,04	0,50
1	0,285	0,915	0,507	22,59	35,21	0,64
0,607	0,293	0,551	0,330	11,57	16,93	0,68
0,373	0,281	0,167	0,017	4,26	4,3	0,99
0,135	0,291	0,045	0,084	0,95	0,58	1,64
0	0,488	-	-	0,1786	0,0256	7,0
0	0,304	-	-	0,062	0,0087	7,1
0	0,099	-	-	0,0054	0,0007	7,7
0	0,053	-	-	0,0011	0,0001	11,0
0	0,011	-	-	0,0005	0,0001	5,0
0,598	0,484	0,623	0,373	11,77	13,11	0,90
0,607	0,292	0,551	0,331	11,57	16,93	0,68
0,601	0,108	0,436	0,310	6,49	10,91	0,59
0,607	0,058	0,416	0,305	6,01	10,95	0,55
0,6	0,01	0,39	0,291	5,58	11,05	0,50

Tableau 21 : Diagramme de Job

[DMDOHEMA] (mol/L)	[HDEHP] (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	[HNO ₃] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}	FS _{Eu/Am}
0,628	0	0,328	0,284	4,41	8,35	1,89
0,429	0,140	0,325	0,196	5,39	7,99	1,48
0,364	0,281	0,253	0,173	4,26	4,30	1,01
0,174	0,418	0,146	0,105	2,94	1,93	0,66
0	0,565	0,060	0,044	0,28	0,046	0,16

Tableau 22 : Influence de la concentration de nitrates sur le mélange DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M

[LiNO ₃] _{aq} (mol/L)	[HNO ₃] _{aq} (mol/L)	[NO ₃] _{tot} (mol/L)	[H ₂ O] _{org} (mol/L)	D _{Eu}	D _{Am}
0	0,05	0,05	0,357	161	25,9
0,1	0,023	0,123	0,351	781	35,9
0,5	0,0063	0,5063	0,347	2275	62,1
1	0,003	1,003	0,340	3830	70,9
3	0,0005	3,0005	0,299	7621	66,3
0	1	1	0,441	1,14	1,20
0,5	0,748	1,248	0,464	2,07	2,01
1	0,549	1,549	0,432	4,14	3,44
2	0,287	2,287	0,405	15,3	11,9
3	0,15	3,15	0,373	59,9	21,3

Tableau 23 : Influence de la concentration de nitrates sur le DMDOHEMA 0,6M

$[\text{LiNO}_3]_{\text{aq}}$ (mol/L)	$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (mol/L)	$[\text{NO}_3]_{\text{tot}}$ (mol/L)	D_{Eu}	D_{Am}
0	1	1	0,10	0,22
0,5	0,748	1,248	0,18	0,39
1	0,549	1,549	0,34	0,68
2	0,287	2,287	1,20	2,31
3	0,15	3,15	4,11	6,32

Tableau 24 : Influence de la concentration de nitrates sur HDEHP 0,3M

$[\text{LiNO}_3]_{\text{aq}}$ (mol/L)	$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (mol/L)	$[\text{NO}_3]_{\text{tot}}$ (mol/L)	D_{Eu}	D_{Am}
0	0,04985	0,04985	-	35
0,1	0,02299	0,12299	-	106
0,5	0,00645	0,50645	-	820
1	0,00285	1,00285	-	310
3	0,0005	3,0005	-	206
0	1	1	0,15	0,05
0,5	0,75005	1,25005	0,27	0,10
1	0,5266	1,5266	0,57	0,05
2	0,28735	2,28735	1,96	0,17
3	0,147	3,147	7,47	0,38

C.2. IRTF

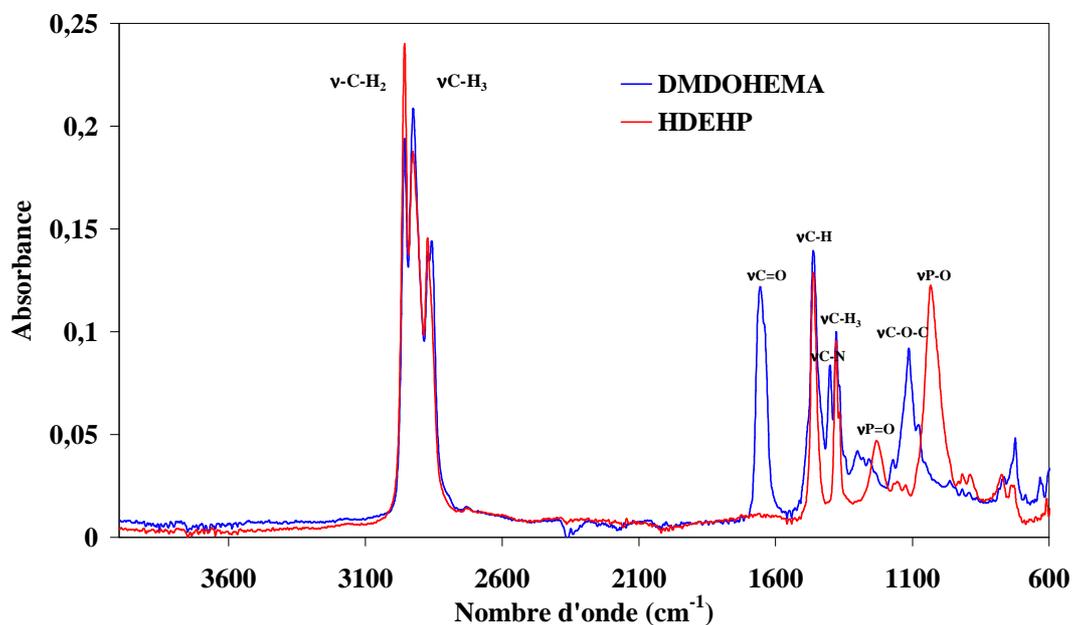


Figure 121 : Spectres IRTF des extractants DMDOHEMA et HDEHP. Phase organique : DMDOHEMA 0,6M (—) ou HDEHP 0,3M (—) dans le TPH.

C.3. SLRT

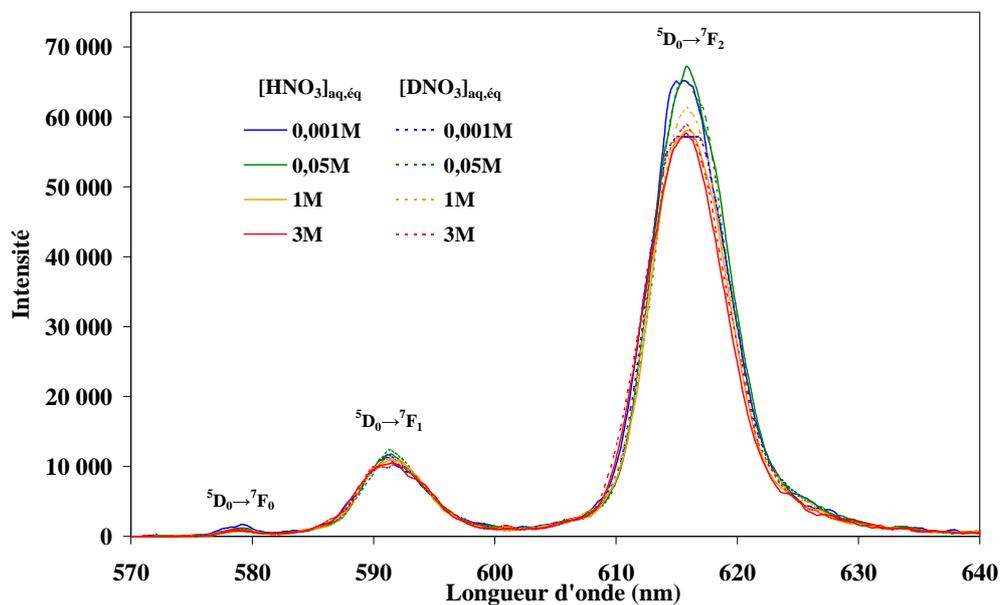


Figure 122 : Spectres SLRT d'Eu (III) en phase organique après extraction par le diamide. $[Eu]_{org,eq} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ dans HNO_3 ou DNO_3 0,001M (—), 0,05M (—), 1M (—), ou 3M (—). Température = 20°C.

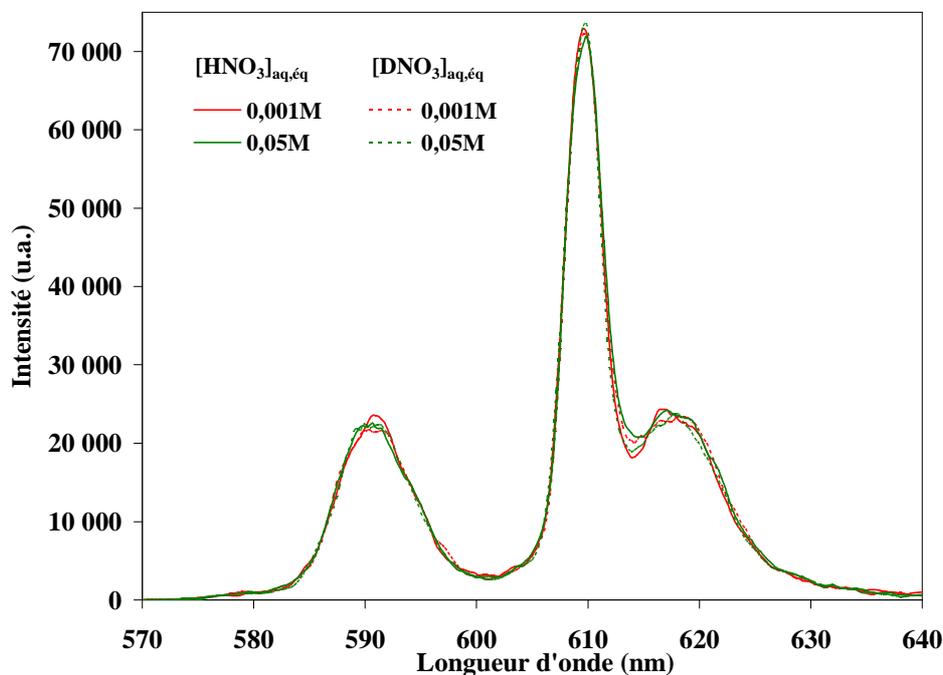


Figure 123 : Spectre SLRT de Eu(III) en phase organique après extraction par HDEHP. $[Eu]_{org,eq} = 0,01M$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,01M dans HNO_3 0,001M (—), HNO_3 0,05M (—), DNO_3 0,001M (---) ou DNO_3 0,05M (---). Température : 20°C.

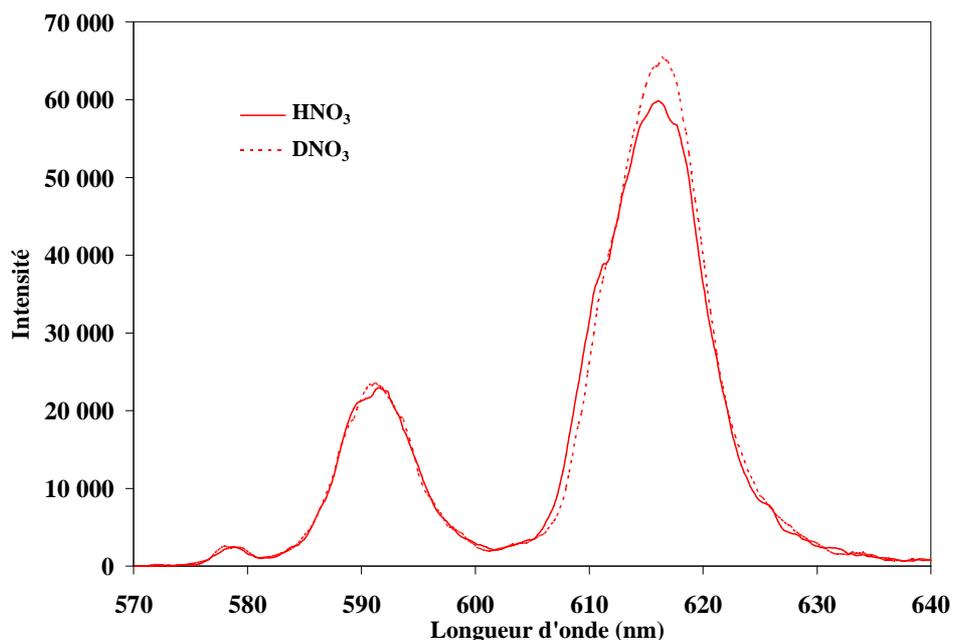


Figure 124 : Spectres SLRT d'Eu(III) en phase organique après extraction par le HDEHP. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. $[Eu]_{org,éq} = 0,004M$. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,5M dans HNO_3 3M ou DNO_3 3M. Température : 20°C.

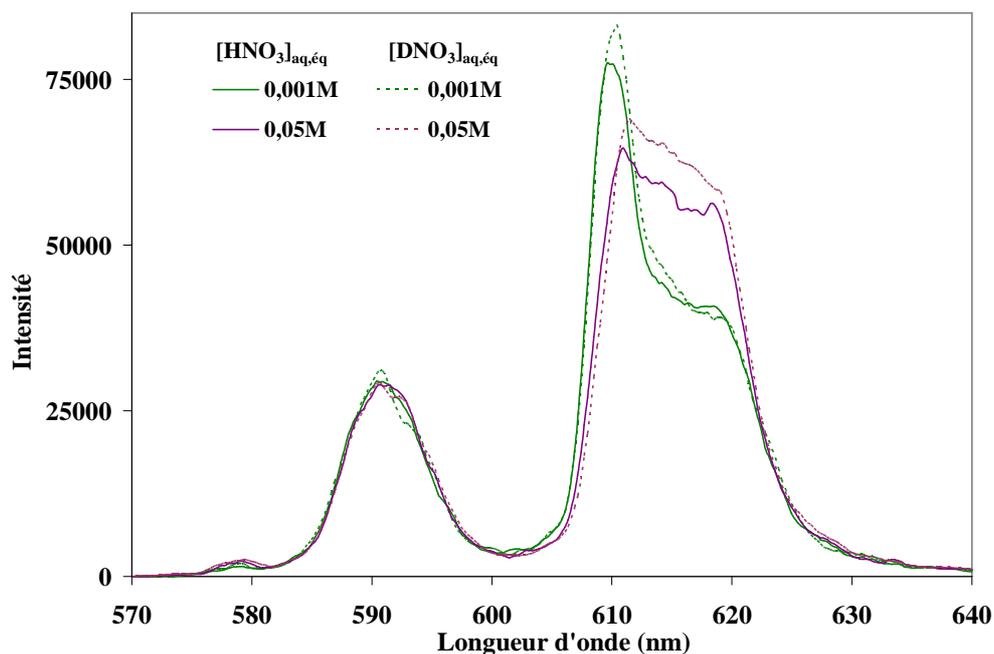
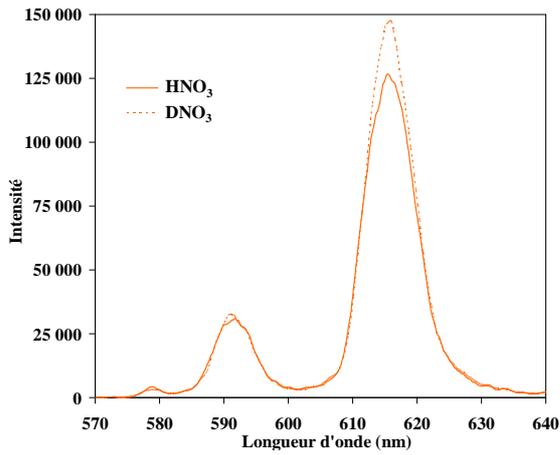
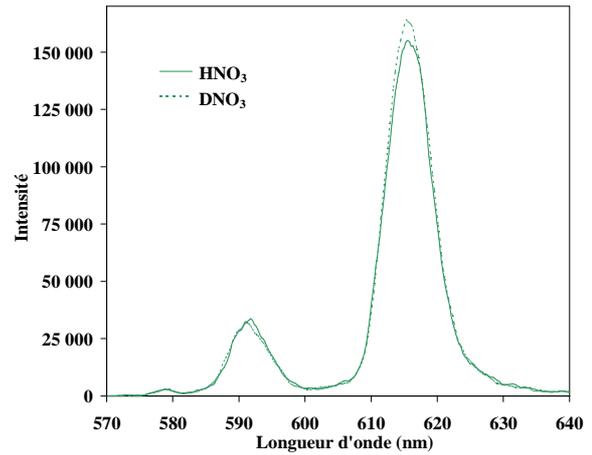


Figure 125 : Spectres SLRT d'Eu (III) en phase organique après extraction par le mélange d'extractant. $[Eu]_{org,éq} \approx 0,01M$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $Eu(NO_3)_3$ 0,01M dans HNO_3 0,001M (—), 0,02M dans HNO_3 0,05M (—), 0,01M dans DNO_3 0,001M (---) ou 0,02M dans DNO_3 0,05M (---). Température : 20°C.



(a) HNO_3 1M



(b) HNO_3 3M

Figure 126 : Spectres SLRT d'Eu(III) en phase organique après extraction par le diamide. $[\text{Eu}]_{\text{org},\text{éq}} = 0,01\text{M}$. Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : (a) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,025M dans HNO_3 1M (—) ou DNO_3 1M (---), (b) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M dans HNO_3 3M (—) ou DNO_3 3M (---). Température = 20°C.

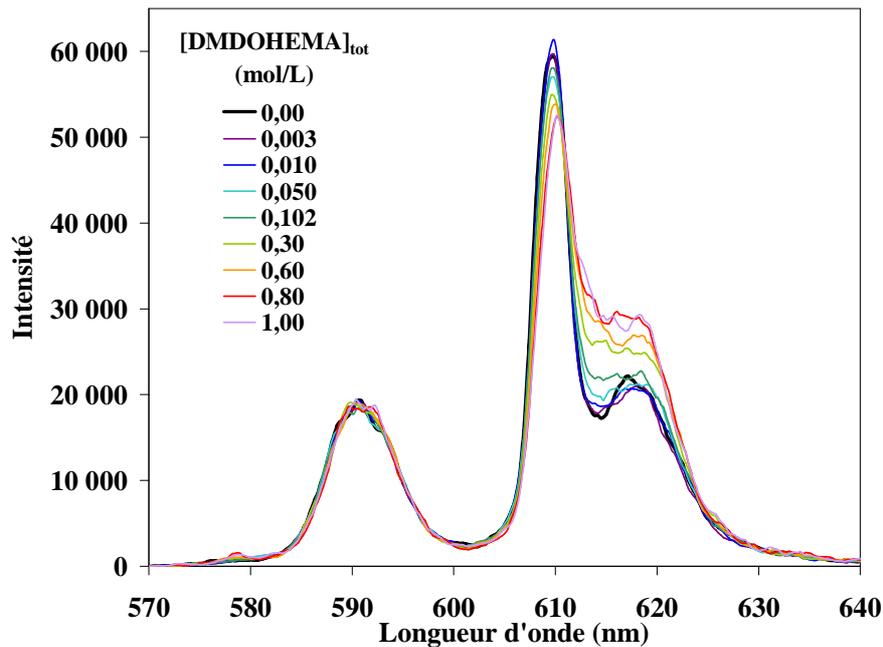


Figure 127 : Evolution du spectre SLRT de l'Eu(III) après extraction en milieu deutéré par HDEHP puis ajouts de DMDOHEMA pur. $[\text{Eu}]_{\text{org},\text{éq}} = 0,01\text{M}$. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,01M dans DNO_3 0,05M. Température : 20°C.

C.4. ESI-MS

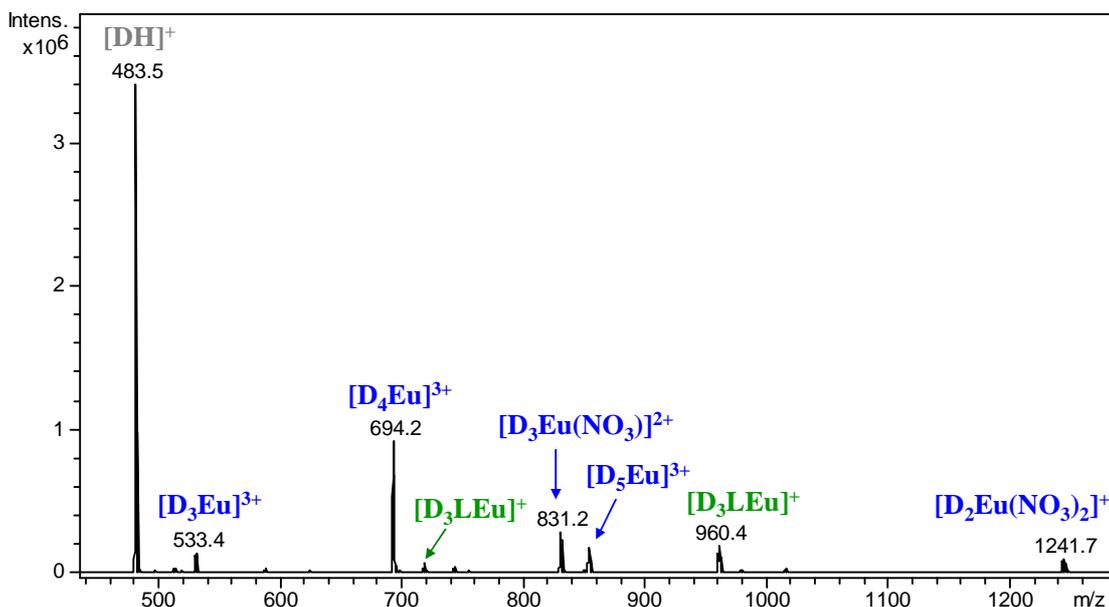


Figure 128 : Spectres ESI-MS de phases organiques de HDEHP et DMDOHEMA-HDEHP après extraction d'Eu(III). D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 30V. Dilution 1/10^{ème} dans l'éthanol puis 1/100^{ème} dans acétonitrile/eau avant analyse.

Température : 20°C.

Phase organique initiale : DMDOHEMA 0,3M + HDEHP 0,3M dans le TPH.

Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,5M dans HNO₃ 1M/LiNO₃ 2M.

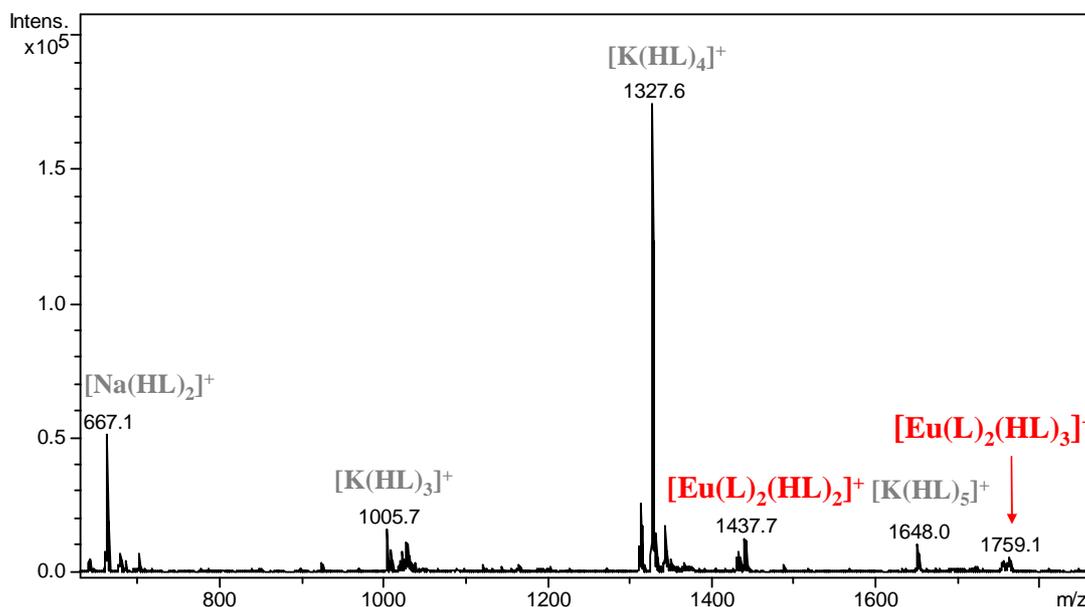
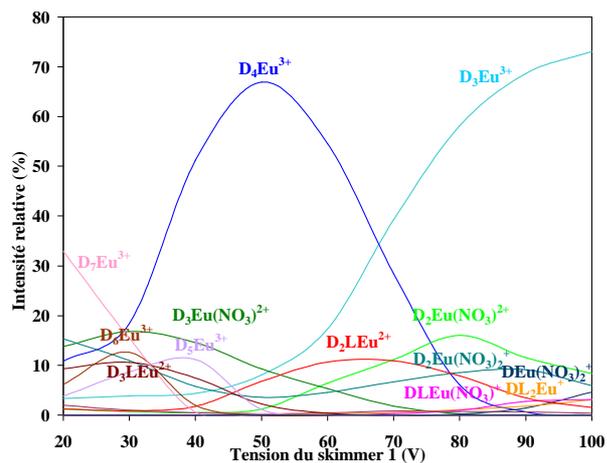
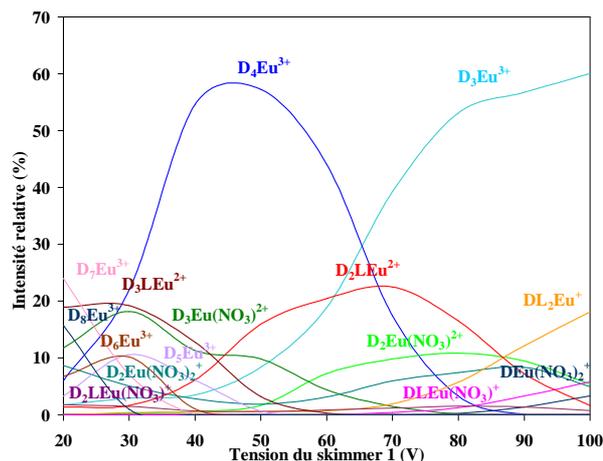


Figure 129 : Spectres ESI-MS de phases organiques de HDEHP après extraction d'Eu. HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90, tension du skimmer 1 = 70V. Dilution 1/100^{ème} dans l'éthanol. Phase organique initiale : HDEHP 0,3M dans le TPH. Phase aqueuse initiale : Eu(NO₃)₃ 0,04M dans HNO₃ 0,001M.

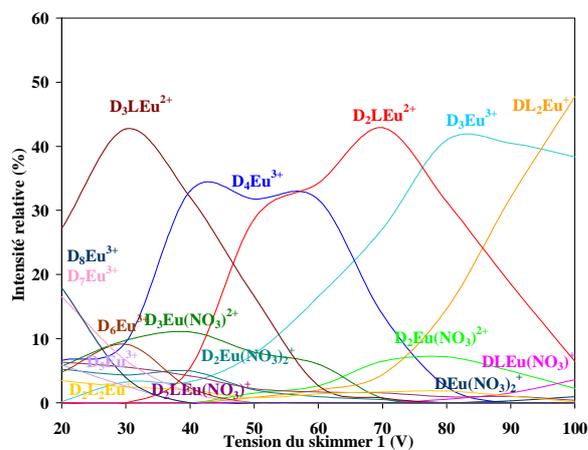
Température: 20°C.



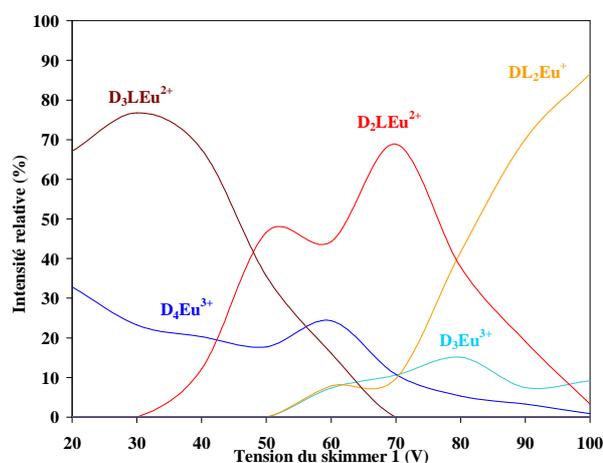
(a) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,001M



(b) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,1M



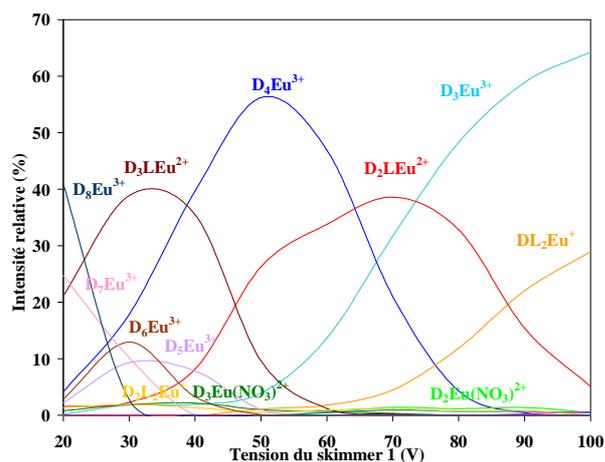
(c) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M



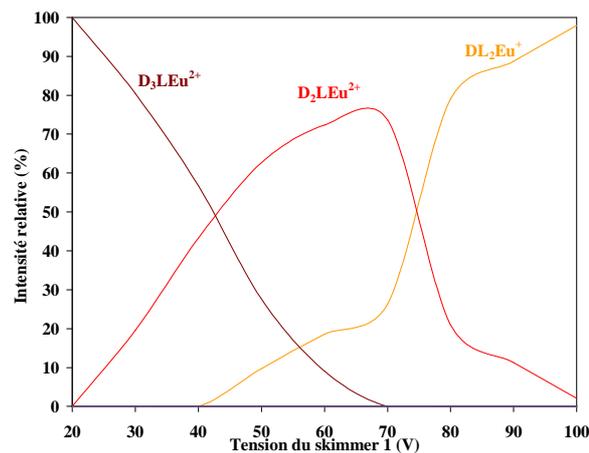
(d) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,5M

Figure 130 : Intensités relatives des pics des espèces identifiées par ESI-MS en fonction de la tension de cône pour les phases organiques DMDOHEMA-HDEHP-Eu en milieu HNO_3 1M- LiNO_3 2M.

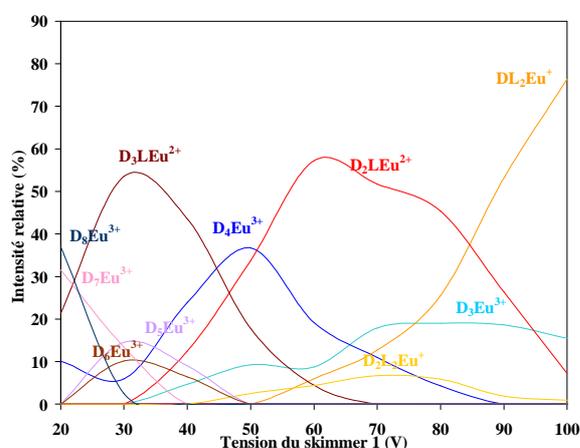
D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90. Dilution $1/10^{\text{ème}}$ dans l'éthanol puis $1/100^{\text{ème}}$ dans acétonitrile/eau avant analyse. Température : 20°C .



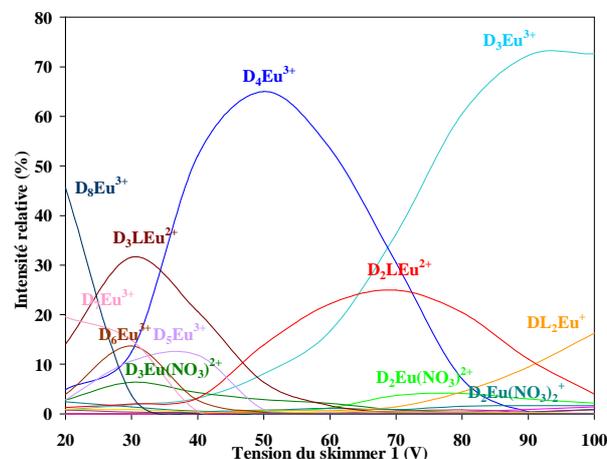
(a) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M avec $[Eu]_{ini} = 0,1M$



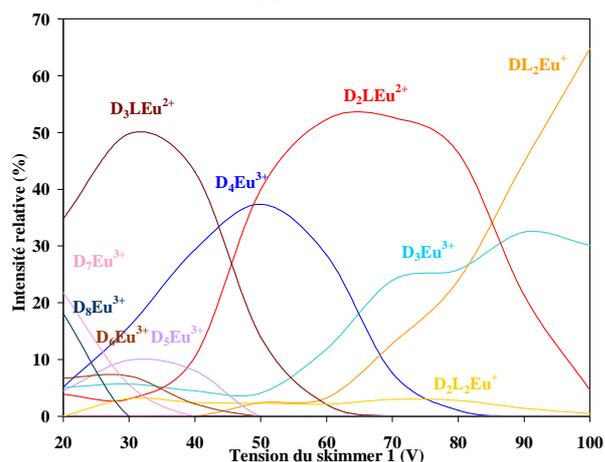
(b) DMDOHEMA 0,1M + HDEHP 0,3M avec $[Eu]_{ini} = 0,05M$



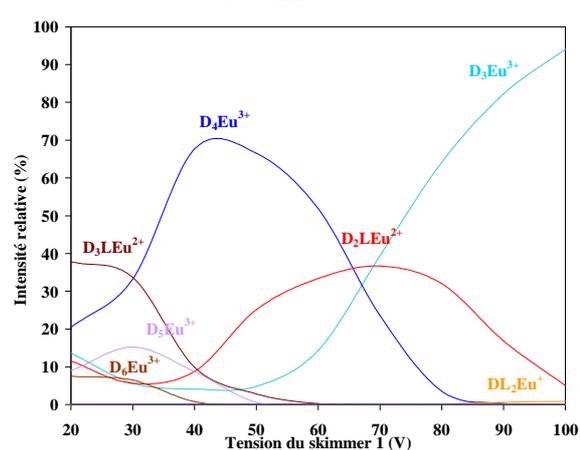
(c) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M avec $[Eu]_{ini} = 0,05M$



(d) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,3M avec $[Eu]_{ini} = 0,5M$



(e) DMDOHEMA 0,3M + HDEHP 0,3M avec $[Eu]_{ini} = 0,1M$



(f) DMDOHEMA 0,6M + HDEHP 0,1M avec $[Eu]_{ini} = 0,1M$

Figure 131 : Intensités relatives des pics des espèces identifiées par ESI-MS en fonction de la tension de cône pour les phases organiques DMDOHEMA-HDEHP-Eu en milieu pH 3. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP. Mode d'ionisation positif, trap drive = 90. Dilution 1/10^{ème} dans l'éthanol puis 1/100^{ème} dans acétonitrile/eau avant analyse. Température : 20°C.

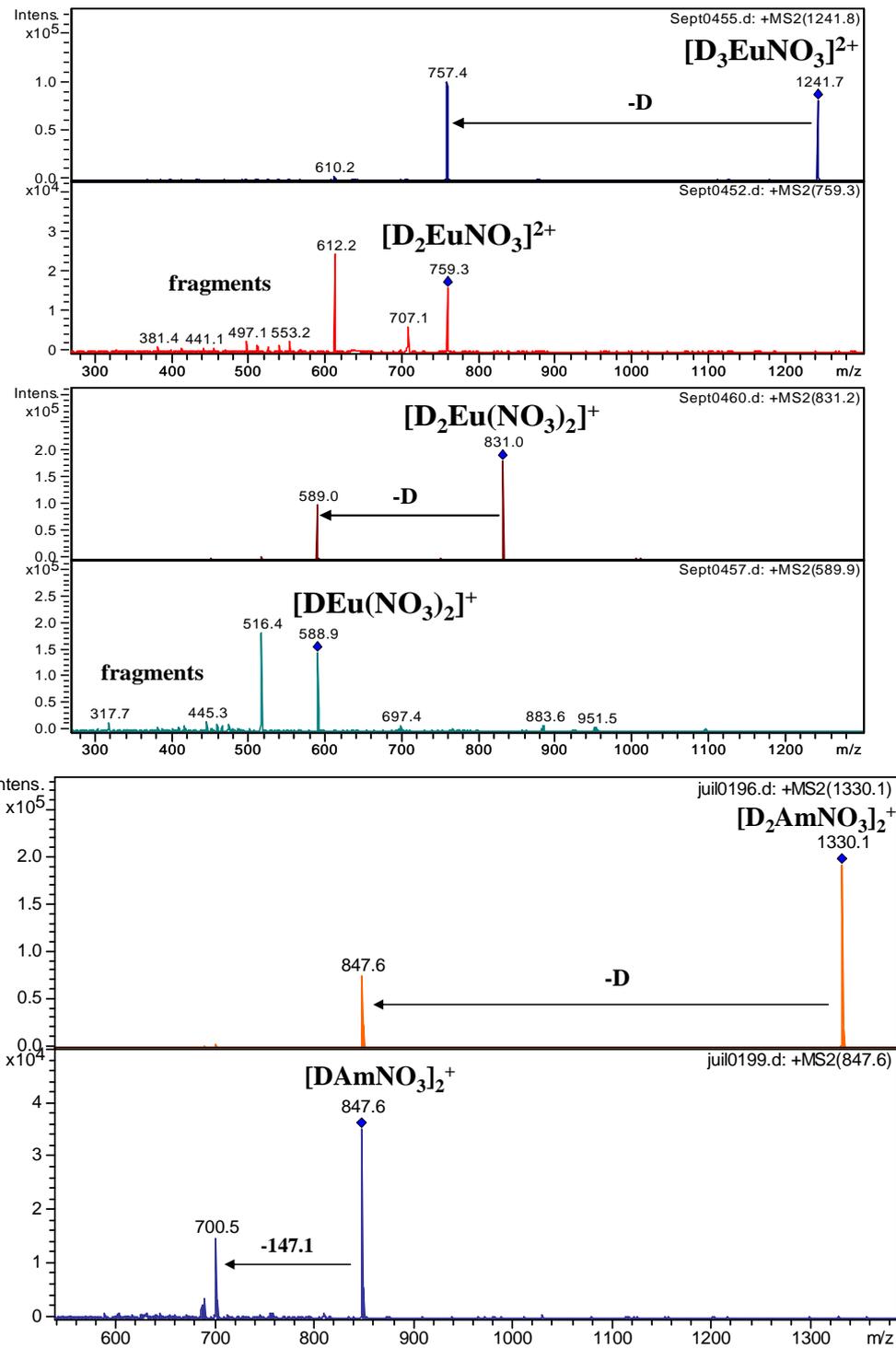


Figure 132 : Spectres de fragmentation MS² des ions DMDOHEMA-M. D = DMDOHEMA.

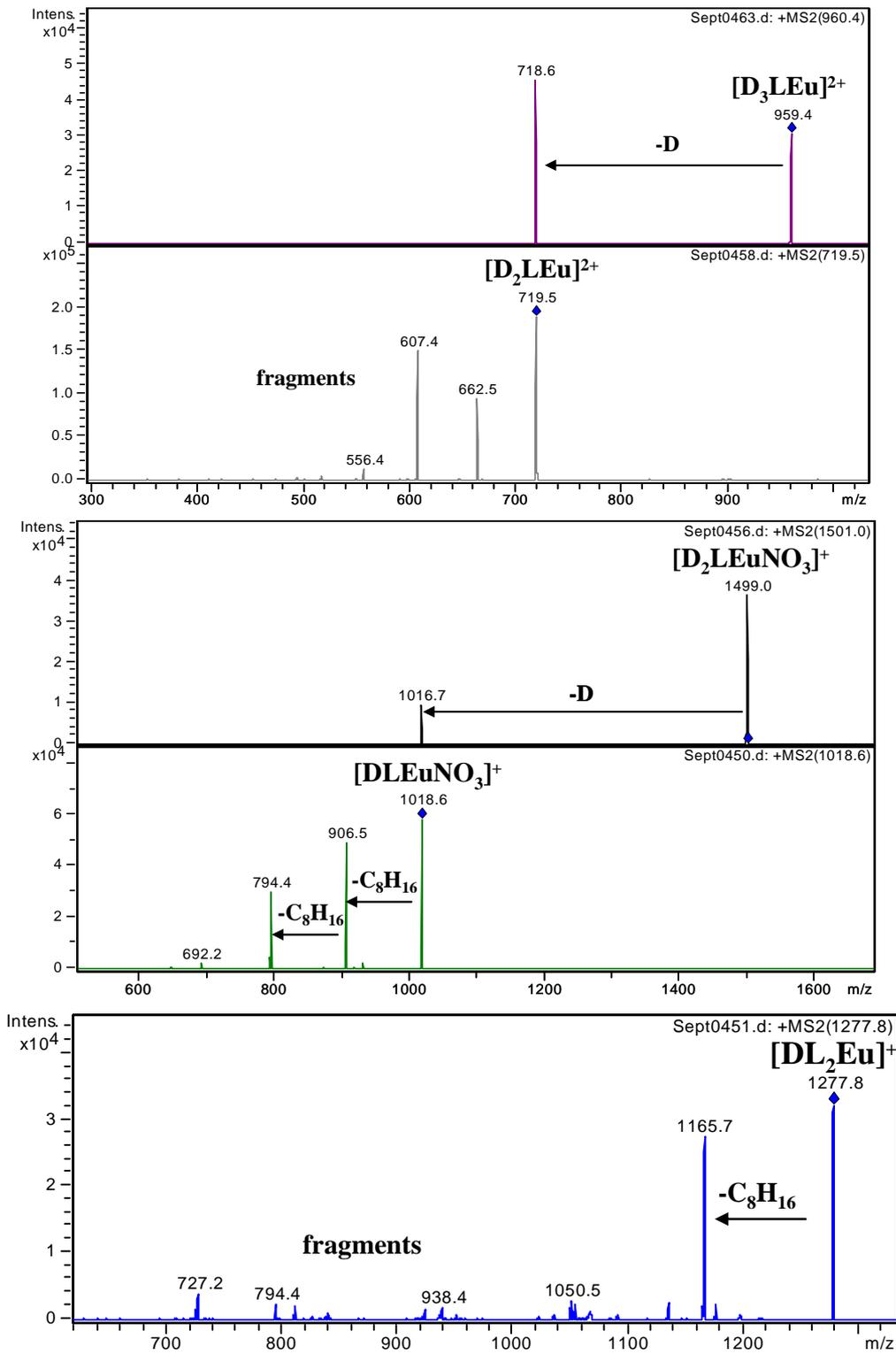


Figure 133 : Spectres de fragmentation MS² des ions DMDOHEMA-HDEHP-Eu. D = DMDOHEMA, HL = HDEHP.

D. Acronymes

BTBP : Bis(dialkyl-Triazinyl)BisPyridine
CMPO : octylphenyl-*N,N*-diisobutylCarbamoylMethylPhosphineOxide
DEDBMA : *N,N'*-DiEthyl-*N,N'*-DiButylMalonAmide
DMDBTDMA : *N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiButylTétraDécylMalonAmide
DMDCHTDMA : *N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiCycloHexylTetraDecylMalonAmide
DMDEEEMA : *N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiEthylEthylEthoxyMalonAmide
DMDOHEMA : *N,N'*-DiMéthyl *N,N'*-DiOctylHexylEthoxyMalonAmide
DMDOMA : *N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiOctylMalonAmide
DMDPHTDMA : *N,N'*-DiMéthyl-*N,N'*-DiPHenylTetraDecylMalonAmide
DTPA : acide DiéthylèneTriaminePentaAcétique
HDEHP : acide Di-2-EthylHexylPhosphorique
HDEP : acide DiEthylPhosphorique
HDHP : acide di-*n*-hexylphosphorique
HEDTA : acide HydroxyEthylethylèneDiamineTriAcétique
HTTA : ThenoylTrifluoroAcetone
PC88A : acide 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexylester
TBP : Tri-*n*-ButylPhosphate
TBPO : Tri-*n*-ButylPhosphineOxide
TEDGA : *N,N,N',N'*-TetraEthylDiGlycolAmide
TEEEMA : 2-(2-EthoxyEthyl)-*N,N,N',N'*-TetraEthylMalonAmide
TMP : TriMéthylPhosphate
TOPO : Tri-*n*-OctylPhosphineOxide
TPH : TetraPropylène Hydrogéné

Références

[ABE03] Abecassis B., Testard F., Zemb T., Berthon L. and Madic C. Effect of *n*-octanol on the structure at the supramolecular scale of concentrated dimethyldioctylhexylethoxy-malonamide extractant solutions. *Langmuir*, **2003**, 19(17), p. 6638-6644.

[ACH88] Acharya S. and Nayak A. Separation of D₂EHPA and M₂EHPA. *Hydrometallurgy*, **1988**, 19, p. 309-320.

[ANT08] Antonio M.R., Chiarizia R., Gannaz B., Berthon L., Zorz N., Hill C. and Cote C. Aggregation in solvent extraction systems containing a malonamide, a dialkylphosphoric acid and their mixtures. *Separation Science and Technology*, **2008**, 43, p. 2572-2605.

[ARI11] Arisaka M. and Kimura T. 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*, **2011**, 29, p. 72-85.

[BAE58] Baes C.F., Zingaro A. and Coleman C.F. The extraction of uranium(VI) from acid perchlorate solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid in *n*-hexane. *The Journal of Physical Chemistry*, **1958**, 62(2), p. 129-136.

[BAE62] Baes C.F. An isopiestic investigation of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (DPA) and tri-*n*-octylphosphine oxide (TPO) in *n*-octane. *The Journal of Physical Chemistry*, **1962**, 66(9), p. 1629-1634.

[BAE63] Baes C.F. The synergistic effects in organo-phosphate extraction systems. *Nuclear Science and Engineering*, **1963**, p. 405-412.

[BAK62] Baker H.T. and Baes C.F. An infra-red and isopiestic investigation of the interaction between di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and tri-*n*-octylphosphine oxide in octane. *Journal of Inorganic and nuclear chemistry*, **1962**, 24, 10, p. 1277-1286.

[BAR89] Barthelemy P.P and Choppin G.R. Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. *Inorganic Chemistry*, **1989**, 28, p. 3354-3357.

[BAR97] Baron P., Berthon L., Charbonnel M.C. and Nicol C. State of progress of Diamex process. *Proceedings of International Conference on Future Nuclear Systems Global' 97, Challenge Towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles (October 5-10 1997, Yokohama, Japan)*.

[BAR01] Baron P., Hérès X., Lecomte M. and Masson M. Separation of the minor actinides: the DIAMEX-SANEX concept. *Proceedings of International Conference on Back-End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions GLOBAL '01*, (September 9-13 **2001**, Paris, France).

[BAR02] Baron P., Rostaing-Nicol C., Hill C., Hérès X., Camès B., Berthon L., Roussel H., Guilbaud P., Lecomte M., Masson M., Dancausse J.P., Calor J.N., Ferlay G. and Madic C. Les procédés de séparation des actinides mineurs: le concept DIAMEX-SANEX. *Rapport scientifique ATALANTE*, Rapport CEA-R-6800, **2002**, p. 76-89.

[BAR07] Baron P., Masson M., Rostaing C. and Boullis B. Advanced separation processes for sustainable nuclear systems. *Proceedings of the international conference on advanced nuclear fuel cycles and systems GLOBAL 2007* (September 9-13 **2007**, Boise, Idaho, USA), p. 537-540.

[BAU07] Bauduin P., Testard F., Berthon L. and Zemb T. Relation between the hydrophile/hydrophobe ratio of malonamide extractants and the stability of the organic phase: investigation at high extractant concentrations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, 9(28), p. 3776-3785.

[BEL54] Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. New York: *Wiley-Interscience*, **1954**.

[BER02] Berthon C., Guilbaud P., Bousquet M. and Gimenez C. Structural studies by NMR and molecular dynamic calculations of lanthanide complexes with ethoxy malonamides in solution. *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2002* (March 17-21 **2002**, Cap Town, South Africa.), *South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2, p.1148-1153.

[BER07] Berthon L., Martinet L., Testard F., Madic C. and Zemb T. 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*, **2007**, 25, p. 545-576.

[BER08a] Berthon L., Zorz N., Lagrave S., Gannaz B. and Hill C. Use of Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) for the characterization of complexes "ligand - metallic cations" in solution. *ATALANTE 2008*, May 19-22 **2008**, Montpellier, France.

[BER08b] Berthon L., Meridiano Y., Lagrave S., Crozes X., Sorel C., Zorz N., Testard F. and Zemb T. Aggregation of organic extractant phases: consequences on extraction properties.

Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2008 (September 15-19 **2008**, Tucson, Arizona, USA), 1661 p.

[BER09] Berthon L., Zorz N., Gannaz B., Lagrave S., Retegan T., Fermvik A. and Ekberg C. Use of Electrospray Ionization Mass Spectrometry for the characterization of actinides complexes in solution. Actinides 2009 (July 12-17 **2009**, San Francisco, CA, USA) *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2010**, 9(1).

[BER10] Berthon L. Testard F., Martinet L., Zemb T. and Madic C. Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 13, p. 1326–1334.

[BHA80] Bhatti M.S. Temperature effect on the synergic extraction of europium by thenoyltrifluoroacetone in the presence of heterocyclic bidentate amines from acetate buffer solutions. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **1980**, 57 (1), p. 69-78.

[BIS00] Biswas R.K., Habib M.A. and Islam M.N. Some physicochemical properties of D₂EHPA. Part 1: Distribution, dimerization, and acid dissociation constants of D₂EHPA in a kerosene/0.10 kmol.m⁻³ (Na⁺,H⁺)Cl⁻ system and the extraction of Mn(II). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39(1), p. 155-160.

[BIS03] Biswas R.K., Banu R.A. and Islam M.N. Some physico-chemical properties of D₂EHPA. Part 2: Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na⁺,H⁺)SO₄²⁻ system, interfacial adsorption and excess properties. *Hydrometallurgy*, **2003**, 69(1-3), p. 157-168.

[BLA58] Blake C.A., Baes C.F., Brown K.B., Coleman C.F. and White J.C. *Proceedings of the Second International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, September 1-13, **1958**, 28, p. 289.

[BOS06] Bosland L. Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction des nitrates de lanthanides par un malonamide (N,N diméthyl-N,N dioctylhexylethoxy malonamide ou DMDOHEMA). *Thèse de l'Ecole Centrale Paris*, **2006**, Rapport CEA-R-6099.

[BUC01] Buch A. Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) par la 2-ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique. *Thèse de l'Université Paris VI*, **2001**.

[BUC02] Buch A., Stambouli M., Pareau D. and Durand G. Solvent extraction of nickel(II) by mixture of 2-ethylhexanal oxime and bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2002**, 20(1), p. 49-66.

[CAN11] Cannette C. Spéciation à l'échelle moléculaire de mélange d'extractants à base d'acide di(2-éthyl-hexyl)-phosphorique (HDEHP). *Rapport de stage ingénieur R&D de l'ECPM (Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux)*, **2011**. Communication personnelle.

[CHA88] Charbonnel M.C. Extraction de l'uranium (VI), du plutonium (IV) et des produits de fission par les N, N-tetraalkyldiamides. *Thèse de l'Université Clermont-Ferrand II*, **1988**, Rapport CEA-R-5469.

[CHA97] Charbonnel M.C. et al. *Proceedings of International Conference on Future Nuclear Systems Global' 97*, Challenge Towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles (October 5-10 **1997**, Yokohama, Japan).

[CHA98] Charbonnel M.C. and Berthon L. Optimisation de la molécule extractante pour le procédé DIAMEX. *Rapport Scientifique de la Direction du Cycle du Combustible*, **1998**, CEA-R-5801, p. 114-119.

[CHA02] Charbonnel M.C., Flandin J.L., Giroux S., Presson M.T., Madic C. and Morel J.P. 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* (March 17-21 **2002**, Cap Town, South Africa.), *South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2, p.1154-1160.

[CHI98] Chiarizia R., Herlinger A.W., Cheng Y.D., Ferraro J.R., Rickert P.G. and Horwitz E.P. Metal extraction by alkyl substituted diphosphonic acids. Part 4. P,P'-di(2-ethylhexyl) butanediphosphonic acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1998**, 16(2), p. 505-526.

[CHO66] Choppin G.R., Henrie D.E. and Buijs K. Environmental effects on f-f transitions. I. Neodymium(III). *Inorganic Chemistry*, **1966**, 5, p. 1743-1748.

[CHO81] Choppin G.R. Studies of the synergistic effect. *Separation Science and Technology*, **1981**, 16(9), p. 1113-1126.

[CHO95] Choppin G.R. Comparative solution chemistry of the 4f and 5f elements. *Journal of Alloys and Compounds*, **1995**, 223, p. 174-179.

[COC05] Cocalia V.A., Jensen M.P., Holbrey J.D., Spear S.K., Stepinski D.C. and Rogers R.D. Identical extraction behavior and coordination of trivalent or hexavalent f-element cations using ionic liquid and molecular solvents. *Dalton Transactions*, **2005**, 11, p. 1966-1971.

[COH05] Cohen Y., Avram L. and Frish L. Diffusion NMR spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: an old parameter-new insights. *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, p. 520-554.

[COL02] Colette S., Amekraz B., Madic C., Berthon L., Cote G. and Moulin C. Use of electrospray mass spectrometry (ESI-MS) for the study of Europium (III) complexation with bis(dialkyltriazinyl)pyridines and its implication in the design of new extracting agent. *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, p. 7031-7041.

[COL03] Colette S., Amekraz B., Madic C., Berthon L., Cote G. and Moulin C. Trivalent lanthanide interactions with a terdentate bis(dialkyltriazinyl)pyridine ligand studied by electrospray ionisation mass spectrometry. *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, p. 2215-2226.

[COM08] Commissariat à l'énergie atomique (CEA). Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé. La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets. Paris : Editions *Le Moniteur*, **2008**, 175 p.

[COT98a] Cote G. Extraction liquide-liquide - Présentation générale. *Techniques de l'ingénieur*, **1998**, J 2 760, p. 1-8.

[COT98b] Cote G. Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés. *Techniques de l'ingénieur*, **1998**, J 2 761 p. 1-14.

[COT98c] Cote G. Extraction liquide-liquide - Définition du procédé - Réactifs industriels. *Techniques de l'ingénieur*, **1998**, J 2 762 p. 1-6.

[COU98] Courson O. et al. Separation of Minor Actinides from Genuine HLLW Using the DIAMEX Process. *Fifth International Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Products Partitioning and Transmutation* (November 25-27 **1998**, Mol, Belgium).

[CUI91] Cuillerdier C., Musikas C., Hoel P., Nigond L. and Vitart X. Malonamides as new extractants for nuclear waste solutions. *Separation Science and Technology*, **1991**, 26(9), p. 1229-1244.

[CUI93] Cuillerdier C., Musikas C. and Nigond L. Diamides as actinide extractants for various waste treatments. *Separation Science and Technology*, **1993**, 28(1-3), p. 155-175.

[CUN54] Cunninghame J.G., Scargill P. and Willis H.H. *Atomic Energy Research Establishment*, AERE/C/M 215, **1954**, 8 p.

[DAL97] Dal Don M. Etude des cinétiques d'extraction des nitrates de lanthanides et d'actinides (III) par le malonamide N,N' – Dimethyl N,N' – Dibutyl Tetradecylmalonamide. *Thèse de doctorat de l'Université Paris XI*, **1997**, Rapport CEA-R-5839.

[DAN81] Danesi P.R. and Vandegrift G.F. Activity coefficients of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid in *n*-dodecane. *Inorganic Nuclear Chemistry Letters*, **1981**, 17(3-4), p. 109-115.

[DAN02] Daniel J.M., Friess S.D., Rajagopalan S., Wendt S. and Zenobi R. Quantitative determination of noncovalent binding interactions using soft ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2002**, 216, p. 1-27.

[DEL02] Delhaye B. Approche thermodynamique de l'extraction du Nd(III) par différents malonamides en milieu HNO₃-NaNO₃. *Rapport de stage ingénieur de l'ENSCP (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris)*, **2002**. Communication personnelle.

[DHA01] Dhama P.S., Chitnis R.R., Gopalakrishnan V., Wattal P.K., Ramanujam A. and Bauri A.K. Studies on the partitioning of actinides from high level waste using a mixture of HDEHP and CMPO as extractant. *Separation Science and Technology*, **2001**, 36(2), p. 325-335.

[DIM06] Di Marco V.B., Bombi G.G. Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) in the study of metal-extractant solution equilibria. *Mass Spectrometry Reviews*, **2006**, 25, p. 347-379.

[DOZ06] Dozol H. and Berthon C. Applications d'expériences DOSY à des systèmes agrégés en phase organique. *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, 9, p. 556-563.

[DOZ07] Dozol H. and Berthon C. Characterization of the supramolecular structure of malonamides by application of pulsed field gradients in NMR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2007**, 9, p. 5162-5170.

[DUB67] Dubuquoy C., Guillaumont R. et Bouissières G. Extraction d'éléments mono-, di- et tri-valents dans divers solvants en présence d'acide di-2-éthylhexylphosphorique. *Radiochimica Acta*, **1967**, 8(1), p. 49-57.

[ELH06] El-Hefny N.E. and El-Dessouky S.I. Equilibrium and kinetic studies on the extraction of gadolinium(III) from nitrate medium by di-2-ethylhexylphosphoric acid in kerosene using a single drop technique. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2006**, 81(3), p. 394-400. D'après [ELH11].

[ELH11] El-Hefny N.E. El-Nadi Y.A. and Aly H.F. Synthesis and characterization of neodymium phosphate powder resulted from neodymium loaded-HDEHP organic solutions by a stripping-precipitation process using a Lewis type cell. *Separation and Purification Technology*, **2011**, 78, p. 330-335.

[ERL98] Erlinger C., Gazeau D., Zemb T., Madic C., Lefrançois L., Hebrant M., Tondre C. 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*, **1998**, 16(3), p. 707-738.

[ERL99] Erlinger C., Belloni L., Zemb T. and Madic C. Attractive interactions between reverse aggregates and phase separation in concentrated malonamide extractant solutions. *Langmuir*, **1999**, 15, p. 2290-2300.

[FAU85] Faure A., Lovera J., Gregoire P. and Chachaty C. Etude structurale et thermodynamique des cristaux liquides lyotropes eau/bis(ethyl-2 hexyl) phosphate de sodium. *Journal de Chimie Physique*, **1985**, 82(7-8), p. 779-790.

[FER62] Ferraro J.R. and Healy T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetravalent metal ions. V. Infra-Red studies of the isolated complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1962**, 24, p.1463-1474.

[FLA01] Flandin J.L. Approche calorimétrique de la complexation et de l'extraction des lanthanides (III) par les malonamides. *Thèse de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand)*, **2001**, Rapport CEA-R-5978.

[FRA95] Frassinetti C., Ghelli S., Gans P., Sabatini A., Moruzzi M.S. and Vacca A. Nuclear magnetic resonance as a tool for determining protonation constants of natural polyprotic bases in solution. *Analytical Biochemistry*, **1995**, 231, p. 374-382.

[FUX90] Fu X., Hu Z., Liu Y. and Golding J.A. Extraction of sodium in bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid "Cyanex 272" TM: Basic constants and extraction equilibria. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1990**, 8, p. 573-595.

[GAN06] Gannaz B., Antonio M.R., Chiarizia R., Hill C. and Cote G. Structural study of trivalent lanthanide and actinide complexes formed upon solvent extraction. *Dalton Transactions*, **2006**, 38, p. 4553-4562.

[GAN07a] Gannaz B. Spéciations moléculaire et supramoléculaire de systèmes d'extraction liquide-liquide à base de malonamide et/ou d'acides dialkylphosphoriques pour la séparation An(III)/Ln(III). *Thèse de l'Université Paris XI*, **2007**, Rapport CEA-R-6159.

[GAN07b] Gannaz B., Chiarizia R., Antonio M.R., Hill C. and Cote G. Extraction of Lanthanides(III) and Am(III) by Mixtures of Malonamide and Dialkylphosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, 25, p. 313-337.

[GAN96] Gans P., Sabatini A. and Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs. *Talanta*, **1996**, 43, p. 1739-1753.

[GOM94] Gomez A. and Tang K. Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. *Physical Fluids*, **1994**, 6(1), p. 404-414.

[GUI12] Guilbaud P. and Zemb T. Solute-induced microstructural transition from weak aggregates towards a curved film of surface active extractants. *ChemPhysChem*, **2012**, 13(3), p. 687-691.

[GUN96] Günther H. La spectroscopie de RMN. Paris : *Masson*, **1996**, 557 p.

[GUO03] Guoxin T., Yongjun Z., Jingming X., Ping Z., Tiandou H., Yaning X. and Jing Z. Investigation of the extraction complexes of light lanthanides(III) with bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid by EXAFS, IR, and MS in comparison with the americium(III) complex. *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42(3), p. 735-741.

[HAA71] Haas Y. and Stein G. Pathways of radiative and radiationless transitions in europium(III) solutions. The role of high energy vibrations. *Journal of Physical Chemistry*, **1971**, 75(24), p. 3677-3681.

[HAB80] Habenschuss A. and Spedding F.H. The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from X-ray diffraction. III. SmCl₃, EuCl₃ and series behaviour. *Journal of Chemical Physics*, **1980**, 73, p. 442-450.

[HAG09] Haghshenas Fatmehsari D., Darvishi D., Etemadi S., Eivazi Hollagh A.R., Keshavarz Alamdari E. and Salardini A.A. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: a thermodynamic and empirical approach. *Hydrometallurgy*, **2009**, 98, p. 143-147.

[HAN71] Hanson C. Recent advances in liquid-liquid extraction. Oxford : *Pergamon Press*, **1971**, 584 p.

[HEA61a] Healy T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetra-valent metal ions – I. Synergic effects of different phosphate esters. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 19, p.314-327.

[HEA61b] Healy T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetra-valent metal ions – II. Synergic effects in so-called inert diluents. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 19, p.328-339.

[HEA62a] Healy T.V., Peppard D.F., Mason G.W. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetra-valent metal ions. III. Antisynergism with thenoyl trifluoroacetone. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1962**, 24, p.1429-1448.

[HEA62b] Healy T.V. and Ferraro T.V. Synergism in the solvent extraction of di-, tri- and tetra-valent metal ions. IV. Absorption spectral studies of the synergistic complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1962**, 24, p.1449-1461.

[HEL99] Helm L. and Merbacj A.E. Water exchange on metal ions: experiments and simulations. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 187, p.151-181.

[HEN98] Henderson W., Nicholson B.K. and Mc Caffrey L.J. Applications of electrospray mass spectrometry in organometallic chemistry. *Polyhedron*, **1998**, 17, p. 4291-4313.

[HER99] Hérès X., Nicol C., Bisel I., Baron P. and Romain L. A one step process for actinides(III)/fission products separation. *Proceedings of the International Conference on Future Nuclear System, GLOBAL'99: Nuclear Technology - Bridging the Millennia* (August 29 - September 3, **1999**, Jackson Hole, WY, USA), p. 585-591.

[HOR79] Horrocks W.D. and Sudnik D.R. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **1979**, 101(2), p. 334-340.

[HUA84] Huang C.H. and Bautista R.G. The aggregation and interactions of tributyl phosphate and tricaprilmethylammonium nitrate in hexane by osmométrie. *Separation Science and Technology*, **1984**, 19(8-9),p. 515-529.

[HUA86] Huang T.C. and Juang R.S. Extraction equilibrium of zinc from sulphate media with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **1986**, 25, p. 752-757.

[HUB86] Hubert H. Complexation des ions trivalents des groupes 4f et 5f par les diamides et utilisation en extraction liquide-liquide. *Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale Paris*, **1986**, Rapport CEA-R-5337.

[IRV60] Irving H. and Edgington D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides – I. Uranium(VI). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1960**, 15, p.158-170.

[IRV61a] Irving H. and Edgington D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides – II. Plutonium (VI) and neptunium (V). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 20, p.314-320.

[IRV61b] Irving H. and Edgington D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides – II. Tetravalent actinides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 20, p.321-334.

[IRV61c] Irving H. and Edgington D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides – IV. Trivalent plutonium, americium and europium. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1961**, 21, p.169-180.

[IRV67] Irving H. Synergism in the solvent extraction of metal chelates. *Solvent Extraction Chemistry*, Amsterdam: Dyrssen D., Liljenzin O., Rydberg J. Eds., 1967, p. 91-110.

[JED94] Jedinakova-Krizova V., Proyaev V. and Dvorak Z. Methods for evaluating the association of some extractants in low polarity solvents. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1994**, 183(1), p. 33-47.

[JEN01] Jensen M.P., Chiarizia R. and Urban V. Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of dialkylphosphoric, -oxothiophosphinic, and -dithiophosphinic acids in toluene. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19(5), p. 865-884.

[JEN02a] Jensen M.P. and Bond A.H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302. *Radiochimica Acta*, **2002**, 90, p. 205-209.

[JEN02b] Jensen M.P. and Bond A.H. Comparison of covalency in the complexes of trivalent actinide and lanthanide cations. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124(33), p. 9870-9877.

[JOH99] Johnson C.S. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **1999**, 34, p. 203-256.

[KAN75] Kandil A.T., Aly H.F., Raieh M. and Choppin G.R. Temperature effects in synergistic solvent extraction. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1975**, 37, p. 229-232.

[KAN80] Kandil A.T. and Farah K. The solvent extraction of terbium and europium by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and various organophosphorous compounds. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1980**, 42(2), p. 277-280.

[KEB00a] Kebarle P. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, 35, p. 804-817.

[KEB00b] Kebarle P. In the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions. *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 406, p. 11-35.

[KIM98] Kimura T. and Kato Y. Luminescence study on hydration states of lanthanides(III)-polyaminopolycarboxylate complexes in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, 275, p. 806-810.

[KIN63] Kinney P.J. and Smutz M. An infrared study of the tributyl phosphate-nitric acid-water extraction system. *U.S. Atomic Energy Commission*, **1963**, Report IS-728.

[KOL66] Kolarik Z. and Pankova H. Acidic organophosphorus extractants - I Extraction of lanthanides by means of dialkyl phosphoric acids - effect of structure and size of alkyl group. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28(10), p. 2325-2333.

[KOL82] Kolarik Z. Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorus extractants. *Pure and Applied Chemistry*, **1982**, 12(54), p. 2593-2674.

[KOL10] Kolarik Z. Review: Dissociation, self-association, and partition of monoacidic organophosphorus extractants. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2010**, 28, p. 707-763.

[KOM81] Komasa I., Otake T. and Higaki Y. Equilibrium studies of the extraction of divalent metals from nitrate media with di-(2ethylhexyl) phosphoric-Acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1981**, 43(12), p. 3351-3356.

[KOS78] Kosyakov V.N. and Yerin E.A. Separation of transplutonium and rare-earth elements by extraction with HDEHP from DTPA solutions. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **1978**, 43, p. 37-51.

[LAA92] Laakel N., Rubini P., Rodehüser L. and Delpuech J.J. Surfactant properties of β -diphosphoramides containing hydrophobic groups. *New Journal of Chemistry*, **1992**, 16, p. 808-813.

[LEC03] Leclerc E. Données personnelles. **2003**.

[LEC04] Leclerc E., Berthon L., Heres X., Gannaz B., Berthon C. and Adnet J.M. Use of ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) for the study of metal (III) extraction by dialkyl phosphoric acid. *International conference ATALANTE 2004* (June 21-24 **2004**, Nîmes, France), Advances for future fuel cycles.

[LEC08] Leclerc E., Guillaumont D., Guilbaud P. and Berthon L. Mass spectrometry and theoretical investigation of di-alkylphosphoric acid-lanthanide complexes. *Radiochimica Acta*, **2008**, 96(2), p. 85-92.

[LEF01] Lefrançois L., Delpuech J.J., Hébrant M., Chrisment J. and Tondre C. Aggregation and protonation phenomena in third phase formation: an NMR study of the quaternary malonamide/dodecane/nitric acid/water System. *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, p. 2551-2564.

[LIE66] Liem D.H. and Dyrssen D. The synergistic effect on the extraction of $^{233}\text{U(IV)}$ di-butylphosphate (DBP) and tri-butylphosphate (TBP) or tri-octylphosphineoxide (TOPO). *Acta Chemica Scandinavica*, **1966**, 20, p. 272-274.

[LIE72] Liem D.H. Studies of the complex formation between di-2-ethylhexylphosphate (HDEHP) and tributylphosphate (TBP) or trioctylamine (TAO) in toluène. *Acta Chemica Scandinavica*, **1972**, 26, p. 191-204.

[LOO97] Loo J.A. Studying non covalent protein complexes by electrospray ionization mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, **1997**, 16, p. 1-23.

[LOO00] Loo J.A. Electrospray ionization mass spectrometry: a technology for studying noncovalent macromolecular complexes. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, 200, p. 175-186.

[LUM03] Lumetta G.J., Rapko B.M., Hay B.P., Garza P.A., Hutchison J.E., Gilbertson R.D. A novel bicyclic diamide with high binding affinity for trivalent f-block elements. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2003**, 21(1), p. 29-39.

[LUM10] Lumetta G.J., Gelis A.V. and Vandegrift G.F. Review: Solvent systems combining neutral and acidic extractants for separating trivalent lanthanides from the transuranic elements. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2010**, 28, p. 287-312.

[LUM11] Lumetta G.J., Neiner D., Sinkov S.I., Carter J.C., Latesky S.L., Gelis A.V., Tkac P. and Vandegrift G.F. Combining neutral and acidic extractants for recovering transuranic elements from nuclear fuel. *Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference ISEC 2011* (October 3-7 **2011**, Santiago, Chile), Chapter 3 - Nuclear Fuel Reprocessing.

[LUN83] Lundqvist R., Lu J.F. and Svantesson I. Hydrophilic complexes of the actinides. II. Comparison of TBP, HTTA and HDEHP liquid-liquid systems. *Acta Chemica Scandinavica*, **1983**, A37, p. 743-753.

[MAD94] Madic C., Blanc P., Condamines N., Baron P., Berthon L., Nicol C., Pozo C., Lecomte M., Philippe M., Masson M., Hequet C. and Hudson M.J. Actinide partitioning from high level liquid waste using the DIAMEX process. *Proceedings on the International Conference RECOD'94* (April 24-28, **1994**, London, UK).

[MAD02] Madic C., Lecomte M., Baron P. and Boullis B. Separation of long-lived radionuclides from high active nuclear waste. *Comptes Rendus Physique*, **2002**, 3, p. 797-811.

[MAR69] Marcus Y. and Kertes A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London: *Wiley-Interscience*, **1969**, 1046 p.

[MAR06] Martinet L. Organisation supramoléculaire des phases organiques de malonamides du procédé d'extraction DIAMEX. *Thèse de l'Université de Paris XI*, **2006**, Rapport CEA-R-6105.

[MAS62] Mason G.W., McCarty S., and Peppard D.F. Synergistic effects in the extraction of selected metallic cations by mono(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1962**, 24, p. 967-977.

[MAS76] Mason G.W., Metta D.N. and Peppard D.F. The extraction of selected M(III) metals by bis 2-ethylhexyl phosphoric acid in *n*-heptane. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1976**, 38, p. 2077-2079.

[MAS95] Masuda Y. and Zahir M.H. Synergistic solvent extraction studies of gadolinium using a combination of the di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and three adductants into kerosine/chloroform. *Talanta*, **1995**, 42(1), p. 93-100.

[MAT83] Mathur J.N. Synergism of trivalent actinides and lanthanides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1983**, 1(2), p. 349-412.

[MEL99] Mel'nik M.I., Filimonov V.T. and Karelin E.A. Mechanism of extraction of weighable amounts of lanthanides(III) with HDEHP from nitric and acetic acid solutions. *Radiochemistry*, **1999**, 41(1), p. 70-73.

[MER09a] Meridiano Y. Organisation des molécules extractantes de type diamide : lien avec les propriétés extractantes ? *Thèse de l'Université Paris XI*, **2009**, Rapport CEA-R-6228.

[MER09b] Meridiano Y., Berthon L., Crozes X., Sorel C., Dannus P., Antonio M. R., Chiarizia R. and Zemb T. Aggregation in organic solutions of malonamides: consequences for water extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, 27(5), p. 607-637.

[MIG07] Miguiditchian M., Chareyre L., Hérès X., Hill C., Baron P. and Masson M. GANEX: adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation. *Proceedings of the international conference on advanced nuclear fuel cycles and systems, Global 2007* (September 9-13 **2007**, Boise, Idaho, USA), p. 550-552.

[MIG08] Miguiditchian M., Sorel C., Camès B., Bisel I. and Baron P. Extraction of uranium (VI) by N,N-di(2-ethylhexyl)isobutyramide (DEHiBA): from the batch experimental data to the countercurrent process. *Proceedings of the international solvent extraction conference ISEC 2008, Solvent extraction: Fundamentals to Industrial Applications* (September 15-19 **2008**, Tucson, USA), p. 721-726.

[MIG09a] Miguiditchian M., Sorel C., Camès B., Bisel I. and Baron P. HA demonstration in the Atalante facility of the Ganex 1st cycle for the selective extraction of uranium from HLW.

Proceedings of the international conference on the nuclear fuel cycle: sustainable option & industrial perspectives, Global 2009 (September 6-11 **2009**, Paris, France), p. 1032-1035.

[MIG09b] Miguirditchian M., Roussel H., Chareyre L., Baron P. HA demonstration in the Atalante facility of the Ganex 2nd cycle for the grouped TRU extraction. *Proceedings of the international conference on the nuclear fuel cycle: sustainable option & industrial perspectives, Global 2009* (September 6-11 **2009**, Paris, France), p. 1036-1040.

[MIR92] Miralles N., Sastre M., Martinez M. and Aguilar M. The aggregation of organophosphorus acid compounds in toluene. *Analytical Sciences*, **1992**, 8, p. 773-777.

[MIS96] Mishra S. and Chakravoritty V. Binary mixture of PC88A and TOPO as extractant for thorium(IV) from aqueous HNO₃ and H₂SO₄ media. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **1996**, 207(1), p. 53-62.

[MIY90] Miyake Y., Matsuyama H., Nishida M., Nakai M., Nagase N. and Teramoto M. Kinetics and mechanism of metal extraction with acidic organophosphorus extractants (I): extraction rate limited by diffusion process. *Hydrometallurgy*, **1990**, 23, p. 19-35.

[MUS87] Musikas C. and Hubert H. The extraction by N,N'-TetraAlkylMalonamides. 1. The HClO₄ and HNO₃ extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1987**, 5(1), p. 151-174.

[MUS88] Musikas C. Potentiality of nonorganophosphorus extractant in chemical separations of actinides. *Separation Science and Technology*, **1988**, 23, p. 1211-1226.

[NIG92] Nigond L. Propriétés extractantes des N,N,N',N'-tétraalkyl-alkyl-2 propanediamides-1,3. *Thèse de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand)*, **1992**, Rapport CEA-R-5610.

[NIG94a] Nigond L., Musikas C. and Cuillerdier C. Extraction by N,N,N',N'-TetraAlkyl-2-Alkyl-Propane-1,3-Diamides .1. H₂O, HNO₃ and HClO₄. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1994**, 12(2), p. 261-296.

[NIG94b] Nigond L., Musikas C. and Cuillerdier C. Extraction by N,N,N',N'-TetraAlkyl-2-Alkyl-Propane-1,3-Diamides .2. U(VI) and Pu(IV). *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1994**, 12(2), p. 297-323.

[OSS91] Osseo-Asare K. Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid extraction: the tri-n-butyl phosphate-diluent-water-electrolyte system. *Advances in Colloids and Interface Science*, **1991**, 37, p. 123-173.

[PAT86a] Pattée D. Les acides dialkyldithiophosphoriques : propriétés, extraction des ions 4f et 5f. *Thèse de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg)*, **1986**, Rapport CEA-R-5411.

[PAT86b] Pattée D., Musikas C., Faure A. and Chachaty C. Extraction des lanthanides et actinides trivalents par l'acide di-2-ethylhexyldithio-phosphorique : structure des complexes organiques. *Journal of the Less Common Metals*, **1986**, 122, p. 295-302.

[PEP57] Peppard D.F., Wason G.W., Maier J.L. and Driscoll W.J. Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1957**, 4, p. 334-343.

[PEP58a] Peppard D.F., Ferraro J.R. and Wason G.W. Hydrogen bonding in organophosphoric acids. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1958**, 7, p. 231-244.

[PEP58b] Peppard D.F., Wason G.W., Driscoll W.J. and Sironen R.J. Acidic esters of orthophosphoric acid as selective extractants for metallic cations-tracer studies. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1958**, 7, p. 276-285.

[PEP59] Peppard D.F. and Ferraro J.R. The preparation and infra-red absorption spectra of several complexes of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1959**, 10, p. 275-288.

[PEP60] Peppard D.F. and Ferraro J.R. An infrared study of the systems tri-n-butyl phosphate-HNO₃ and bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid-HNO₃. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1960**, 15 p. 365-370.

[PER79] Persson B.O., Darkenberg T. and Lindman B. ¹³C NMR of micellar solutions. Micellar aggregation number from the concentration dependence of the ¹³C chemical shifts. *The Journal of Physical Chemistry*, **1979**, 83, p. 3011-3015.

[PIE63] Pierce T.B. and Peck P.F. The extraction of the lanthanide elements from perchloric acid by di-(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate. *Analyst*, **1963**, 88(1044), p. 217-221.

[PRI97] Price W.S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I. Basic theory. *Concepts in Magnetic Resonance*, **1997**, 5, p. 299-336.

[PRI98] Price W.S. Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental Aspects. *Concepts in Magnetic Resonance*, **1998**, 5, p. 299-336.

[PRO91] Proyaev V., Jedinakova V. and Dolezal B. Intermolecular interactions in organic solutions containing tri-n-butyl phosphate, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid and their complexes with nitrates of lanthanides. *Analyticka chemie*, **1991**, p. 17-28.

[RAM84] Ramakrishna V.V. and Patil S.K. Synergistic extraction of actinides. *Structure and Bonding, New Developments*, Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, **1984**, 56, p. 35-90.

[RET09] Retegan T., Berthon L., Ekberg C., Fermvik A., Skarnemark G. and Zorz N. Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) investigation of BTBP – lanthanide (III) and actinide (III) complexes. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, 27, p. 663-682.

[ROB11] Robinson T., Bryan S.A. and Levitskaia T.G. TALSPEAK extraction system under variable loading conditions, part 2 – speciation studies. *Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference ISEC 2011* (October 3-7 **2011**, Santiago, Chile), Chapter 3 - Nuclear Fuel Reprocessing, 97.

[ROS09] Rostaing C., Baron P., Warin D., Duhamet J. and Ochem D. Advanced processes for minor actinides recycling: studies toward potential industrialization. *Proceedings of the international conference on the nuclear fuel cycle: sustainable option & industrial perspectives Global 2009* (September 6-11 **2009**, Paris, France) p. 1066-1072.

[SCH84] Scholz E. Karl Fischer titration: determination of water. Berlin, New York: Springer, **1984**, 138p.

[SCH00] Schneider B. and Chen D.D.Y. Collision-induced dissociation of ions within the orifice-skimmer region of an electrospray mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, p. 791-799.

[SEL88] Sella C. and Bauer D. Diphasic acido-basic properties of organophosphorus acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1988**, 6(5), p. 819-833.

[SER02] Serani L., Lemaire D. and Laprevote O. Collision efficiency in an electrospray source interfaced with a magnetic mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2002**, 219, p. 403-408.

[SOR08] Sorel C., Montuir M., Espinoux D., Lorrain B. and Baron P. Technical feasibility of the Diamex process. *Proceedings of the international solvent extraction conference ISEC 2008, Solvent extraction: Fundamentals to Industrial Applications* (September 15-19, **2008**, Tucson, USA) p. 715-719.

[SPJ97] Spjuth L., Liljenzin J.O. and Skålberg M. Extraction of actinides and lanthanides from nitric acid solution by malonamides. *Radiochimica Acta*, **1997**, 78, p. 39-46.

[SPJ00] Spjuth L., Liljenzin J.O., Hudson M.J., Drew M.G.B., Iveson P.B., Madic C. Comparison of extraction behaviour and basicity of some substituted malonamides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2000**, 18(1), p. 1-23.

[STE75] Stein G. and Würzberg E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions. *Journal of Chemical Physics*, **1975**, 62(1), p. 208-213.

[STE84] Stephens E.M., Schoene K. and Richardson F.S. Hypersensitivity in the 4f-4f absorption spectra of neodymium(III) complexes in aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, **1984**, 23, p. 1641-1648.

[SUN96] Sun G.X., Yang Y.H., Sun S.X., Bao M. and Cui Y. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1996**, 12(2), p. 212. D'après [SUN00]

[SUN00] Sun G.X. and Cui Y. Interfacial activity of HDEHP and kinetics of nickel extraction in various diluents. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2000**, 18(3), p. 517-531.

[SVA80] Svantesson I., Persson G., Hagstrom I. and Liljenzin J.O. Distribution ratios and empirical equations for the extraction of elements in PUREX high level waste solution-II: HDEHP. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1980**, 42, p. 1037-1043.

[TAO03] Tao W. and Nagaosa Y. Evaluation of some prediction models for the determination of physicochemical constants of dialkylphosphoric acids. *Separation Science and Technology*, **2003**, 38(7), p. 1621-1631.

[TES08] Testard F., Bauduin P., Martinet L., Abecassis B., Berthon L., Madic C. and Zemb T. Self-assembling properties of malonamide extractants used in separation processes. *Radiochimica Acta*, **2008**, 96(4-5), p. 265-272.

[TES10] Testard F., Bauduin P., Zemb T. and Berthon L. Third-phase formation in liquid/liquid extraction: a colloidal approach. *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*. London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group Boca Raton, **2010**, vol. 19, Chap. 7, p. 381-428.

[TIA94] Tian Q. and Hughes M.A. The mechanism of extraction of HNO₃ and neodymium with diamides. *Hydrometallurgy*, **1994**, 36(3), p. 315-330.

[ULY70] Ul'yanov V.S. and Sviridova R.A. Determination of the values of the dimerization, distribution, and dissociation of dialkylphosphoric acids. *Radiokhimiya*, **1970**, 12, p. 47-64. *Soviet Radiochemistry*, **1970**, 12, p. 41-53.

[VU09] Vu T.H. Etude par spectrométrie de fluorescence de la solvation et de la complexation des ions Eu(III) et Cm(III) en milieu octanol et à l'interface avec l'eau. *Thèse de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg)*, **2009**, Rapport CEA-R-6229.

[WAN66] Wang S.M., Walker W.R. and Li N.C. Metal complexes in solvent extraction – IV. Synergism and destruction of synergism with thenoyltrifluoroacetone and hexafluoroacetylacetone. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28, p. 875-886.

[WEA68] Weaver B. and Kappelmann F.A. Preferential extraction of lanthanides over trivalent actinides by monoacidic organophosphates from carboxylic acids and from mixtures of carboxylic and aminopolyacetic acids. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1968**, 30(1), p. 263-272.

[WEA71] Weaver B. and Shoun R.R. Comparison of some monoacidic organophosphorus esters as lanthanide-actinide extractors and separators. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1971**, 33, p. 1909-1917.

[WEN96] Wensing M.W., Snyder A.P. and Harden C.S. Energy resolved mass spectrometry of dialkyl methylphosphonates with an atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometer. *Rapid Commun Mass Spectrometry*, **1996**, 10, p. 1259-1265.

[WIN58] Winner D.C. Potentiometric determination of amides in acetic anhydride. *Analytical Chemistry*, **1958**, 31(1), p. 77.

[WOO72] Woo C., Wagner W.F. and Sands D.E. Acetylacetone adducts of rare earth tris-thenoyltrifluoroacetates in synergistic solvent extraction. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1972**, 34(1), p. 307-312.

[ZAL08] Zalupki P.R. and Nash K.L. Two-phase calorimetry. I. Studies on the thermodynamics of lanthanides extraction by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2008**, 26, p. 514-533.

[ZAL11] Zalupki P.R. and Martin L.R. Contributing to the discussions on the fundamental aspects and complexities of TALSPEAK chemistry. *Proceedings of the 19th International Solvent Extraction Conference ISEC 2011* (October 3-7 **2011**, Santiago, Chile), Chapter 3 - Nuclear Fuel Reprocessing.

[ZAN66] Zangen M. Some aspects of synergism in solvent extraction – III. Am(III) and Am(IV) in nitric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28(8), p.1693-1699.

[ZHA06] Zhang P. and Kimura T. Complexation of Eu(III) with DibutylPhosphate and TributylPhosphate. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2006**, 24, p. 149-163.