

Séparation actinides (III) / lanthanides (III) par filtration membranaire et par extraction liquide-liquide à l'aide de complexants hydrosolubles

Julien Borrini

▶ **To cite this version:**

Julien Borrini. Séparation actinides (III) / lanthanides (III) par filtration membranaire et par extraction liquide-liquide à l'aide de complexants hydrosolubles. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10191 . tel-00911664

HAL Id: tel-00911664

https://theses.hal.science/tel-00911664

Submitted on 29 Nov 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.

N° d'ordre 191-2009 Année 2009

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : Chimie

soutenue à huis clos le 26/11/09

par

Mr BORRINI Julien

TITRE :

SEPARATION ACTINIDES(III) / LANTHANIDES(III) PAR FILTRATION MEMBRANAIRE ET PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A L'AIDE DE COMPLEXANTS HYDROSOLUBLES

Directeur de thèse : Pr LEMAIRE Marc

JURY : Pr COTE Gérard (Rapporteur)
Pr POURCELLY Gérald (Rapporteur)
Pr DANIELE Stéphane (Président du jury)
Pr LEMAIRE Marc
Dr PELLET-ROSTAING Stéphane
Dr FAVRE-REGUILLON Alain
Mr BERNIER Gilles

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur L. Collet**
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. Mornex
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Secrétaire Général	M. G. Gay

UFR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur P. Cochat
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. Martin
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

UFR SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Composantes

UFR de Physique	Directeur : Mme. la Professeure S. Fleck
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. Pinon
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. Clerc
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : Mme. la Professeure H. Parrot
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. Bacon
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. Lieto
Institut Universitaire de Technologie A	Directeur : M. le Professeur M. C. Coulet
Institut Universitaire de Technologie B	Directeur : M. le Professeur R. Lamartine
Institut de Science Financière et d'Assurance	Directeur : M. le Professeur J.C. Augros

RESUME en français

Dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire français, l'axe 1 de la loi du 26 juin 2006 vise à « rechercher des solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue dans les déchets ». Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette thématique avec comme objectif la séparation actinides(III) / lanthanides(III) par extraction liquide-liquide ou à l'aide de procédés membranaires. Les performances de ces deux techniques de séparation ont été comparées à l'aide de ligands organiques hydrosolubles commerciaux. De nouveaux ligands ont été synthétisés et évalués en extraction liquide-liquide pour la séparation américium(III) / lanthanides(III) ainsi qu'américium(III) / curium(III) après une mise au point au préalable des conditions opératoires optimum sur un mélange europium(III) / lanthane(III). Enfin, de nouvelles membranes inorganiques de nanofiltration ont été utilisées. Les différents paramètres opératoires ont été étudiés et la séparation europium(III) / lanthane(III) a pu être réalisée à l'aide de ligands hydrosolubles commerciaux. Les courbes de rétention en fonction du pH ont pu être corrélées au diagramme de spéciation des ions permettant ainsi d'envisager une possible séparation américium(III) / lanthanides(III).

TITRE en anglais

Actinides(III) / lanthanides(III) separation by membrane filtration and liquid-liquid extraction thanks to organic water soluble ligands.

RESUME en anglais

In the french nuclear waste treatment strategy, actinides(III) / lanthanides(III) separation is one of the key step. This work is focused on the use of nanofiltration membranes and liquid-liquid extraction processes to achieve this separation. These two techniques have been compared with hydrophilic organic compounds. New ligands have also been synthesized and evaluated on actinides(III) / lanthanides(III) separation by liquid-liquid extraction. Conditions have been optimized on an europium(III) / lanthanum(III) model. Finally, new inorganic membranes have studied for the europium(III) / lanthanum(III) separation. The different operating parameters have been studied such as pH, ionic strength and lanthanides concentration. Separation has been done by using commercially available hydrophilic organic ligands. Elements' rejection versus pH have been correlated to their speciation in water. These results allow us to think that actinides(III) / lanthanides(III) separation is possible according to the pH.

DISCIPLINE : Chimie

MOTS-CLES : Membranes, extraction, actinides, lanthanides, pH, spéciation, rétention, facteurs de séparation

KEYWORDS : Membranes, extraction, actinides, lanthanides, pH, speciation, rejection, separation factor

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE : Laboratoire CASYEN, UMR 5246, Bâtiment 308, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX

Remerciements

Aux membres du jury

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse, le Pr Marc LEMAIRE, pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire.

Je remercie également le Pr Gérard COTE et le Pr Gérald POURCELLY pour me faire l'honneur d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse.

Je tiens à remercier également le Pr Stéphane DANIELE qui a bien voulu présider le jury de thèse.

Enfin je remercie chaleureusement le Dr Stéphane PELLET-ROSTAING, le Dr Alain FAVRE-REGUILLON et Mr Gilles BERNIER pour avoir encadré mes travaux de recherche.

A mes collègues de Lyon

Je remercie particulièrement mes collègues et amis de Lyon pour leur sympathie et leur soutien dans mon travail. Je tiens ainsi à dire merci au Pr Bruno ANDRIOLETTI, à Claude BONURA pour son assistance technique à la mise en place du pilote de filtration, Clément CARZOLA, Marie-Christine DUCLOS pour sa participation active à la vie du laboratoire, Stéphanie GRACIA, Bénédicte PAQUIT, Christelle PETIT, mes collègues doctorantes, Estelle METAY et Annick WEYLAN notre secrétaire pour son aide dans les démarches administratives. Je tiens à remercier personnellement Pascale MASCUNAN pour m'avoir formé à l'utilisation de l'appareil d'ICP.

A mes collègues de Marcoule

Je remercie bien chaleureusement les nombreuses personnes que j'ai pu côtoyées au cours de mon passage sur le site de Marcoule. Je remercie toutes les personnes des autres laboratoires du bâtiment 399 : Sylvain COSTENOBLE, Elia CORDIER, Xavier CROZES, Stéphane GRANJEAN, Camille GUIOT, Sandrine JAKAB, Nathalie MABILE, Philippe MOISY, Isabelle OLIVIER pour son aide administrative, Delphine PARMENTIER, Christelle TAMAIN, Laurent VENAULT et Eléonore WELCOMME.

J'exprime également mes remerciements à mon chef de service Pascal BARON, ainsi qu'aux chefs de projets Stéphane BOURG et Christine ROSTAING.

Je remercie mes collègues et amis de l'ICSM Pierre BAUDUIN, Christophe DEJUGNAT et Guillaume TOQUER. Je souhaite dire merci à Renaud PODOR pour les clichés MEB qu'il a effectué sur les membranes inorganiques.

Je remercie aussi mes collègues de la modélisation Maël CHOUTIER, Dominique GUILLAMONT et Christian SOREL.

Je remercie également les autres personnes que j'ai rencontrées sur le bâtiment ATALANTE : Claude BERTHON pour la RMN, Ronan BURGAUD, Emilie BURAVAND, Marie-Christine CHARBONNEL, Jean Philippe DANCAUSSE, Thomas DUMAS, Denis ESPINOUX et Denis GUILLANEUX.

Je tiens à remercier également mes collègues du laboratoire LN1 : Nathalie BOUBALS et Sébastien PETIT pour leur bonne humeur.

Je tiens à présent à remercier très chaleureusement Jacques DAUBY pour m'avoir permis de faire des expérimentations au sein du laboratoire LI1. Je remercie également mes collègues Stéphanie GALLAND et Claire LALUC pour leur gentillesse et pour les moments que nous avons passées ensemble à entretenir l'ICP-AES.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes collègues et amies techniciennes du laboratoire L16 pour m'avoir formé au travail en boîte à gants et m'avoir accompagné dans mon apprentissage. Je tiens à dire un grand merci à Laurence CHAREYRE, Marie-Thérèse DUSCHESNE et Manon MARBET pour leur gentillesse envers moi et leur incroyable bonne humeur.

Je tiens à remercier fortement mes autres collègues ingénieurs, techniciens, doctorants et stagiaires du laboratoire LEPS pour leur amabilité et leur présence : Estelle AMEIL, Laurence BERTHON, Hubert BOUSSIER, Fabien BURDET, Béatrice CAMES, Barbara CANIFFI, Bernard CŒUR, Nicolas DOUILLERE, Anne Elias, Geoffroy FERRU, Isabelle MARTINEZ, Cécile MARIE, Yannick MERIDIANO, Manuel MIGUIRDITCHIAN, Julie MULLER, Olivia PECHEUR, Frédéric PERRON, Thierry PLET, Christian SOLINHAC, Arnaud TOSSENG, Héloïse YVERNEAU et Nicole ZORZ.

Je tiens à remercier mon chef de laboratoire au LEPS, Clément HILL, pour sa gentillesse et pour les corrections qu'il a apportées à mon manuscrit.

Je tiens à remercier également Antoine SORIN pour m'avoir fait partager son expérience des membranes et pour ses conseils.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Xavier HERES pour son incroyable disponibilité et pour toutes les discussions scientifiques que nous pu avoir. Je tiens à lui dire merci d'avoir cru en mes résultats et d'en avoir aperçu les potentialités.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers ma famille et mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ma thèse. Je remercie mes parents ainsi que mon oncle, ma tante et mes cousins résidant dans la région d'Avignon pour leur accueil et pour m'avoir aidé à m'installer dans la région. Je remercie mes amis du lycée ainsi que de mon école d'ingénieur pour m'avoir épaulé pendant ces trois ans.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE **1**

INTRODUCTION GENERALE **5**

CHAPITRE 1 : COMPARAISON DES TECHNIQUES DE NANOFILTRATION-COMPLEXATION ET D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE A L'AIDE DU LIGAND DTPA **11**

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 11
1.1 La nanofiltration assistée par complexation *11*
1.1 L'extraction liquide-liquide *16*
1.1.1 Définitions 16
1.1.1 Les procédés de séparation 17
1.1.1.1 Le procédé DIAMEX-SANEX 19
1.1.1.2 Le procédé TODGA 21
2. MISE AU POINT DES CONDITIONS D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE 23
2.1 Choix du système *23*
2.2 Etude d'un modèle Eu^{3+} / La^{3+} *25*
2.2.1 Comparaison avec les résultats de nanofiltration 25
2.2.2 Influence de la force ionique 29
3. Résultats d'extraction avec un mélange américium(III) / europium(III) *32*
3.1 Séparation Eu^{3+} / Am^{3+} à l'aide du DTPA avec une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} *33*
3.1.1 Comparaison entre extraction liquide-liquide et nanofiltration-complexation 33
3.1.2 Les différents équilibres 34
3.2 Etude à une force ionique de 3 mol.L^{-1} *38*
4. CONCLUSION 40

CHAPITRE 2. EVALUATION DU LIGAND PDCA ET DE SES DERIVES POUR LA SEPARATION AN^{3+} / LN^{3+} AINSI QUE AM^{3+} / CM^{3+} **43**

1. ETUDE DU LIGAND PDCA EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE NANOFILTRATION COMPLEXATION 43
1.1 Résultats obtenus pour le ligand PDCA avec une membrane organique de nanofiltration *43*
1.2 Séparation d'un mélange équimolaire Eu^{3+} / La^{3+} par extraction liquide-liquide à l'aide du ligand PDCA *45*
1.3 Choix des conditions de séparation Am^{3+} / Ln^{3+} avec le PDCA *49*
1.4 Etude avec une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} *50*
1.4.1 Influence de l'acidité 50
1.4.2 Effet de la concentration de ligand 54
1.5 Etude avec une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1} *55*
1.5.1 Effet de l'acidité pour une concentration de PDCA fixée 55
1.5.2 Détermination du facteur de séparation théorique entre l'américium et le lanthane 58
2. SYNTHESE DES DERIVES DU LIGAND PDCA 61
2.1 Fonctionnalisation par voie radicalaire *61*
2.1.1 Synthèse du dérivé 4-hydroxyméthyl 62
2.1.2 Synthèse du dérivé 4-éthyle 63
2.1.3 Synthèse du dérivé 4-éthyl cétone 64
2.2 Synthèse du dérivé acide par oxydation *65*
2.3 Synthèse des dérivés Cl et OCH_3 ..... *65*
2.4 Synthèse de nouveaux ligands à partir d'acide pyridine dicarboxylique *67*
2.4.1 Le ligand TPEN 67
2.4.1 Le ligand H_6TPAEN 68
2.4.2 Le ligand H_5TPAEN 70
3. UTILISATION DE NOUVEAUX LIGANDS EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE POUR LA SEPARATION AN^{3+} / LN^{3+} AINSI QUE AM^{3+} / CM^{3+} 72
3.1 Test des dérivés du PDCA substitué en para de l'azote *72*
3.2 Utilisation des dérivés H_6TPAEN et H_5TPAEN pour la séparation Am^{3+} / Ln^{3+} et Am^{3+} / Cm^{3+} *74*
3.2.1 Utilisation du ligand H_6TPAEN 74
3.2.1.1 Cas d'une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} 75
3.2.1.2 Cas d'une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1} 81
3.2.2 Utilisation du ligand H_5TPAEN 87
4. CONCLUSION 89

CHAPITRE 3 : UTILISATION DE MEMBRANES INORGANIQUES DE NANOFILTRATION POUR LA SEPARATION EU^{3+} / LA^{3+} 91

1. DESCRIPTION DE LA MEMBRANE 91
1.1 Structure MEB *92*
1.2 Mesure du seuil de coupure *92*
1.3 Propriétés de rétention de la membrane *93*
1.3.1 Choix des conditions opératoires 94
1.3.2 Effet du pH 95
1.3.3 Modèle de transport d'un soluté 97
1.3.4 Effet du seuil de coupure 98
1.3.5 Influence de la force ionique 99
2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE LIGANDS POLYAMINOCARBOXYLIQUES SUR LA SEPARATION EU^{3+} / LA^{3+} 101
2.1 Ajout d'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) *101*
2.1.1 Rétention en fonction du pH 101
2.1.2 Influence du seuil de coupure 106
2.2 Autres ligands type acides polyaminocarboxyliques *107*
2.2.1 L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) 107
2.2.2 L'acide 2-hydroxyméthyléthylènediaminetriacétique (HEDTA) 109
2.2.3 Comparaison des résultats obtenus avec le DTPA, l'EDTA et l'HEDTA 110
2.2.3.1 Rétention du ligand seul 110
2.2.3.2 Les rétentions des différents complexes 112
2.3 Utilisation d'autres types de membrane *114*
3. EFFET DE L'AJOUT DE L'ACIDE 2,6-PYRIDINE-DICARBOXYLIQUE (PDCA) 117
3.1 Variation du taux de rétention des lanthanides(III) avec le pH *117*
3.2 Influence du nombre d'équivalents de PDCA *119*
3.2.1 Influence d'un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}] < 3$ 119
3.2.2 Influence du rapport [PDCA] / $\Sigma [Ln^{3+}] = 6$ 121
4. CONCLUSION 124

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 125

PARTIE EXPERIMENTALE 131

1. MODE OPERATOIRE GENERAL DE SEPARATION PAR NANOFILTRATION 131
1.1 Photographie et principe du pilote de filtration membranaire *131*
1.2 Expériences en présence de lanthanides et / ou de ligands *132*
1.3 Expérience de mesure de seuil de coupure et de rétention des ligands *134*
2. MODE OPERATOIRE GENERAL DE DESEXTRACTION 135
2.1 Préparation des solutions *135*
2.2 Protocole général de désextraction *137*
2.2.1 Dosage des concentrations en lanthanides dans le cas de la séparation Eu^{3+} / La^{3+} 138
2.2.2 Dosage des traceurs dans le cas de la séparation Eu^{3+} / Am^{3+} 138
2.2.3 Dosage des traceurs dans le cas de la séparation Eu^{3+} / Am^{3+} / Cm^{3+} 139
3. SYNTHESE DES LIGANDS 139
Synthèse du N,N,N',N'-tétra-n-octyl-diglycolamide (TODGA) *140*
3.1 Synthèse des dérivés du PDCA *140*
3.1.1 Synthèse du 2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**1**) 140
3.1.2 Synthèse du 4-hydroxyméthyl-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**2**) 141
3.1.3 Synthèse de l'acide 4-hydroxyméthyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**3**) 142
3.1.4 Synthèse du 4-éthyl-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**8**) 142
3.1.5 Synthèse de l'acide 4-éthyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**9**) 143
3.1.6 Synthèse du 4-[1-(tert-Butoxycarbonyl-hydrazono)-propyl]-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**10**) 143
3.1.7 Synthèse de l'acide 4-propionyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**11**) 144
3.1.8 Synthèse du 2,4,6-pyridine carboxylate de triméthyle (**13**) 145
3.1.9 Synthèse de l'acide 2,4,6-pyridine tricarboxylique (**14**) 145
3.1.10 Synthèse de l'acide chélidonique (**15**) 146
3.1.11 Synthèse de l'acide chélidamique (**16**) 146
3.1.12 Synthèse du 4-méthoxy-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**17**) 147
3.1.13 Synthèse du 4-chloro-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**18**) 148
3.2 Synthèse de H_5TPAEN et H_6TPAEN *149*
3.2.1 Synthèse du 6-hydroxyméthyl-2-pyridine carboxylate de méthyle (**19**) 149
3.2.2 Synthèse du 6-chlorométhyl-2-pyridine carboxylate de méthyle (**20**) 149
3.2.3 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(6-carboxyméthylpyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine (**21**) 150
3.2.4 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine H_6TPAEN (**22**) 151
3.2.5 Synthèse du 2,5-pyridine carboxylate de méthyle (**23**) 151

3.2.6 Synthèse du 5-hydroxyméthyl-2-pyridine carboxylate de méthyle (**24**) 152
3.2.7 Synthèse du 2-chlorométhyl-5-pyridine carboxylate de méthyle (**25**) 153
3.2.8 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(5-carboxyméthylpyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine (**26**) 153
3.2.9 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(5-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine H_5TPAEN (**27**) 154

ANNEXE 1. LES DIFFERENTS PRODUITS CHIMIQUES COMMERCIAUX 155

ANNEXE 2. LES DIFFERENTS APPAREILS D'ANALYSES 156

L'ICP-AES (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA – ATOMIC EMISSION PLASMA) 156
LE COT-METRE (MESURE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL) 158
LA SPECTROMETRIE GAMMA 160
LA SPECTROMETRIE ALPHA 161
LA SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION ELECTROSPRAY (ESI-MS) 163
LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 166

BIBLIOGRAPHIE 169

Nomenclature

Sigles

$[A]_{aq}$	Concentration de l'espèce A dans la phase aqueuse ($mol.L^{-1}$)
$[A]_m$	Concentration de l'anion dans la membrane ($mol.L^{-1}$)
$[A]_{org}$	Concentration de l'espèce A dans la phase organique ($mol.L^{-1}$)
$[A]_p$	Concentration de l'espèce A dans le perméat ($mol.L^{-1}$)
$[A]_R$	Concentration de l'espèce A dans le rétentat ($mol.L^{-1}$)
$[A]_s$	Concentration de l'anion dans la solution ($mol.L^{-1}$)
$[B]_{aq}$	Concentration de l'espèce B dans la phase aqueuse ($mol.L^{-1}$)
$[B]_{org}$	Concentration de l'espèce B dans la phase organique ($mol.L^{-1}$)
$[B]_p$	Concentration de l'espèce B dans le perméat ($mol.L^{-1}$)
$[B]_R$	Concentration de l'espèce B dans le rétentat ($mol.L^{-1}$)
C_p	Concentration dans le perméat ($mol.L^{-1}$)
C_R	Concentration dans le rétentat ($mol.L^{-1}$)
C_m	Concentration dans la membrane ($mol.L^{-1}$)
$[C]_m$	Concentration du cation dans la membrane ($mol.L^{-1}$)
$[C]_s$	Concentration du cation dans la solution ($mol.L^{-1}$)
$c_s^{\ m}$	Concentration de l'espèce s dans la membrane ($mol.L^{-1}$)
CA	Charge apparente
CM	charge moyenne
D	Coefficient de distribution
D_s	Coefficient de diffusion de l'espèce s ($m^2.s^{-1}$)
E	Facteur d'extraction
F	Constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$)
FS	Facteur de séparation
ΔG	Différente d'enthalpie libre ($kJ.mol^{-1}$)
J	Constante de Couplage (Hz)
J_0	Flux d'alimentation ($m^3.s^{-1}$)
J_C	Flux de convection ($m^3.s^{-1}$)
J_D	Flux de diffusion ($m^3.s^{-1}$)
J_P	Flux de perméat ($m^3.s^{-1}$)
J_R	Flux de rétentat ($m^3.s^{-1}$)
J_s	Flux molaire de soluté ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
J_v	Flux volumique de perméat ($L.m^{-2}.h^{-1}$ ou $m.s^{-1}$)
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)
K_{ai}	Constante d'acidité successive
K_{ex}	Constante d'extraction
$K_{s,c}$	Facteur de gêne stérique convectif de l'espèce s
$K_{s,d}$	Facteur de gêne stérique diffusif de l'espèce s
L	Ligand
M	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)
ΔP	Contre-pression (bar)

r_S	rayon de Stockes (nm)
R_A	Taux de rétention de l'élément A (%)
R	Constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
S	surface d'échange spécifique de la membrane (m^2)
T	Température (℃ ou K)
U	Débit d'alimentation ($L.h^{-1}$)
V_a	Volume de la phase aqueuse (mL)
V_o	Volume de la phase organique (mL)
V_t	Vitesse de flux tangentiel ($m.s^{-1}$)
X_i	Concentration initiale de l'élément en phase aqueuse ($mol.L^{-1}$)
X_f	Concentration finale de l'élément en phase aqueuse ($mol.L^{-1}$)
Z_a	charge de l'anion
Z_c	charge du cation

Lettres grecques

β	constante de complexation
δ	Epaisseur de la couche limite (nm)
ζ	Potentiel zéta (mV)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
σ_0	Densité de charge surfacique ($C.m^{-2}$)
σ_β	Densité de charge au PHI ($C.m^{-2}$)
σ_d	Densité de charge au PHE ($C.m^{-2}$)
ψ^m	Potentiel électrostatique de la membrane (V)
ψ_0	Potentiel électrostatique de surface (V)
ψ_β	Potentiel électrostatique au PHI (V)
ψ_d	Potentiel électrostatique au PHE (V)
Σ	Opérateur mathématique somme
π	Opérateur mathématique produit

Abréviations

An	Actinides
ARTIST	Amide Base Radio ressources Treatement with Interim Storage of Transuranics
CC	Couche Compacte
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CD	Couche Diffuse
COEX™	Procédé de Co-extraction
COT	Carbone Organique Total
DHOA	N,N'-Di-Hexyl-OctanAmide
DIAMEX	DIAMide EXtraction
DMDOHEMA	DiMéthylDiOctyl-Hexyl-Ethoxy-MAlonamide
DMF	DiMéthylFormamide
DSPM	Donnan Steric partionig Pore Model
ESI-MS	ElectroSpray Ionisation - Mass Spectrometry
HDEHP	di-(2-éthyl-héxyl)-phosphoric acid

HDHP	di-(n-héxyl)-phosphoric acid
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
ICP	Indcutively Coupled Plasma
JAEA	Japan Atomic Energy Agency
Ln	Lanthanides
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOx	Mélange d'Oxyde
PEG	PolyEthylèneGlycol
PHE	Plan d'Helmotz Externe
PHI	Plan d'Helmotz Interne
PIE	Point IsoElectrique
PUREX	Plutonium Uranium Refinig by EXtraction
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
SANEX	Sélective ActiNides Extraction
TALSPEAK	Trivalent Actinide Lanthanide Separation by Phosphorous Extractant from Aqueous Komplexes
TBP	Tri-(n-butyl)-phosphate
TODGA	N,N,N',N'-Tetra-n-Octyl-DiGlycolAmide
THF	TétraHydroFuran
TPH	TétraPrpoylène Hydrogéné
UOx	Uranium Oxyde

Introduction générale

Un combustible nucléaire est constitué soit d'oxyde d'uranium (UO_2) appelé UOx soit d'un mélange d'oxyde d'uranium et d'oxyde de plutonium (UO_2 / PuO_2) appelé MOx. La majeure partie des réacteurs électro-nucléaires français sont des réacteurs à eau pressurisée (REP) de génération II dont la puissance varie de 900 à 1450 MWe. Au bout de plusieurs années passées au sein du cœur du réacteur, un combustible subit des altérations suite aux réactions nucléaires ayant lieu (fission ou capture neutronique), aux produits gazeux radioactifs formés et à l'importante chaleur dégagée. Les réactions nucléaires engendrent de nouveaux éléments de la classification périodique comme les produits de fission et les actinides (Figure 1) dont certains très irradiants. Les propriétés chimiques de certains éléments sont voisines, ce qui accroît la difficulté du retraitement. Pour une tonne d'uranium irradié (UOx), il reste au final 95,5% d'uranium, 0,98% de plutonium, 3,4 % de produit de fission, 0,1 % d'actinides mineurs (neptunium, américium et curium) et des traces de produits d'activation provenant des éléments de structure.[1] L'origine de ces éléments est résumée dans la Figure 2.

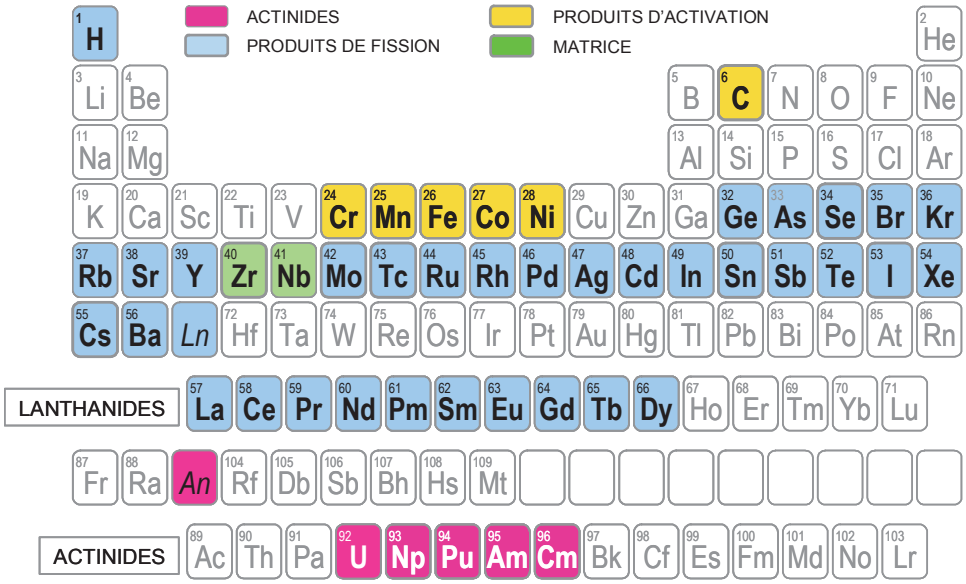


Figure 1. Les différentes familles de constituants d'un combustible UOX ou MOX irradiés (d'après[1]).

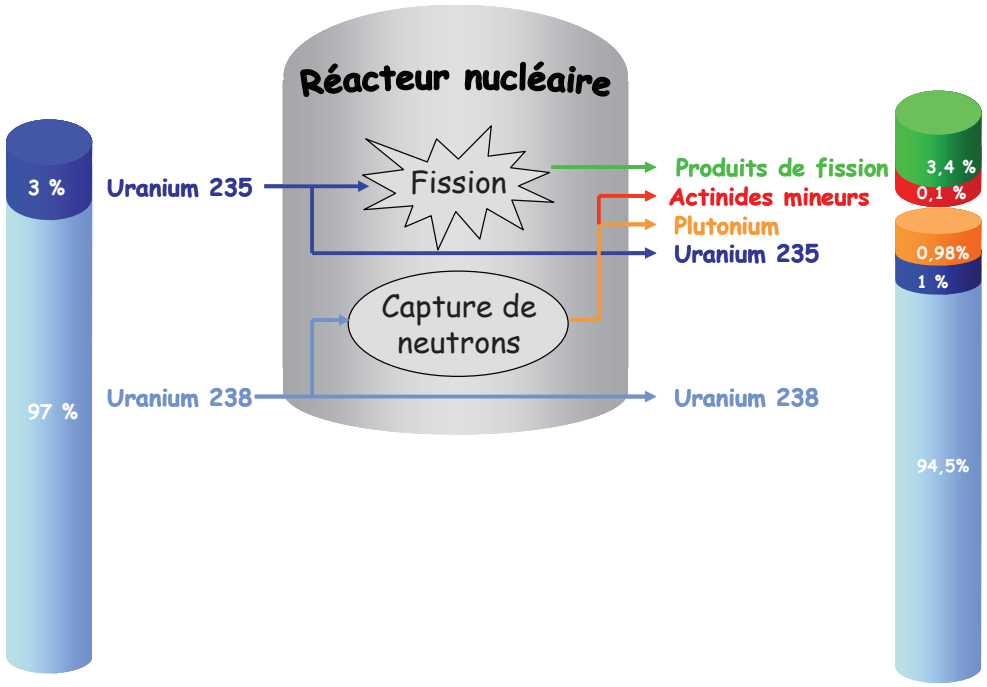


Figure 2. Origine des différents déchets provenant du combustible UOx après un séjour dans un REP selon le mode de réaction nucléaire.

Le combustible est traité pour :

- Récupérer et recycler le plutonium pour en faire un combustible MOx.
- Conditionner les déchets sous forme inerte et sure.

Actuellement, l'uranium et le plutonium sont séparés et purifiés. Cette séparation est réalisée à l'aide du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) qui repose sur la technique d'extraction liquide-liquide en milieu acide nitrique concentré. L'extractant organique est le TBP (phosphate de tri n-butyle, Schéma 3) dilué dans le TPH (TétraProlyène Hydrogénée), mélange d'alcanes linéaires et ramifiés en C_{12}. Ce procédé permet d'une part la valorisation énergétique des déchets fissiles et d'autre part la diminution de leur radiotoxicité. En effet le plutonium est de loin le principal contributeur de la toxicité radiologique des déchets (Figure 3). Le reste des déchets est ensuite confiné dans des matrices vitreuses spécifiques dans l'attente d'une solution définitive de stockage.

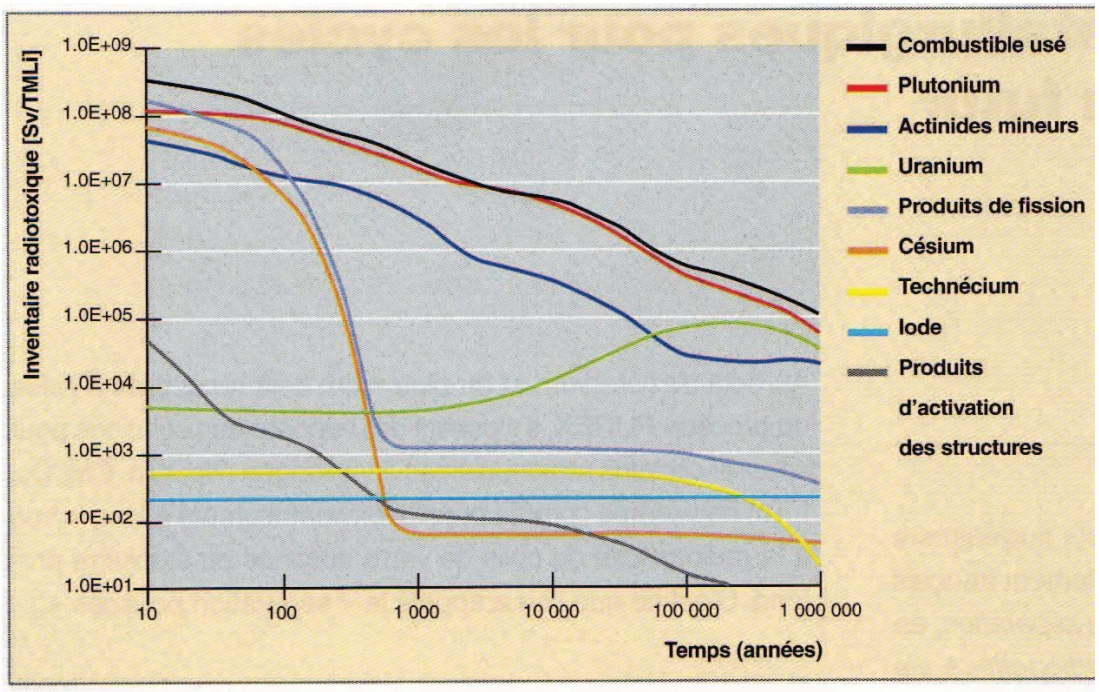


Figure 3 . Evolution de l'inventaire radiotoxique exprimé en sievert par tonne de métal lourd (uranium) initial (Sv/tmli) d'un combustible usé UOX déchargé à 60 GWj/t (d'après[1]).

Le plutonium séparé, les actinides dits mineurs, l'américium tout d'abord puis le curium et le neptunium, présentent la contribution la plus significative à l'inventaire radiotoxique des déchets. Au delà d'une centaine d'années, les produits de fission ne contribuent plus que minoritairement à la radiotoxicité du combustible usé. En tirant profit des potentialités du procédé PUREX, le CEA a démontré la faisabilité technique et scientifique de la séparation du neptunium, de l'iode et du technétium. La récupération de l'américium et du curium n'est cependant pas possible avec le procédé PUREX. Le TBP extrait principalement les métaux aux degrés d'oxydation IV, V et VI. Or l'américium et le curium se trouvent au degré d'oxydation III. D'autre part la présence de lanthanides au degré d'oxydation III pose problème pour les séparer des actinides (III). En effet les actinides(III) et les lanthanides(III) possèdent des propriétés physcico-chimiques voisines.[1, 2] Ils sont fortement hydratés, ont des rayons ioniques voisins (Tableau 1) et sont considérés comme des acides durs selon la classification de Pearson.[3] Ils réagissent fortement avec des bases dures contenant des atomes d'oxygène mais l'utilisation de bases plus molles contenant des atomes d'azote ou de soufre permet d'obtenir une sélectivité plus ou moins prononcée. En effet les orbitales moléculaires mises en jeu dans les liaisons avec les ligands sont les orbitales 4f pour les lanthanides et les 5f pour les actinides. Les orbitales 5f sont plus diffuses et présentent un

caractère moins dur propice aux interactions à caractère plus covalentes que les orbitales 4f des lanthanides.[1] Les ligands contenant des atomes donneurs comme le soufre et l'azote rendent possible la séparation An(III) / Ln(III).

Z	Noms	Configurations électroniques		Rayons ioniques		Rayons hydratés	H
		Atomes gazeux	M^{3+}	NC = 6	NC = 8		
57	Lanthane	{Xe} $5d^1$ $6s^2$	{Xe}	1,032	1,16	4,61	8,1
58	Cérium	{Xe} $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$	{Xe} $4f^1$	1,01	1,143	4,61	8,2
59	Praséodyme	{Xe} $4f^3$ $6s^2$	{Xe} $4f^2$	0,99	1,126	4,61	8,2
60	Néodyme	{Xe} $4f^4$ $6s^2$	{Xe} $4f^3$	0,983	1,109	4,62	8,3
61	Prométhéum	{Xe} $4f^5$ $6s^2$	{Xe} $4f^4$	0,97	1,093	4,62	8,4
62	Samarium	{Xe} $4f^6$ $6s^2$	{Xe} $4f^5$	9,958	1,079	4,62	8,5
63	Europium	{Xe} $4f^7$ $6s^2$	{Xe} $4f^6$	0,947	1,066	4,64	8,9
64	Gadolinium	{Xe} $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$	{Xe} $4f^7$	9,938	1,053	4,69	9,7
65	Terbium	{Xe} $4f^9$ $6s^2$	{Xe} $4f^8$	0,923	1,04	4,74	10,5
66	Dysprosium	{Xe} $4f^{10}$ $6s^2$	{Xe} $4f^9$	0,912	1,027	4,75	10,7
67	Holmium	{Xe} $4f^{11}$ $6s^2$	{Xe} $4f^{10}$	0,901	1,015	4,75	10,7
68	Erbium	{Xe} $4f^{12}$ $6s^2$	{Xe} $4f^{11}$	0,89	1,004	4,75	10,7
69	Thulium	{Xe} $4f^{13}$ $6s^2$	{Xe} 4f12	0,88	0,994	4,75	10,8
70	Ytterbium	{Xe} $4f^{14}$ $6s^2$	{Xe} $4f^{13}$	0,868	0,985	4,75	10,8
71	Lutécium	{Xe} $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$	{Xe} $4f^{14}$	0,861	0,977	4,75	10,8
95	Américium	{Rn} $5f^7$ $7s^2$	{Rn} $5f^6$	0,98	1,106	4,65	8,4
96	Curium	{Rn} $5f^7$ $6d^1$ $7s^2$	{Rn} $5f^7$	0,97	1,094	4,65	8,5

Tableau 1. Configuration électronique à l'état fondamental, rayons ioniques, rayons hydratés et nombre de molécules d'eau en deuxième sphère d'hydratation H pour les lanthanides, l'américium et le curium (d'après[4-6]).

L'axe 1 de la loi de juin 2006 concernant la séparation poussée fait mention de la séparation actinides(III) / lanthanides(III). Cette séparation a deux objectifs. Le premier vise à séparer l'américium et le curium des autres déchets de manière à réduire le volume et la radiotoxicité des colis de verre. En effet ne laisser que 0,1 % d'américium et de curium dans les verres diminuerait d'un facteur 100 la nocivité radiologique des déchets ultimes destinés au stockage.[1] Le second objectif concerne la transmutation des actinides par bombardement neutronique. De cette manière il est possible de décroître artificiellement l'activité radiologique de ces éléments en les transmutant en éléments à durée de vie plus courte et moins radiotoxiques. Les nouveaux combustibles intégreront les actinides mineurs. En effet les réacteurs de génération IV devraient utiliser des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium ainsi que d'actinides mineurs afin de les transmuter tout en contribuant à réduire le volume des déchets. Les études de ces réacteurs sont actuellement en cours et la stratégie adoptée pour la gestion des actinides mineurs dépendra fortement des résultats futurs sur la

transmutation et sur le type de réacteur utilisé. Dans tous les cas de figure, ceci ne sera possible qu'avec des actinides mineurs séparés quantitativement des lanthanides(III) qui sont des poisons neutroniques à cause de leur section de capture importante.[7] D'après les études effectuées sur les réacteurs et les combustibles, la masse de lanthanides doit être inférieure à 5% dans la fraction (Am+Cm).[1] Ces contraintes imposent donc une séparation élevée des actinides(III) du reste des lanthanides(III). Cette séparation est rendue difficile par la concentration en lanthanides beaucoup plus élevée que celles des actinides(III) qui sont les éléments à récupérer. Pour ce faire le CEA privilégie l'extraction liquide-liquide qui a montré son efficacité d'après le retour d'expérience du procédé PUREX mis en oeuvre à l'usine de la Hague. Pour ce faire, la stratégie envisagée est la co-extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) à partir d'un raffinat PUREX afin d'éliminer les autres produits de fission, puis la désextraction sélective des actinides(III) du reste des lanthanides(III).

Les recherches s'orientent aujourd'hui vers l'amélioration de la sélectivité de la désextraction des actinides(III). Cependant d'autres voies de recherche sont également étudiées pour réaliser la séparation actinides(III) / lanthanides(III) au moyen de méthodes de précipitation, pyrochimiques, chromatographiques, membranaires, etc. A. Sorin a montré lors de sa thèse[8] qu'il est possible de séparer l'américium(III) d'un mélange de lanthanides(III) dans les proportions d'une charge représentative d'une fraction issue d'un procédé amont diluée d'un facteur 10. Il a utilisé une membrane organique de type Desal GH de 2,5 kD de seuil de coupure (cf chapitre I). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide diéthylènepentaacétique (DTPA) et l'acide 2,6-pyridine-dicarboxylique (ou acide dipicolinique PDCA). Des facteurs de séparation de 3 à pH 2,2 et de 10 à pH = 3 ont été obtenus pour le DTPA et le PDCA respectivement. Les formules chimiques de ces molécules sont données dans le Schéma 3.

Nous nous proposons dans cette thèse de poursuivre les travaux antérieurs d'A. Sorin liés à la séparation actinides(III) / lanthanides (III) par nanofiltration-complexation. Cependant, à l'échelle du laboratoire, le pilote de filtration membranaire génère beaucoup d'effluents et consomme une grande quantité de ligands. Nous avons voulu savoir s'il était possible de comparer les méthodes de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide et d'utiliser cette dernière pour évaluer de nouveaux ligands synthétiques. Nous nous sommes alors posés les questions suivantes :

- Peut-on corréler les résultats obtenus en nanofiltration avec la membrane organique et le ligand DTPA avec des résultats en extraction liquide-liquide ?

- Peut-on faire de même avec le ligand PDCA ? Est –il alors possible d'améliorer la sélectivité de ce ligand en modifiant les propriétés électroniques du noyau de la pyridine par ajout de substituants ?

- Peut-on utiliser des membranes inorganiques pour effectuer la séparation actinides(III) / lanthanides(III) avec ces mêmes ligands ? Est-ce que les mécanismes de rétention sont les mêmes que dans le cas des membranes organiques ?

Le présent mémoire s'articule autour de trois chapitres pour répondre à ces questions.

Le premier concerne la corrélation entre les résultats obtenus en nanofiltration avec la membrane organique et en extraction liquide-liquide en présence de ligand DTPA. Nous justifierons le choix du système retenu ainsi que la mise au point des conditions optimales d'extraction pour établir la comparaison. Nous montrerons l'influence du pH et de la concentration en sel de fond puis un comparatif sera réalisé entre les deux techniques de séparation.

Le second chapitre traite du ligand PDCA. De la même manière nous exposerons les résultats obtenus en nanofiltration et en extraction liquide-liquide puis nous détaillerons la synthèse de dérivés du PDCA substitués par des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons. Nous étudierons l'influence de ces modifications sur l'extraction et la séparation américium(III) / lanthanides(III). Enfin nous discuterons de la synthèse de molécules plus complexes comportant le motif PDCA et nous montrerons leurs propriétés d'extraction.

Le dernier chapitre est dédié aux résultats obtenus avec des membranes inorganiques et un mélange équimolaire Eu^{3+} / La^{3+}. Nous présenterons les caractéristiques et propriétés intrinsèques de ces membranes du point de vue de la rétention des lanthanides(III). Puis nous montrerons l'effet d'ajout de ligands type acides polyaminocarboxyliques ainsi que du PDCA sur la séparation Eu^{3+} / La^{3+}. Une corrélation entre la charge de la membrane, la spéciation et les rétentions observées sera discutée. Nous verrons également l'influence du rapport PDCA / (Eu^{3+} / La^{3+}) sur la rétention de ces ions et sur le facteur de séparation.

En conclusion, un bilan des travaux sera présenté et des perspectives d'études concernant la synthèse de nouveaux ligands de désextraction ainsi que l'utilisation des membranes inorganiques pour la séparation actinides(III) / lanthanides(III) seront discutées.

Chapitre 1 : Comparaison des techniques de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide à l'aide du ligand DTPA

Ce chapitre sera axé sur la corrélation entre les deux techniques de séparation que sont la nanofiltration assistée par complexation et l'extraction liquide-liquide. La première partie décrit les principes de ces méthodes de séparation et dresse un bilan des connaissances au niveau de la séparation actinides(III) / lanthanides(III). La seconde partie expose le système d'extraction liquide-liquide retenu et discute les résultats obtenus. Enfin nous comparerons les deux techniques et étudierons les similitudes et les différences entre elles.

1. Etude bibliographique

1.1 La nanofiltration assistée par complexation

Cette partie relate des généralités sur les membranes mais des exemples ne sont donnés que pour les membranes organiques. Les membranes inorganiques seront traitées dans le chapitre 3 et feront l'objet d'une attention plus particulière. Les concepts généraux régissant les propriétés des membranes seront rappelés et à travers quelques exemples de la littérature nous montrerons que les performances dépendent à la fois du système physico-chimique étudié et de la nature de la membrane.

Une membrane est décrite comme une barrière sélective ou semi-perméable séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport à une autre sous l'effet d'une force de transfert. Il peut s'agir d'un gradient de concentration ou de pression. Dans la plupart des cas, une pression plus ou moins élevée doit être appliquée selon la taille des pores de la membrane. Les membranes sont généralement classées selon leur seuil de coupure qui correspond à la masse moléculaire d'un soluté de référence retenu à 90%. Les solutés sont en général des polyéthylène glycols ou des sucres de masse molaire élevée. Il faut cependant utiliser cette classification avec précaution car elle ne prend pas en considération les éventuelles interactions électrostatiques entre la charge de la membrane et celle du soluté. La Figure 4 représente de façon schématique les différents types de membranes et leurs applications majeures en matière de rétention de solutés.

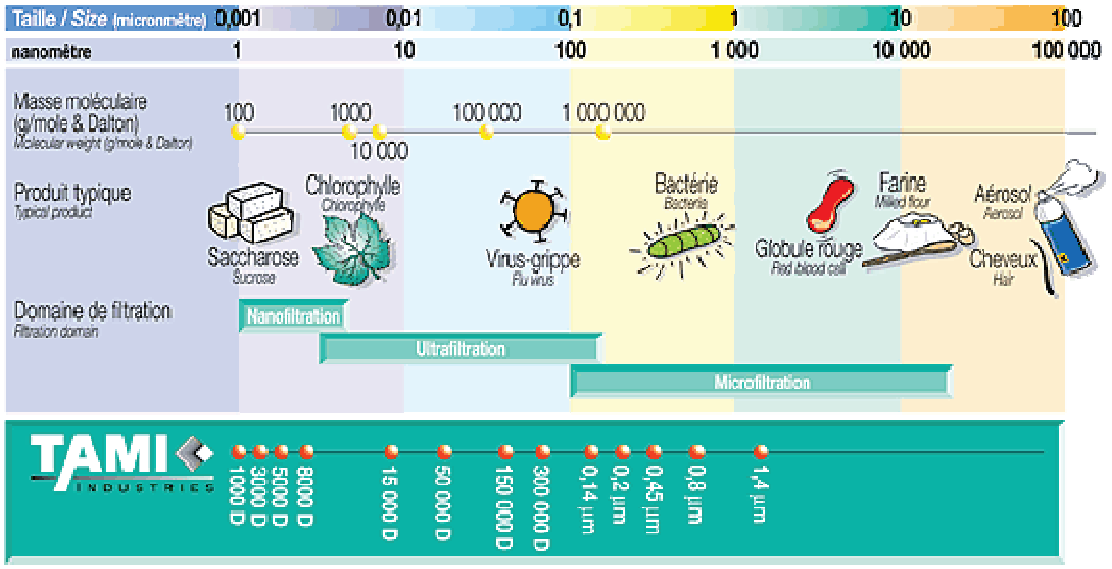


Figure 4. Les différents types de membranes (d'après le site internet www.tami-industries.com).

La rétention des espèces peut se faire selon plusieurs mécanismes. Il peut s'agir d'un effet stérique ou électrique ou d'un compromis entre les deux phénomènes.

La masse molaire d'un soluté non ionique est un paramètre important pour estimer la rétention[9] mais parfois non suffisant.[10] Deux molécules de masse moléculaire identique peuvent avoir des géométries différentes et occuper un volume différent. Les auteurs utilisent le rayon de Stockes r_s (Equation 1) comme paramètre caractérisant l'effet stérique de molécules neutres.

$$r_s = \frac{k_B.T}{6\pi\mu D_s} \qquad \textbf{Équation 1}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann (≈ $1{,}380.10^{-23}$ $J.K^{-1}$), T la température exprimée en Kelvin, μ la viscosité dynamique de la solution exprimée en Pa.s et D_s le coefficient de diffusion du soluté exprimée en $m^2.s^{-1}$. L'effet d'exclusion électrique s'explique par les propriétés intrinsèques de la membrane. Le matériau membrane acquiert une charge de surface lorsqu'il est en contact avec une solution aqueuse. En effet les sites actifs en surface ont généralement des propriétés acides ou basiques selon la nature de la couche active. Le pH et la force ionique de la solution influencent également ce comportement. Ces groupements échangent des protons avec la solution et des charges positives ou négatives se créent. Le point de charge nulle appelé pcn correspond au pH pour lequel il y a autant de charges négatives que positives. La densité de charge surfacique σ_0 est alors nulle. La surface est

chargée positivement pour des pH inférieurs au pcn et inversement pour des pH supérieurs. Afin de maintenir l'électroneutralité, des ions de signe opposé à celui de la charge surfacique σ_0 s'accumulent à proximité de la surface. Ces ions se comportent comme des contre-ions vis-à-vis de la charge surfacique. Les ions de même signe que la charge surfacique sont considérés comme co-ions et sont exclus par répulsion électrostatique. Les ions au voisinage de la surface sont organisés au sein d'une zone appelée triple couche électrique (Figure 5). Le modèle de Gouy-Chapman-Stern-Grahane[11] est le plus utilisé pour décrire cette triple couche électrique.

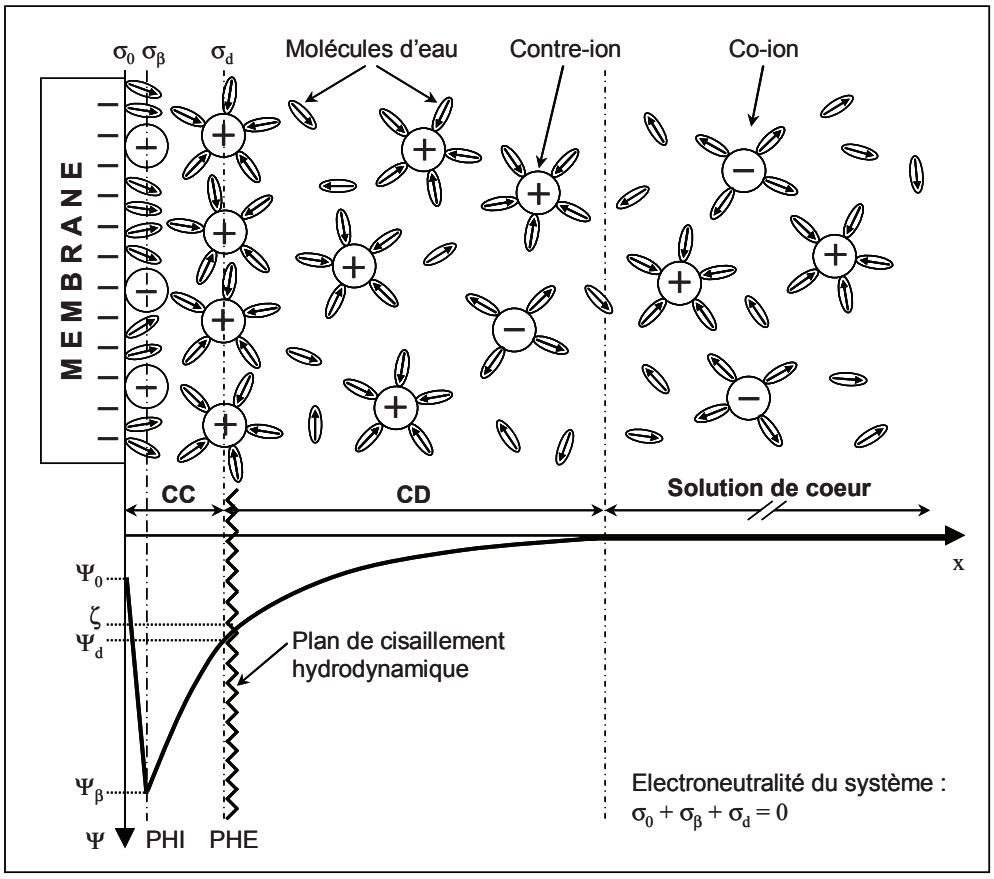


Figure 5. Représentation schématique de la triple couche électrique à l'interface membrane/solution selon Sbaï [12] (PHI : Plan d'Helmholtz Interne ; PHE : Plan d'Helmholtz externe ; ψ_0 : potentiel électrostatique de surface ; ψ_β : potentiel électrostatique au PHI ; ψ_d : potentiel électrostatique au PHE ; ζ : potentiel zêta ; σ_0 : densité de charge de surface ; σ_β : densité de charge au PHI ; σ_d : densité de charge au PHE ; CC : couche compacte ; CD : couche diffuse).

Les ions peuvent s'approcher plus ou moins près de la surface en fonction de l'interaction avec cette dernière. Dans le cas d'interactions purement électrostatiques les contre-ions sont dits indifférents. Ils conservent alors leur sphère d'hydratation en se plaçant

dans un plan fictif parallèle à la surface nommé plan d'Helmholtz externe ou PHE. Ce dernier représente la distance minimale d'approche d'un ion solvaté attiré par la surface par interaction électrostatique. Lorsque les interactions ne sont pas uniquement de nature électrostatique, les co-ions sont adsorbés spécifiquement à la surface de la membrane et perdent en partie ou en totalité leur sphère d'hydratation. Ils se positionnent au-delà du PHE dans le plan d'Helmholtz interne ou PHI. La couche compacte est une couche adjacente à la surface, d'environ 1 nm d'épaisseur[13], délimitée par le PHE et la couche diffuse s'étend au-delà de ce dernier. L'épaisseur de la couche diffuse diminue quand la force ionique augmente.

Lors de la filtration, la membrane et la solution sont en mouvement tangentiel l'une par rapport à l'autre. La couche compacte reste solidaire de la surface ce qui implique un glissement entre les couches diffuses et compactes. Le potentiel zêta est défini comme le potentiel électrostatique au niveau du plan de cisaillement hydrodynamique. Le point isoélectrique ou pie est défini comme le pH pour lequel la charge de la pseudo-surface, constituée de la surface du matériau et de la couche compacte, est nulle. La différence entre le pcn et le pie traduit l'absorption spécifique du matériau. La pseudo-surface est chargée positivement quand le pH est inférieur au pie et inversement. Les solutés de même signe que la pseudo-surface sont rejetés tandis que ceux de signe opposé sont attirés.

La répulsion électrostatique s'explique par la relation de Donnan[14, 15] (Equation 2). Il est difficile de connaître la concentration des espèces à l'interface. Cette relation nous permet de comprendre qualitativement les phénomènes ayant lieu. Plus la charge du co-ion, ayant le même signe que la membrane, est élevée et plus le taux de rétention est élevé. Par contre pour un même co-ion donné, plus la charge du contre-ion est importante et plus la rétention du co-ion sera faible. Ces résultats sont typiques des électrolytes simples ou mixtes.[16-19] C'est la raison pour laquelle une membrane ne peut pas séparer des ions de même charge dont le contre-ion est identique.

$$\left(\frac{[A]_m}{[A]_s}\right)^{1/Za} = \left(\frac{[C]_s}{[C]_m}\right)^{1/Zc} \qquad \textbf{Équation 2}$$

Où $[A]_m$ et $[C]_m$ représentent les concentrations de l'anion et du cation respectivement à la surface de la membrane, $[A]_s$ et $[C]_s$ leurs concentrations au sein de la solution. Z_a et Z_c représentent les charges de l'anion et du cation respectivement. Dans le cas de la séparation actinides(III) / lanthanides(III), les ions sont tous trivalents et ont le même contre-ion nitrate.

La séparation de ces ions à l'aide d'une simple membrane de nanofiltration n'est donc pas envisageable. Il faut donc avoir recours à la méthode de nanofiltration assistée par complexation dont le principe est exposé sur la Figure 6. La taille de l'ion cible est augmentée artificiellement par complexation avec un ligand sélectif. L'objet, de masse moléculaire élevée, est retenu par la membrane tandis que l'ion seul passe au travers. Par cette méthode les chercheurs du laboratoire CASO ont démontré la faisabilité de la séparation[8, 20-25]. Ce principe peut aussi s'appliquer à la séparation de métaux divalents avec des ligands acides polyaminocarboxyliques[26] ou des polymères hydrosolubles.[27] Au cours de sa thèse, A. Sorin[8] a obtenu des facteurs de séparation $FS_{Eu/Am}$ de 2 et 3,5 avec les ligands DTPA et PDCA respectivement (formule chimique Schéma 3). Cette technique de séparation s'avère efficace pour séparer les actinides(III) des lanthanides(III). L'un des objectifs de cette thèse repose sur la comparaison entre les techniques de nanofiltration complexation et d'extraction liquide-liquide avec ces deux ligands. Le présent chapitre traite de la comparaison entre les deux techniques à l'aide du ligand DTPA. Le PDCA sera traité dans le chapitre 2.

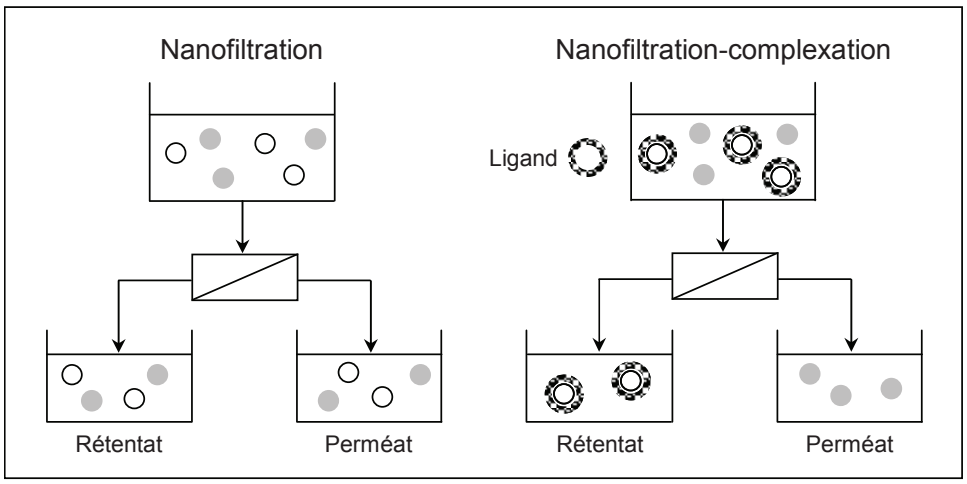


Figure 6. Comparaison des principes de séparation par nanofiltration et nanofiltration-complexation pour un mélange de deux ions de même charge (d'après[8]).

1.1 L'extraction liquide-liquide

1.1.1 Définitions

Cette méthode de séparation est basée sur le partage des espèces entre une phase organique et une phase aqueuse non miscibles. L'extraction liquide-liquide a de nombreuses applications : purification de produits organiques, extraction de principes actifs de plantes, séparation d'ions, etc. Le dernier cas nous concerne plus particulièrement. Cette méthode est utilisée depuis de nombreuses années de façon industrielle dans le domaine du nucléaire avec notamment l'usine de la Hague qui retraite le combustible nucléaire usé. Nous bénéficions ainsi d'un bon retour d'expérience vis-à-vis de cette technique. Il est possible, selon le procédé et la phase cible choisie, d'extraire les espèces de la solution aqueuse vers la phase organique ou de désextraire les espèces complexées de la phase organique vers la phase aqueuse. Deux paramètres fondamentaux permettent de déterminer l'efficacité de cette technique. Il s'agit du coefficient de distribution ou coefficient de partage noté D et du facteur de séparation noté FS dont les expressions mathématiques sont données ci-dessous.

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \qquad \textbf{Équation 3}$$

$$FS_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \qquad \textbf{Équation 4}$$

Les notations $[M]_{org}$ et $[M]_{aq}$ représentent les concentrations totales du métal en phases organique et aqueuse respectivement. La concentration totale d'un métal est égale à la somme des concentrations des espèces métalliques, qu'elles soient libres ou complexées, dans la phase considérée. Plus le coefficient de distribution est élevé et plus le métal est extrait en phase organique. Dans le cas d'une extraction il faut viser des coefficients de distribution supérieurs à 1 alors que pour une désextraction ces derniers doivent tendre vers zéro pour que le métal soit récupéré quantitativement en phase aqueuse. Le facteur de séparation de deux métaux se définit comme le rapport de leurs coefficients de distribution. D'un point de vue énergétique les différences mises en jeu pour obtenir une bonne séparation sont faibles. En supposant que les mécanismes d'extraction soient identiques, l'énergie libre nécessaire à la séparation s'écrit : $\Delta G = - RT \ Ln(D_{M1} / D_{M2})$.[28] Dans le cas d'un facteur de séparation de 100, qui représente une valeur très élevée, avec par exemple des coefficients de distribution

de 0,1 et 10, la différence d'enthalpie libre s'élève seulement à 11,4 kJ.mol^{-1}. Cette énergie est comparable à celle d'une liaison hydrogène. Dans le cas de la séparation actinides(III) / lanthanides(III), cette énergie ne représente que 1 à 2 % de l'énergie totale d'hydratation d'un ion Ln^{3+} dont les valeurs sont comprises entre 650 et 750 kJ.mol^{-1}. [28] Cette différence devient encore plus faible dans le cas d'un procédé d'extraction multi-étages nécessitant un facteur de séparation moindre pour obtenir une séparation équivalente. Ceci montre que la sélectivité des ligands repose sur des différences d'affinités très faibles de ces molécules pour les actinides(III) par rapports aux lanthanides(III).

Plusieurs mécanismes d'extraction existent pour faire passer le métal d'une phase aqueuse vers une phase organique. Ces mécanismes se distinguent selon que l'extractant organique est acide (HL) ou neutre (L) (Figure 7). Dans le premier cas, l'extractant est défini comme un échangeur cationique alors que dans le second cas il s'agit d'un extractant neutre.

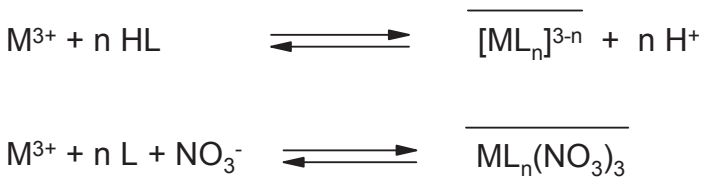


Figure 7. Mécanisme d'extraction avec des extractants organiques acides ou neutres.

1.1.1 Les procédés de séparation

L'extraction liquide-liquide est utilisée dans le nucléaire à l'échelle industrielle pour retraiter le combustible nucléaire usé. Les usines AREVA-NC de La Hague retraitent environ 1700 tonnes de combustibles par an. Le procédé PUREX permet la séparation de l'uranium et du plutonium, principal contributeur de la forte radiotoxicité du combustible usé, afin de produire un nouveau combustible appelé MOx. Le plutonium est purifié et précipité sous forme d'oxyde pour être combiné à l'oxyde d'uranium appauvri, issu de l'enrichissement de l'uranium naturel, et donner ainsi le nouveau combustible. Un nouveau procédé nommé COEX^{TM}, évolution du procédé PUREX, est en cours de développement. Il permettrait de produire un mélange uranium + plutonium de composition adéquate pour fabriquer un combustible MOx. « L'intérêt est d'éviter la production de plutonium séparé pour réduire les risques de prolifération ; il est aussi de permettre l'obtention d'un oxyde mixte parfaitement homogène pour la fabrication d'un combustible MOx à performances améliorées. ».[1] Les procédés PUREX ou COEX^{TM} ne permettent pas la séparation des actinides mineurs trivalents

des produits de fission. Tous ces éléments sont vitrifiés et de grands volumes de déchets hautement radioactifs sont générés. Les recherches sur la séparation actinides(III) / lanthanides(III) se situent en aval des procédés de recyclage uranium - plutonium. Les objectifs de cette séparation ont déjà été exposés dans le chapitre d'introduction générale. La composition d'un raffinat de type PUREX ou COEX^{TM} en actinides mineurs et en produits de fission reste la même. Différents procédés de séparation actinides(III) / lanthanides(III) sont proposés dans la littérature à des stades plus ou moins avancés. Nous nous intéresserons ici aux procédés retenus en France par le CEA. Ces procédés ont été mis en oeuvre sur le site de Marcoule en chaîne blindée sur l'installation Atalante. Ces essais sont dits de haute activité car les effluents à traiter sont des solutions réelles issues de la dissolution de crayons de combustible usé dont la radiotoxicité est très élevée. Les essais sont réalisés en chaîne blindée afin de protéger les opérateurs des radiations à l'aide d'une vitre au plomb d'un mètre d'épaisseur. La difficulté technique réside dans la manipulation des échantillons à distance à l'aide de bras mécaniques appelés télé-manipulateurs. Nous nous limiterons ici aux deux schémas en 1 seul cycle de type DIAMEX-SANEX et TODGA (Schéma 1).

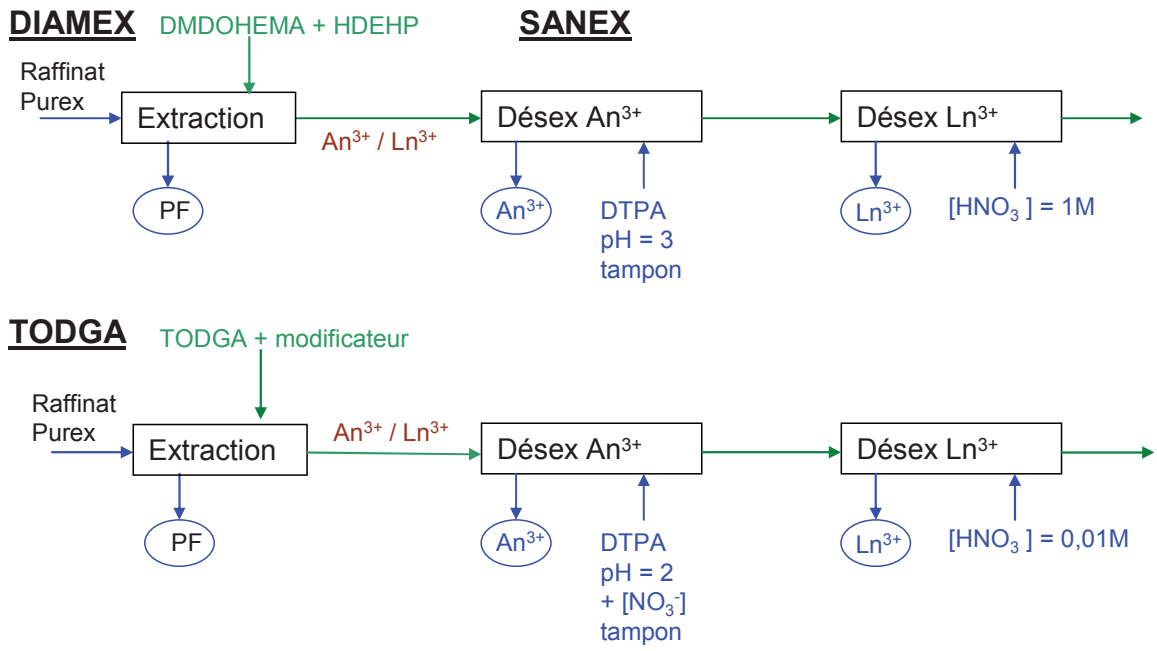


Schéma 1. Principes des procédés de séparation actinides(III) / lanthanides(III) en un cycle DIAMEX-SANEX et TODGA (d'après[29]). Code couleur : Bleu = phases aqueuses, Vert = mélange de molécules extractantes dans TPH, Marron = actinides(III) et lanthanides(III) en phase organique.

1.1.1.1 Le procédé DIAMEX-SANEX

Le raffinat aqueux issu du procédé PUREX est contacté avec une phase organique contenant le DMDOHEMA (diméthyldioctyl-hexyl-éthoxy malonamide) et l'HDEHP (acide di(2-ethylhexyl) phosphorique) (Schéma 3) à 0,5 et 0,3 $mol.L^{-1}$ dans le TPH respectivement. Le malonamide est un extractant neutre qui nécessite des ions nitrate pour extraire les cations (cf Figure 7). Cependant il n'est efficace que pour des concentrations en acide nitrique supérieures à 3 $mol.L^{-1}$. La forte acidité de la phase aqueuse permet au malonamide d'extraire quantitativement les cations de degré d'oxydation III. Cependant, d'autres produits de fission sont co-extraits (Pd, Mo, Ru, Zr et Fe) durant cette étape. Le palladium, le molybdène et le ruthénium sont désextraits par des lavages acides avant que le solvant n'entre dans la partie SANEX du procédé. Toutes ces étapes correspondent à la parie DIAMEX.

La première étape de la partie SANEX du procédé correspond à la désextraction sélective des actinides(III). Cette étape est basée sur la sélectivité de l'acide diéthylènetriaminepaacétique (DTPA) vis-à-vis des actinides(III) par rapport aux lanthanides(III).[30-32] La séparation à lieu vers pH = 3 et de l'acide glycolique à 1 $mol.L^{-1}$ est utilisé comme tampon pH. Une concentration élevée de tampon est nécessaire car une grande quantité d'acide nitrique est co-extraite par le malonamide en même temps que les cations M^{3+}. Dès lors, l'acide nitrique peut être relargué en phase aqueuse ce qui a pour effet de diminuer le pH. Pour maintenir ce dernier à 3 où l'action du DTPA est efficace, il faut une concentration élevée d'acide glycolique. L'efficacité de cette séparation réside dans les propriétés complexantes de l'HDEHP à pH = 3. En effet à ce pH, le malonamide DMDOHEMA perd son pouvoir d'extraction et est incapable de maintenir les cations en phase organique au contact d'une phase aqueuse sans nitrate. Par contre le pouvoir complexant de l'HDEHP demeure élevé à ce pH et permet de prendre le ''relais'' du malonamide (Schéma 2). Les cations sont donc maintenus en phase organique et la sélectivité dépend de l'affinité relative du DTPA vis-à-vis des cations. L'affinité élevée de ce dernier pour les actinides(III) permet de désextraire ces cations tandis que les lanthanides ne sont pas complexés par le ligand et restent en phase organique (Schéma 2). Les actinides se retrouvent en phase avec un taux de récupération de 99,9 % après quelques étages. Les lanthanides(III) maintenus en phase organique seront désextraits en aval du procédé avec de l'acide nitrique à 1 $mol.L^{-1}$ pour inhiber totalement la complexation avec l'HDEHP. Une fois les lanthanides désextraits, il reste encore ne phase organique le fer et le zirconium, co-extraits initialement, qui n'ont pas été éliminés lors du premier lavage du solvant dans la partie DIAMEX. Ces

métaux sont récupérés en phase aqueuse après contact avec une solution d'acide oxalique et d'acide nitrique. Le solvant ne contient alors plus que le mélange des deux extractants organiques.

Les molécules complexantes hydrosolubles doivent répondre au principe CHON (Carbon Hydrogen Oxygen Nitrogen). En effet, après complexation sélective des actinides, ces derniers sont récupérés en phase organique après acidification de la phase aqueuse et les complexes organiques hydrosolubles sont calcinés. L'emploi de molécules ne contenant pas d'atome de soufre ou de phosphore évite ainsi la formation d'acide sulfurique et phosphorique. Les extractants organiques peuvent contenir des atomes de phosphore car ces molécules sont recyclées lors du lavage du solvant.

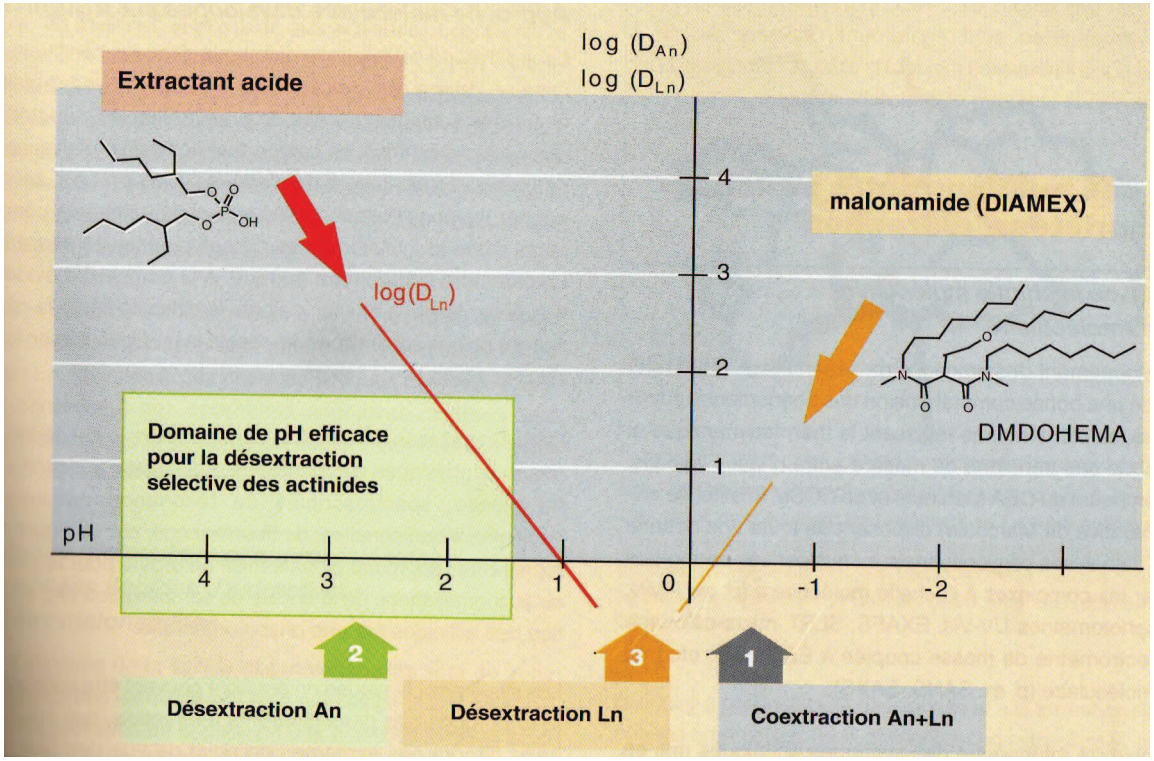


Schéma 2. Pouvoir extractant du DMDOHEMA et de l'HDEHP pour les actinides(III) et les lanthanides(III) en fonction de l'acidité dans le procédé DIAMEX-SANEX (d'après[1]).

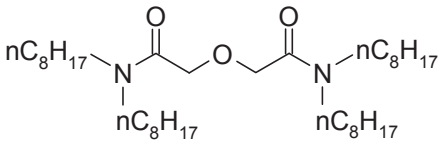
1.1.1.2 Le procédé TODGA

Ce procédé s'inspire du concept ARTIST développé par les Japonais du JAEA (Japan Atomic Energy Agency). Ce procédé est basé sur l'utilisation du N,N,N',N' tétra-octyl diglycolamide (TODGA, Schéma 3). Cette molécule, découverte par Sasaki et al,[33] s'est montrée très efficace pour l'extraction des actinides(III) et des lanthanides(III). Le TODGA est un complexant très puissant capable d'extraire des métaux de hauts degrés d'oxydation et de rayons ioniques assez élevés.[34] Ces propriétés intéressantes permettent d'extraire les actinides(III) et les lanthanides(III) d'un raffinat de type PUREX sans co-extraire le palladium, le molybdène et le fer. Par contre le zirconium peut être extrait.

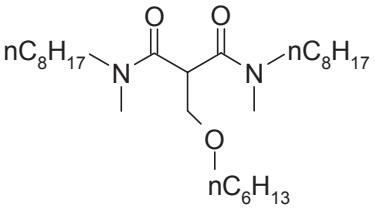
Cependant la capacité de charge du TODGA reste peu élevée et des phénomènes de démixtion peuvent apparaître lorsque la concentration en cation augmente, surtout dans les diluants apolaires comme le n-dodécane ou le TPH.[35-37] Ce problème peut être évité par l'utilisation de modificateurs de phase tels que le monoamide DHOA[37, 38] ou le TBP, ce qui permet d'extraire de grandes quantités de lanthanides sans formation de troisième phase.

Un autre avantage du TODGA est qu'il peut extraire les cations en phase organique et les maintenir en présence de nitrate de sodium comme unique source de nitrate.[35] L'extraction est certes plus efficace en présence d'acide nitrique mais le nitrate de sodium peut remplacer l'acide nitrique si ce dernier interfère avec le bon fonctionnement du procédé notamment dans la phase de désextraction sélective des actinides(III). Cette stratégie a été mise à profit par Apichaibukol et al[39] lors de la séparation actinides(III) / lanthanides(III) par le DTPA en présence de nitrate de sodium à 1 $mol.L^{-1}$. En effet, la séparation est réalisée à un pH fixé. L'ajout de nitrate permet de maintenir les cations en phase organique sans acide nitrique en concentration élevée qui modifierait totalement l'acidité du milieu et ferait perdre toutes ses propriétés au ligand DTPA. L'extractant TODGA évite aussi de recourir à l'utilisation d'un extractant cationique pour maintenir les lanthanides en phase organique au contact d'une phase aqueuse de pH donné. Ces propriétés font du TODGA un bon candidat pour des procédés de séparation actinides(III) / lanthanides(III).

Extractants neutres

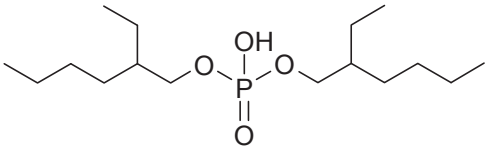


TODGA



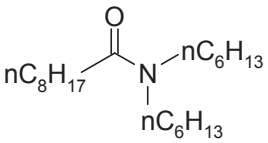
DMDOHEMA

Extractant acide

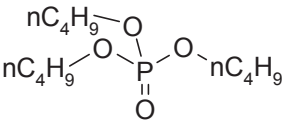


HDEHP

Modificateurs de phase

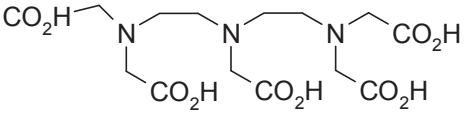


DHOA

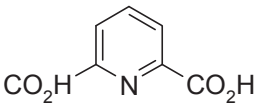


TBP

Ligands



DTPA



PDCA

Schéma 3. Différentes molécules utilisées pour la séparation acitinides(III) / lanthanides(III).

2. Mise au point des conditions d'extraction liquide-liquide

Nous avons décidé de comparer les procédés d'extraction liquide-liquide et de nanofiltration-complexation pour lesquels la spéciation des espèces est un paramètre fondamental. Le but de ce chapitre est de vérifier si une corrélation entre les principes de séparation est possible et si les performances obtenues sont semblables.

2.1 Choix du système

Notre but est de choisir un système d'extraction liquide-liquide permettant d'obtenir une séparation actinides(III) / lanthanides(III) avec le ligand DTPA et de pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus en nanofiltration-complexation avec ce même ligand par A. Sorin pendant sa thèse.[8] Afin de comparer ces deux techniques, il faut trouver un système d'extraction qui se rapproche le plus possible des conditions opératoires utilisées en nanofiltration. Les techniques mises en œuvre sont différentes : la nanofiltration n'emploie qu'une solution aqueuse avec séparation d'un perméat et d'un rétentat tandis qu'une phase aqueuse et une phase organique sont contactées et séparées par gravité en extraction liquide-liquide. Notre choix s'est porté sur l'extractant TODGA. Cette molécule peut être synthétisée en grande quantité à partir de réactifs commerciaux peu onéreux. L'acide diglycolique est transformé en chlorure d'acyle correspondant à l'aide de chlorure d'oxalyl dans le dichlorométhane en présence de quantité catalytique de DMF (réaction de Weismiller Haak). Ce chlorure, non isolé car très réactif, est condensé avec la di-n-octylamine dans le dichlorométhane en présence de triéthylamine servant à piéger l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction. Le rendement est alors de 90% à l'issue des deux étapes (Schéma 4).

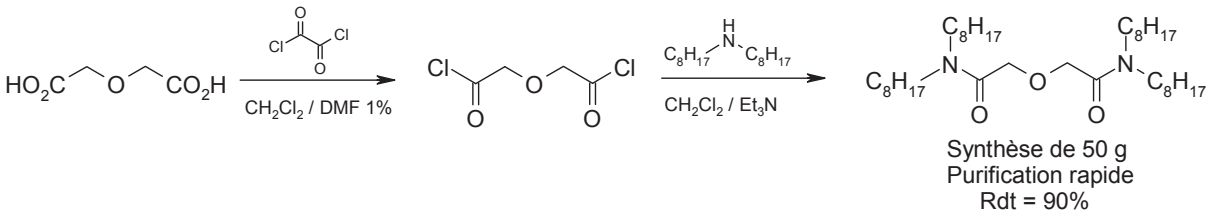


Schéma 4. Synthèse du TODGA en grande quantité

Le TODGA extrait les cations trivalents en présence de nitrate de sodium en l'absence d'acide nitrique.[35] Ce dernier, fortement co-extrait avec les lanthanides et les actinides,[35] serait désextrait après contact avec la phase aqueuse ce qui nécessiterait l'ajout de fortes concentrations de tampon organique hydrophile pour maintenir le pH constant. Cette forte

teneur pourrait nuire à l'établissement d'une corrélation entre les deux méthodes de séparation car en nanofiltration aucun tampon n'est utilisé. De plus ces solutions tampons possèdent des propriétés complexantes dont il faut tenir compte à forte concentration.[40] Enfin il n'y a qu'un seul extractant dans le procédé TODGA contrairement au procédé DIAMEX-SANEX qui utilise un mélange DMDOHEMA / HDEHP. Il faut alors tenir compte des deux effets, ce qui complique la comparaison. Ainsi le procédé TODGA nous est apparu comme le plus apte à permettre la corrélation entre les deux méthodes. L'utilisation de fortes concentrations de nitrate de sodium sera néanmoins nécessaire en extraction liquide-liquide pour maintenir les lanthanides en phase organique alors que la force ionique est quasiment nulle avec les membranes organiques. Le Schéma 5 illustre les principes de séparation des méthodes de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide. Le rétentat peut être relié à la phase aqueuse en extraction liquide-liquide car ces deux phases contiennent les actinides complexés par le ligand. De même, le perméat traversant la surface membranaire peut être assimilé à la phase organique.

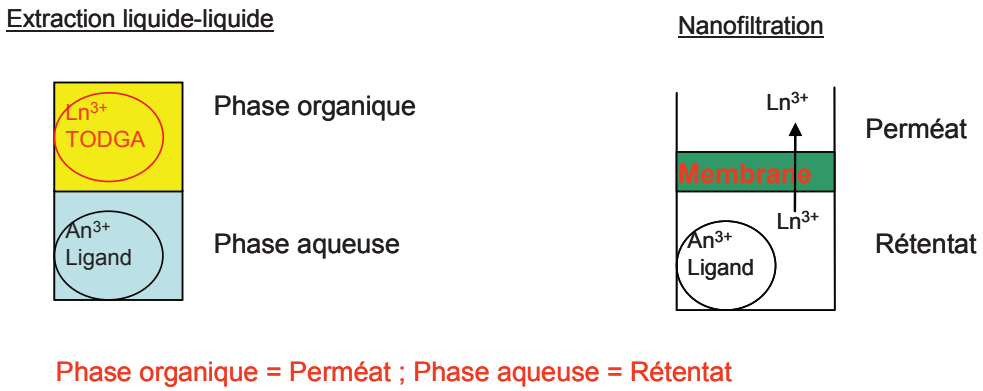


Schéma 5. Corrélation envisagée entre les différentes phases au vu des principes de séparation des méthodes de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide.

Nous pouvons également définir les formules permettant de calculer la rétention et le facteur de séparation en nanofiltration (Equations 5 et 6) ainsi que le facteur de séparation FS' pour la désextraction permettant ainsi de comparer les performances de ces deux techniques en terme de sélectivité. (Equation 7)

.

$$R_A = 100 * \left(1 - \frac{[A]_P}{[A]_R}\right)$$ **Équation 5**

$$FS_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \frac{[B]_{aq}}{[B]_{org}} = \frac{[A]_P}{[A]_R} \frac{[B]_R}{[B]_P} = \frac{100 - R_A}{100 - R_B}$$ **Équation 6**

$$FS'_{A/B} = \frac{D_B}{D_A}$$ **Équation 7**

Avec R_A le taux de rétention de l'espèce A, $[A]_p$ et $[A]_R$ ses concentrations dans le perméat et rétentat respectivement. Il en va de même pour l'espèce B. D_A et D_B représentent les coefficients de distribution des espèces A et B en extraction liquide-liquide, $[A]_{org}$ et $[B]_{org}$ sont les concentrations des espèces A et B dans la phase organique en extraction liquide-liquide tandis que $[A]_{aq}$ et $[B]_{aq}$ représentent leurs concentrations en phase aqueuse. Le facteur $FS'_{A/B}$ représente le facteur de séparation dans le cas d'une désextraction. Il exprime l'aptitude du système, constitué de l'extractant en phase organique et du complexant en phase aqueuse, à séparer un ion de préférence à un autre en enrichissant préférentiellement l'une des phases. En nanofiltration le facteur de séparation permet d'évaluer l'affinité du complexant pour un ion donné et l'aptitude du complexe formé à passer ou non au travers de la membrane. Cependant, la notion de facteur d'efficacité, qui représente le nombre d'étages de séparation nécessaire pour obtenir un flux pur à partir d'une composition donné, reste encore difficile à définir.

2.2 Etude d'un modèle Eu^{3+} / La^{3+}

2.2.1 Comparaison avec les résultats de nanofiltration

A. Sorin[8] a montré lors de sa thèse que les courbes de rétention de l'europium et du lanthane en fonction du pH et en présence d'un mélange équimolaire de DTPA pouvaient être corrélées aux courbes de spéciation des espèces (Figure 8). Les valeurs des constantes d'acidité du ligand ainsi que de complexation avec les lanthanides sont données dans le paragraphe 3.1.2 concernant la modélisation. Nous avons choisi de travailler dans la même gamme de pH. Les conditions opératoires d'extraction liquide-liquide on été optimisées afin d'être le plus proche possible de celles de la nanofiltration.

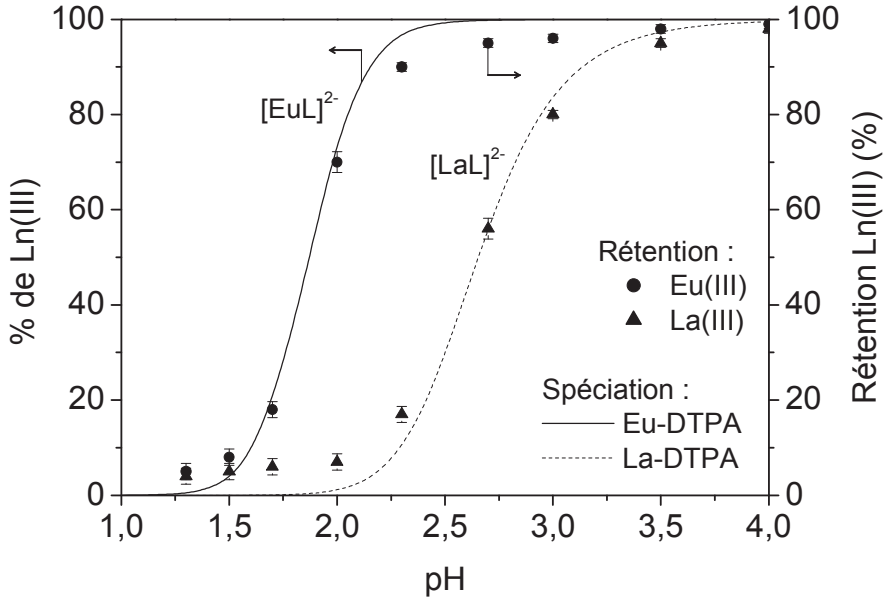


Figure 8. Variation des taux de rétention de l'europium et du lanthane en fonction du pH pour une quantité équimolaire de DTPA comparée aux spéciations des complexes calculées pour des concentrations identiques. Conditions : membrane spiralée DESAL-GH ; U = 6,5 L.min^{-1} ; T = 20°C ; J_v = 0,8 µm.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 1,25.10^{-3} mol.L^{-1} ; [DTPA] = Σ[Ln^{3+}] = 2,5.10^{-3} mol.L^{-1} (d'après[8]).

Nous avons retenu les conditions opératoires proposées par Sasaki et al[35] car les concentrations en métaux sont du même ordre de grandeur que celles utilisées en nanofiltration. Le mode opératoire général reste semblable avec quelques particularités spécifiques à notre étude. Bien que nous voulions limiter au maximum l'ajout de produits qui ne sont pas présents dans les expériences de nanofiltration, les expériences de désextraction ont tout de même été réalisées en présence de tampon pour que le pH d'équilibre soit identique à celui de la phase aqueuse de départ. Cependant les concentrations des tampons sont faibles et peuvent dans une première approche être considérées comme ayant un effet négligeable sur la complexation.

La phase organique est constituée de TODGA dilué à 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH. Cette phase organique est équilibrée avec du nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1} pour limiter le transfert aux seuls lanthanides ou actinides. Jensen et al[41] ont montré qu'en équilibrant préalablement le solvant avec de l'acide nitrique des agrégats de quatre molécules d'extractant dans la phase organique sont formés. Cet arrangement spécifique permet la formation de micelles inverses de TODGA favorisant l'extraction des actinides(III) et des lanthanides(III). Ceci explique l'affinité de cet extractant pour ces cations.[34, 41] Optant pour le choix d'extraire les ions

trivalents en milieu nitrate de sodium afin de limiter la quantité de tampons, nous supposons alors la formation de complexes contenant trois molécules de TODGA par métal extrait.[35]

La phase organique, une fois équilibrée, est mise en contact avec une phase aqueuse contenant l'europium et le lanthane en présence de nitrate de sodium à 3 $mol.L^{-1}$. Cette forte concentration saline permet d'extraire la quasi totalité des lanthanides.[35] L'europium est mieux extrait que le lanthane ce qui confirme que le TODGA extrait d'autant plus que le numéro atomique des lanthanides augmente.[33] Nous avons vérifié l'influence du pH sur l'extraction des lanthanides par le TODGA. Pour une gamme de pH allant de 2 à 5, le coefficient de distribution est constant pour une concentration de nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$. Ceci vérifié, la phase organique chargée en cation est alors contactée avec une phase aqueuse contenant le DTPA au pH désiré en présence de tampon arginine à 0,2 $mol.L^{-1}$ et de nitrate de sodium à 3 $mol.L^{-1}$. Les pourcentages de métaux désextraits en phase aqueuse en fonction du pH sont donnés sur la Figure 9 et sont comparés aux résultats d'A. Sorin.[8] Nous remarquons que les allures des courbes sont similaires avec une meilleure sélectivité pour l'europium. Cependant nous observons un décalage au niveau des courbes en pH. En effet les courbes d'extraction liquide-liquide sont translatées d'environ 0,5 unité de pH par rapport à leurs homologues de nanofiltration. Cette différence peut être imputée à l'importante force ionique dans les phases de désextraction qui diminue les constantes de complexation.[32]

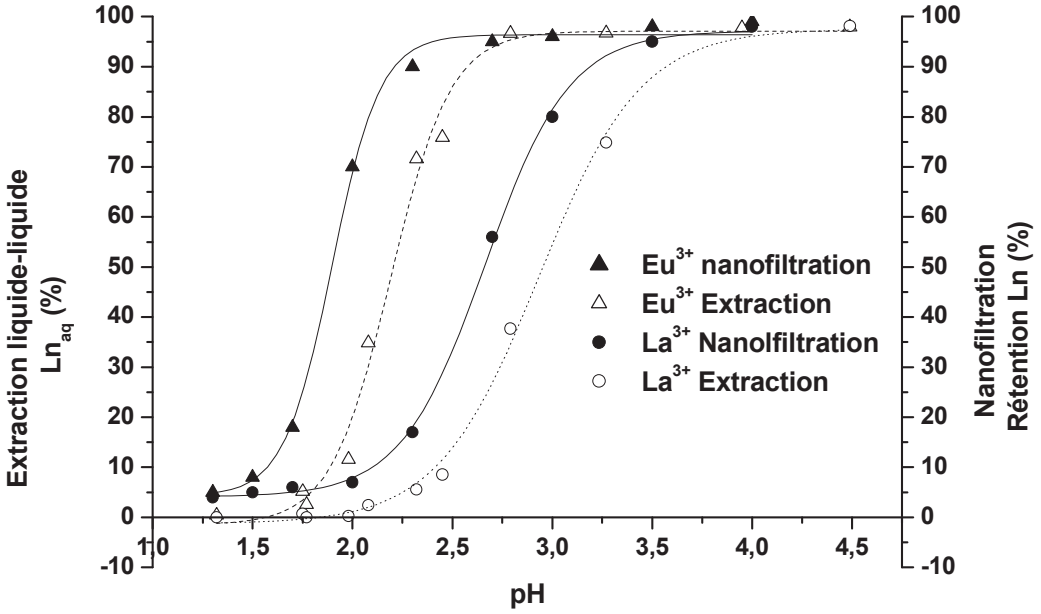


Figure 9. Comparaison en fonction du pH des courbes de rétention de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide d'un mélange équimolaire d'europium et de lanthane avec du DTPA. Extraction : Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [DTPA] = Σ[Ln^{3+}] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [arginine] = 0,2 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; pH variable Nanofiltration : membrane spiralée DESAL-GH ; U = 6,5 L.min^{-1} ; T = 20°C ; J_v = 0,8 µm.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 1,25.10^{-3} mol.L^{-1} ; [DTPA] = Σ[Ln^{3+}] = 2,5.10^{-3} mol.L^{-1} (d'après[8]).

La Figure 10 illustre l'évolution des facteurs de séparation en fonction du pH. Nous notons des facteurs de séparation plus élevés en extraction liquide-liquide (FS_{max} = 22) qu'en nanofiltration (FS_{max} = 9) mais les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur. Les différences peuvent aussi se justifier par l'incertitude sur la mesure analytique. En effet les ions sont fortement désextraits en phase aqueuse ce qui signifie que leur coefficient de distribution tend vers zéro. La concentration en phase organique devient très faible et la précision du dosage en est affectée. De petites variations sont très significatives pour de telles valeurs. Cependant la forme des courbes reste similaire avec le passage par un maximum de séparation vers pH = 2,5. Ceci peut se comprendre en considérant que les constantes de complexation pour les deux métaux sont affectées de la même façon par la force ionique.

Afin de vérifier si la translation des courbes est imputable à la force ionique, des essais ont été réalisées à plus faible teneur en nitrate de sodium.

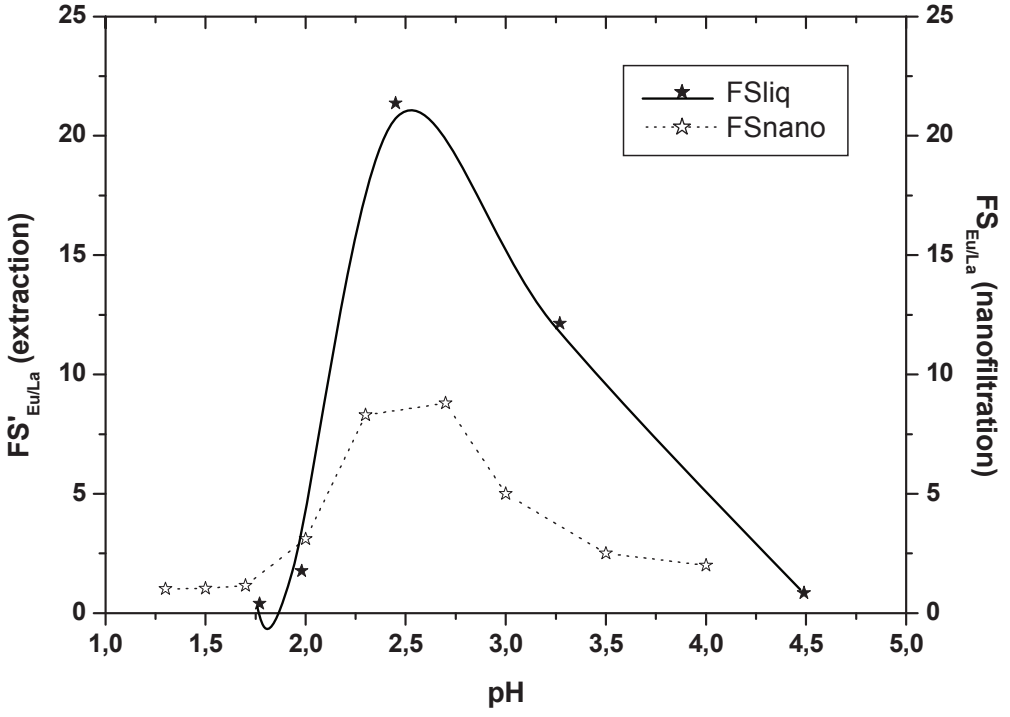


Figure 10. Comparaison entre les facteurs de séparation obtenus en extraction liquide-liquide en nanofiltration-complexation en fonction du pH dans les conditions identiques à la Figure 9.

2.2.2 Influence de la force ionique

Nous avons fait varier la concentration de nitrate de sodium de 1 à 3 mol.L^{-1} afin de vérifier l'hypothèse de l'influence de la force ionique sur le décalage en pH des courbes d'extraction. Les essais ont été réalisés sur l'europium dans un premier temps. La Figure 11 présente le pourcentage d'europium en phase aqueuse en fonction du pH après désextraction avec le ligand DTPA à différentes forces ioniques. Nous constatons que plus la teneur en nitrate de sodium diminue et plus les courbes se translatent vers la courbe de spéciation jusqu'à coïncider avec cette dernière pour une valeur de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1}. La courbe de nanofiltration étant corrélable avec la courbe de spéciation, nous pouvons en déduire que pour une force ionique de 1 mol.L^{-1}, les courbes d'extraction et de nanofiltration sont équivalentes dans le cas de l'europium.

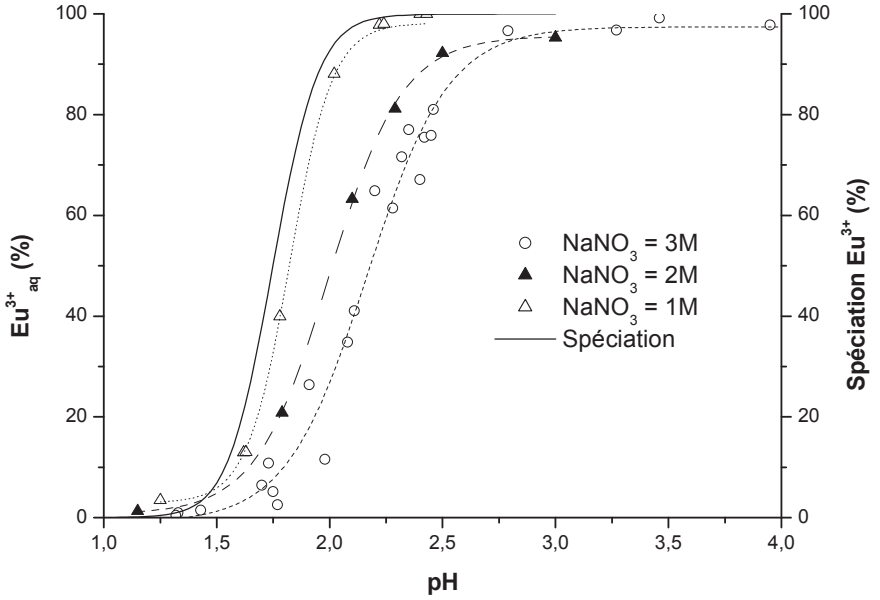


Figure 11. Influence de la concentration de nitrate de sodium sur l'évolution de la courbe d'extraction de l'europium en fonction du pH avec une quantité équimolaire de DTPA. Extraction : Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [DTPA] = Σ[Ln^{3+}] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [arginine] = 0,2 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 à 3 mol.L^{-1} ; pH variable. Nanofiltration : membrane spiralée DESAL-GH ; U = 6,5 L.min^{-1} ; T = 20°C ; J_v = 0,8 µm.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 1,25.10^{-3} mol.L^{-1} ; [DTPA] = Σ[Ln^{3+}] = 2,5.10^{-3} mol.L^{-1} (d'après[8]).

Afin de conforter ces résultats, nous avons réalisé une expérimentation avec un mélange équimolaire europium – lanthane à une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1}. Les résultats obtenus avec l'europium en mélange sont semblables à ceux de l'europium seul. Par contre le lanthane présente une particularité (Figure 12). En effet la quantité de lanthane désextraite est supérieure à celle de la spéciation. Ce phénomène est dû au TODGA qui a une affinité plus faible pour le lanthane qui est le lanthanide le moins bien extrait.[33, 34, 37, 39]

Le TODGA maintient moins le lanthane en phase organique surtout à de faibles forces ioniques. Nous avons déterminé le coefficient de distribution du lanthane dans la plage de nos conditions opératoires. La phase organique chargée en lanthane est contactée avec une phase aqueuse contenant uniquement du nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1}. Le partage du lanthane est loin d'être négligeable dans ces conditions car son coefficient de distribution est égal à 0,7. Sans DTPA, le lanthane se partage entre les deux phases. Cette valeur correspond aux valeurs trouvées par Apichaibukol et al[39] en extraction. En tenant compte du coefficient de

distribution intrinsèque du TODGA et en se basant sur la quantité de lanthane réparti entre les deux phases sans ligand, nous pouvons recalculer la courbe d'extraction d'après l'équation 8.

$$\%La_{aq} = \frac{[La]_{aq} - [La]_{ssl}}{[La]_{aq} - [La]_{ssl} + [La]_{org}} \qquad \textbf{Équation 8}$$

Avec $[La]_{aq}$ et $[La]_{org}$, les concentrations en lanthane mesurées dans la phase aqueuse et organique respectivement pour un pH donné. $[La]_{ssl}$ représente la concentration en lanthane dans la phase aqueuse sans DTPA pour une concentration de nitrate de sodium et d'arginine de 1 $mol.L^{-1}$ et 0,2 $mol.L^{-1}$ respectivement. Cette formule permet de faire coïncider les courbes de nanofiltration et d'extraction pour le lanthane. Cependant cette méthode reste limitée car nous supposons que les effets du TODGA et du DTPA s'additionnent sans qu'il n'y ait d'interactions. Nous pouvons cependant conclure qu'au vu des résultats de l'europium, l'approximation faite pour le lanthane reste raisonnable et que les courbes sont comparables.

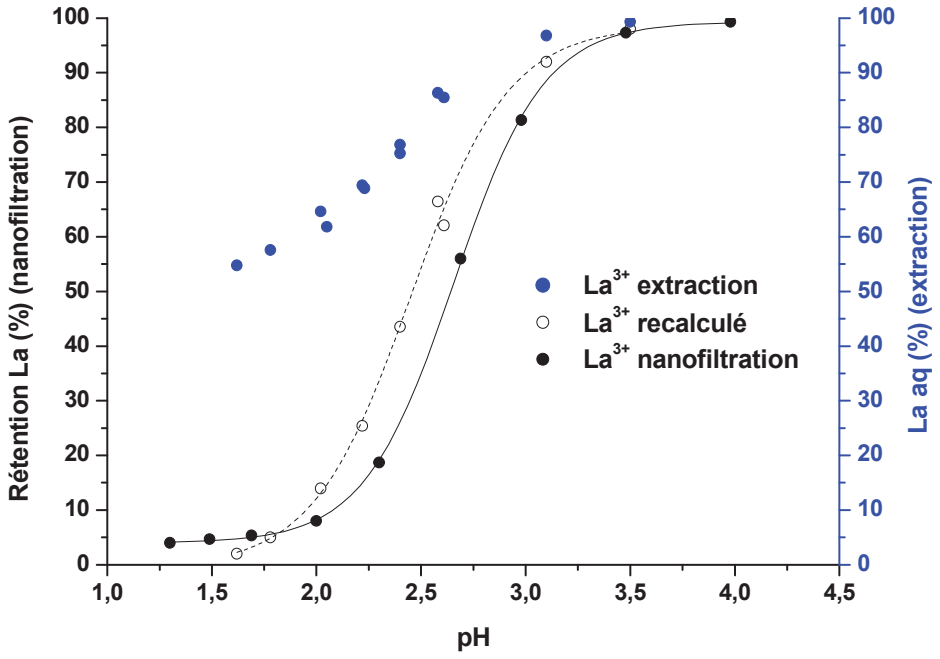


Figure 12. Comparaison entre les courbes de rétention et d'extraction réelle ou recalculé d'après l'équation 8 pour le lanthane en fonction du pH pour un mélange équimolaire europium / lanthane avec du DTPA. Extraction : Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6{,}55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; Phase aqueuse [DTPA] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 1{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; [arginine] = 0,2 $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 1 $mol.L^{-1}$; pH variable. Nanofiltration : membrane spiralée DESAL-GH ; U = 6,5 $L.min^{-1}$; T = 20°C ; J_v = 0,8 $\mu m.s^{-1}$; ΔP = 1 bar ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 1{,}25.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; [DTPA] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 2{,}5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ (d'après[8]).

3. Résultats d'extraction avec un mélange américium(III) / europium(III)

Au vu du comportement de l'extractant TODGA et du domaine de pH auxquels la séparation Am^{3+} / Eu^{3+} a lieu, il nous a semblé intéressant d'étudier la sélectivité du TODGA pour ces deux éléments pour des pH inférieurs à 2. En effet, à ces valeurs de pH la concentration d'acide nitrique est plus élevée et peut influencer les coefficients de distribution des espèces car le TODGA extrait mieux les métaux en présence d'acide nitrique que de nitrate de sodium.[35] La Figure 13 illustre l'évolution des coefficients de distribution pour une concentration de nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$ en fonction de la concentration en acide nitrique qui correspond à la zone de pH étudiée. A cette faible force ionique l'américium présente de faibles coefficients de distribution mais qui sont tout de même supérieurs à ceux du lanthane. Par contre nous notons que l'europium est mieux maintenu en phase organique que l'américium. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature.[33-35, 37] Nous notons également un facteur de séparation europium – américium constant de 4,5 environ dans cette plage d'acidité. Cet extractant présente donc une sélectivité Eu/Am et il nous faudra en tenir compte lors de la désextraction en présence de DTPA.

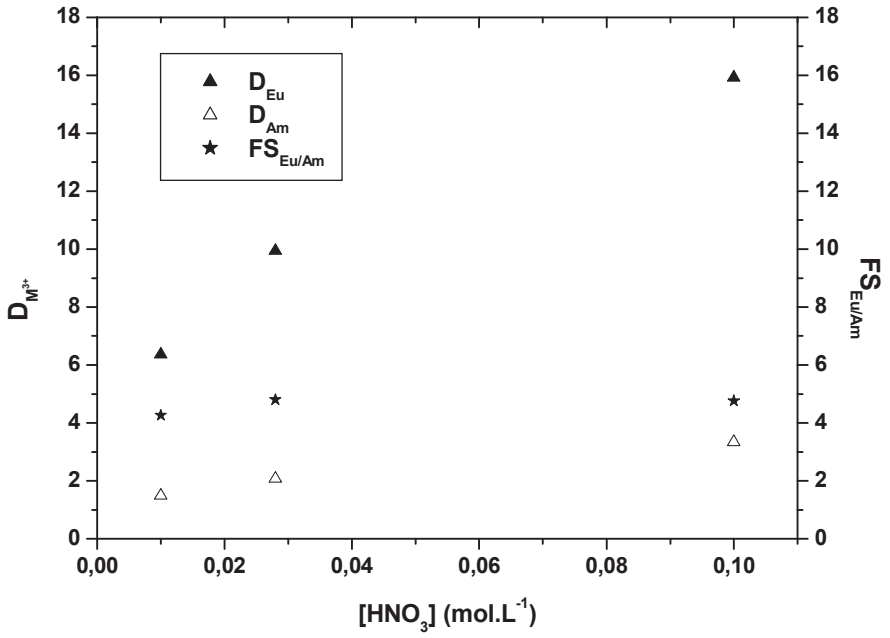


Figure 13. Evolution du coefficient de distribution de l'américium et de l'europium ainsi que du facteur de séparation en fonction de la concentration d'acide nitrique pour une teneur en nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$ sans DTPA. Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu] = 10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am] = 4{,}5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$. Phase aqueuse : [arginine] = 0,2 $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 1 $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable.

3.1 Séparation Eu^{3+} / Am^{3+} à l'aide du DTPA avec une concentration de nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$

3.1.1 Comparaison entre extraction liquide-liquide et nanofiltration-complexation

Les lanthanides sont simulés par l'europium qui possède un traceur radioactif, ^{152}Eu, analysable par spectrométrie gamma tout comme le traceur ^{241}Am. La concentration en europium non radioactif est de $1{,}3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ de façon à avoir une concentration équivalente à celle utilisée dans les études précédentes. A cette valeur vient s'ajouter le ^{152}Eu à l'état de traces. L'américium n'est présent qu'à l'état de traces sous sa forme ^{241}Am afin de rester dans des conditions similaires à celles utilisées par A. Sorin.[8,21] La concentration en DTPA est égale à la somme des concentrations des ions, à savoir $1{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Nous travaillons à des pH compris entre 1 et 2,5. La Figure 14 présente l'évolution du pourcentage de métal en phase aqueuse en fonction du pH pour une concentration de nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$. Ces résultats sont comparés sur le même graphique aux rétentions des métaux obtenus par nanofiltration en fonction du pH par A. Sorin pendant sa thèse.[8] Nous notons une évolution identique dans le cas de l'europium mais l'américium présente un comportement différent. Les courbes ont la même allure mais sont décalées en pH contrairement au cas du lanthane où les courbes étaient bien différentes. Nous avons d'abord envisagé d'appliquer la même correction que celle utilisée avec le lanthane (Equation 8) car ces deux éléments sont moins bien maintenus en phase organique par le TODGA. La formule corrective ne permet cependant pas de faire coïncider les courbes et un décalage en pH est toujours observé. Les phénomènes paraissent plus complexes que dans le cas du lanthane. Il faut noter que la courbe de l'américium est décalée vers les pH faibles. Cette évolution est contraire à celle observée lors d'un accroissement de la force ionique où les courbes sont décalées vers les pH croissants. Dans le cas de l'américium le décalage vers les pH décroissants peut signifier que les constantes apparentes sont plus fortes que celles de la littérature [30, 32, 40]. Nous avons alors voulu modéliser les valeurs des coefficients de distribution pour les comparer aux résultats expérimentaux afin d'identifier le facteur important expliquant le décalage.

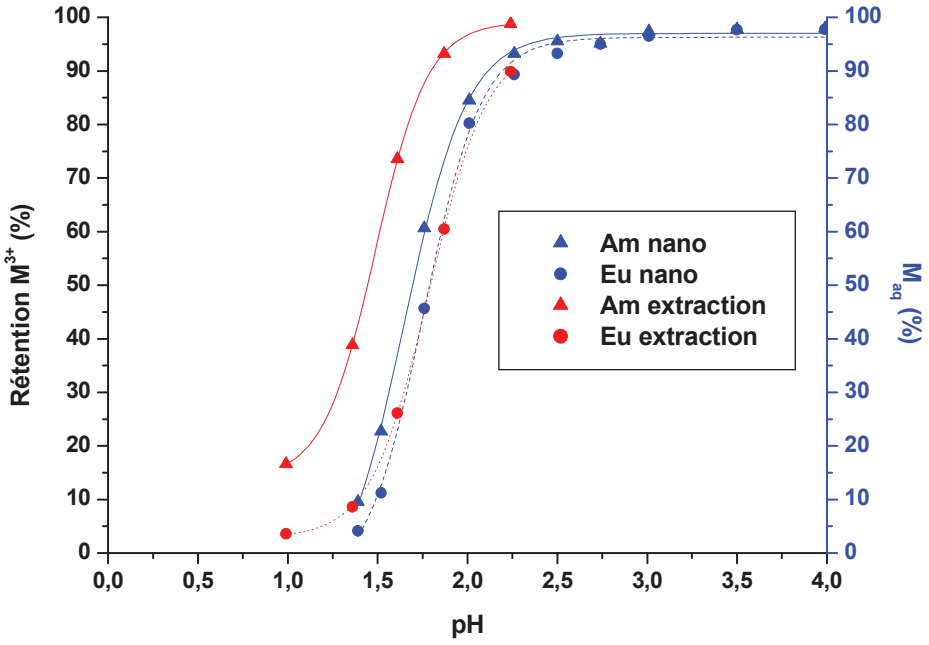


Figure 14. Comparaison en fonction du pH des courbes de nanofiltration et d'extraction d'un mélange Eu^{3+} / Am^{3+} avec une quantité équimolaire de DTPA. Extraction : Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu] = 10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am] = 4{,}5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$. Phase aqueuse : [DTPA] = $[Eu^{3+}] + [Am^{3+}] = 1{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; [arginine] = 0,2 $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 1 $mol.L^{-1}$; Nanofiltration : membrane spiralée DESAL-GH ; U = 6,5 $L.min^{-1}$; T = 20°C ; J_v = 0,8 $\mu m.s^{-1}$; ΔP = 1 bar ; $\Sigma[Ln^{3+}] = 2{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu]$ = 1,15.10-8 mol.L-1 ; $[^{241}Am]$ = 6,6.10-7 mol.L-1 ; [DTPA] = $\Sigma[M^{3+}] = 2{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ (d'après[8]).

3.1.2 Les différents équilibres

Dans le cas du procédé TALSPEAK, Nilsson[40] explique les différents équilibres possibles. L'extractant est dans ce cas un acide phosphorique, l'HDEHP (Schéma 3), identique à celui utilisé dans le procédé DIAMEX-SANEX. Nous utilisons lors de nos essais du TODGA qui ne présente pas les mêmes constantes de complexation que l'HDEHP. Des valeurs pour le TODGA sont données dans la littérature mais en présence d'acide nitrique concentré.[33, 37] Or nous sommes en milieu nitrate de sodium à 1 $mol.L^{-1}$ en présence d'acide nitrique de concentration variable. En effet cette concentration varie de 0,01 à 0,1 $mol.L^{-1}$ quand le pH diminue de 2 à 1.

De plus, dans le cas du procédé TALSPEAK, la concentration des métaux à extraire est beaucoup plus faible que celle du ligand. Ces conditions permettent de simplifier grandement le système d'équation. Or dans les conditions que nous avons développées, la concentration

totale en métal est égale à celle du ligand DTPA. Les simplifications ne sont donc plus possibles. Nous pouvons cependant postuler différentes hypothèses, lesquelles n'ont pas pu être toutes vérifiées par manque de points expérimentaux. Nous pouvons supposer l'existence de la complexation par les nitrates seuls. L'acide nitrique peut également être co-extrait et enfin la forme déprotonée de l'arginine peut servir de contre-ion. L'arginine se retrouverait alors en partie en phase organique. Ces différentes hypothèses, non exhaustives, sont regroupées dans la Figure 15. Les différentes constantes d'extraction n'ont pas pu être obtenues. Le coefficient de distribution déterminé est un coefficient de distribution apparent qui pourrait être une combinaison de plusieurs phénomènes.

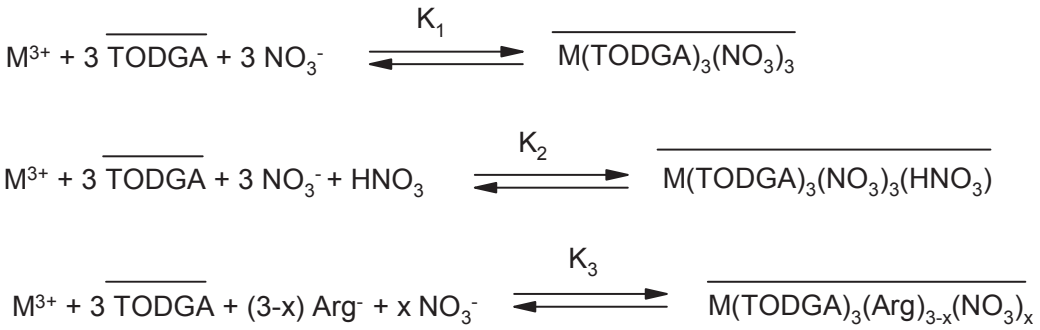


Figure 15. Equilibres proposés d'extraction des ions de degré d'oxydation III par le TODGA en présence de nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1}, d'acide nitrique variant de 0,01 à 0,1 mol.L^{-1} et d'arginine à 0,2 mol.L^{-1}.

D'autres équilibres sont également présents en phase aqueuse. En tenant compte des différentes réactions pouvant se former avec le DTPA et en supposant que ce dernier n'est pas extractible en phase organique dans un premier temps, nous obtenons le système d'équilibres décrit dans la Figure 16.

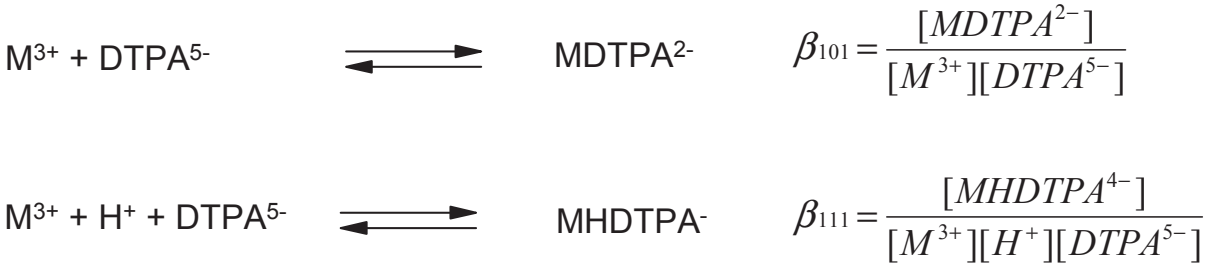


Figure 16. Equilibres supposés prépondérants lors de la réaction entre le DTPA et l'europium ou l'américium.

Les grandeurs à déterminer sont donc la concentration des différents complexes, celle du métal libre ainsi que celle du DTPA sous sa forme totalement déprotronée [$DTPA^{5-}$]. Cette valeur reste difficile à évaluer car elle dépend non seulement de l'acidité ($[DTPA^{5-}]_{pH}$; équation 9) mais aussi des autres cations. Afin de se rendre compte de ces phénomènes, les constantes de protonation du DTPA sont définies dans la Figure 17.

$$[H_{n-i}DTPA]^{i-} + H^+ \longrightarrow [H_{n-i+1}DTPA]^{(1-i)-}$$

$$Ka_i = \frac{[(H_{(n-i+1)}DTPA]^{(1-i)-})]}{[H^+][(H_{(n-i)}DTPA)^{i-}]}$$

Figure 17. Constantes de protonation du DTPA

$$[DTPA^{5-}]_{pH} = [DTPA]_0 \times \frac{\prod_{i=1}^{n=5} Kai}{\sum_{i=0}^{n=5} \prod_{j=i}^{n=5} Ka_{n-j} \times [H^+]^j} \qquad \textbf{Équation 9}$$

Nous pouvons faire de même avec l'arginine qui peut complexer les métaux même si son influence est supposée modeste.[40] La Figure 18 montre les différentes formes de l'arginine selon le pH. Nous supposons que la forme amphotérique ne complexe pas les ions car il s'agit d'un switerrion. Nous supposons également que la constante de complexation avec l'europium est identique à celle de l'américium ($\log\beta_{Arg\text{-}Am} = 3,8$).[42] Comme pour le DTPA, la concentration en arginine déprotonée [A^-] ($\log K_{a1} = 1,82$; $\log K_{a2} = 8.99$)[43] est dépendante du pH ($[A^-]_{pH}$) et de la concentration des autres cations. La constante de complexation de l'arginine avec les cations de degré d'oxydation III est définie en Figure 19.

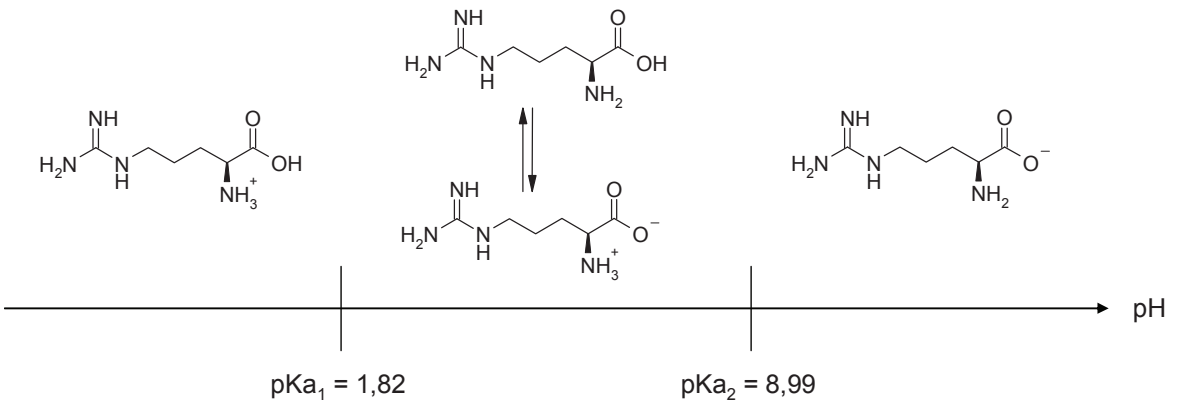


Figure 18. Les différentes formes de l'arginine selon le pH. Les pKa sont obtenus d'après [43].

$A^- + M^{3+} \longrightarrow AM^{2+}$ $\qquad \beta = \dfrac{[AM^{2+}]}{[A^-][M^{3+}]}$

Figure 19. Constante d'équilibre entre l'arginine et les cations de degré d'oxydation III. A^- correspond à la forme la plus déprotonée de l'arginine.

L'équation 10 exprime le bilan matière sur l'espèce M en tenant compte des hypothèses précédentes.

$$[M]_t = [M^{3+}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-] + [MA^{2+}] + \sum\overline{[M]}$$

$$où \sum\overline{[M]} = \overline{[M(TODGA)_3(NO_3)_3]} + \overline{[M(TODGA)_3(NO_3)_3(HNO_3)]} + \overline{[M(TODGA)_3(NO_3)_x(A^-)_{(3-x)}]}$$

Équation 10

En utilisant la définition du coefficient de distribution, nous obtenons la relation exprimée dans l'équation 11.

$$D = \frac{\sum\overline{[M]}}{[M^{3+}] + [MDTPA^{2-}] + [MHDTPA^-] + [MA^{2+}]} \qquad \textbf{Équation 11}$$

A l'aide des différents équilibres décrits précédemment, il est possible d'exprimer de façon plus détaillée l'expression générale du coefficient de distribution (Equation 12)

$$D = \frac{[TODGA]^3[NO_3]^3(K_1 + K_2[HNO_3] + K_3[A^-]^{3-x})}{1 + \beta[A^-] + [DTPA^{5-}](\beta_{101} + \beta_{111}[H^+])} \qquad \textbf{Équation 12}$$

Dans cette relation les constantes K_1, K_2 et K_3 ne sont pas connues. Les concentrations $[A^-]$ et $[DTPA^{5-}]$ sont fonction de l'acidité mais également des concentrations $[Eu^{3+}]$ et $[Am^{3+}]$ libre à l'équilibre. Or ces valeurs ne sont pas déterminées expérimentalement. Nous ne mesurons que les concentrations des métaux en phase aqueuse ou organique mais sous toutes leurs formes. Il n'est donc pas possible de connaître la valeur de métal libre si les concentrations des différents complexes ne sont pas connues. Ces concentrations reposent sur les valeurs des constantes apparentes de complexation et aussi sur les concentrations des métaux libres à l'équilibre. Nous obtenons un système d'équations difficile à résoudre car les

variables sont interdépendantes et nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de donnés pour les déterminer. Il n'a pas été possible de résoudre numériquement ce système en faisant converger une variable en en ayant fixer une autre au préalable. Il faudrait acquérir plus de points expérimentaux et faire une étude paramétrique pour tenter d'obtenir les différentes constantes β et K. Il serait également intéressant de simplifier le système, en absence de tampon arginine par exemple, afin de voir l'influence de cette dernière.

Cependant, la comparaison entre la technique de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide reste pertinente car nous nous plaçons à des points de fonctionnement différents pour les deux procédés. En jouant sur d'autres paramètres, tels que le rapport des volumes de phase aqueuse et organique par exemple, nous pourrions espérer faire coïncider encore mieux les courbes en fonction du pH. Ces deux procédés restent néanmoins très similaires car tous deux basées sur la spéciation des complexes.

3.2 Etude à une force ionique de 3 mol.L^{-1}

Tout comme dans le cas des études avec le mélange Eu^{3+} / La^{3+}, nous avons effectué des expériences de séparation du mélange Am^{3+} / Eu^{3+} en fonction du pH pour une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}. Les Figure 20 et Figure 21 présentent pour chaque métal la comparaison entre les résultats d'extraction à différentes forces ioniques, de nanofiltration et de spéciation en fonction du pH. Nous notons pour chaque élément un décalage vers les pH croissants identique de 0,5 unité de pH quand la concentration en nitrate de sodium passe de 1 à 3 mol.L^{-1}. Dans le cas de l'américium, à pH = 1 et pour une teneur de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}, nous notons cette fois que la courbe passe par le point à 0 % d'extraction quand le DTPA ne complexe pas. A cette forte teneur en sel de fond, le TODGA maintient l'américium en phase organique et le partage entre les deux phases n'a pas lieu. Nous avons vérifié cette hypothèse en effectuant un contact avec une phase aqueuse contenant seulement du nitrate de sodium à 3 mol.L^{-1} et de l'arginine à 0,2 mol.L^{-1}.

Les allures des courbes sont similaires mise à part le décalage en pH montrant que les phénomènes observés précédemment sont bien dus au comportement du TODGA à faible teneur en nitrate de sodium.

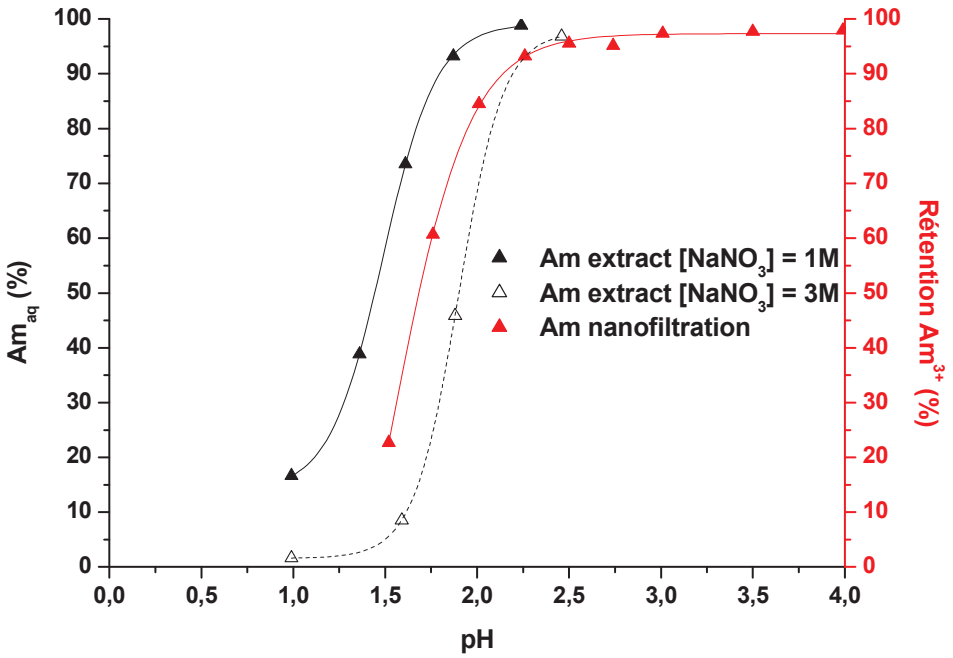


Figure 20. Comparaison entre les expériences de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide à différentes concentrations de $NaNO_3$ en fonction du pH avec le ligand DTPA dans le cas de l'américium.

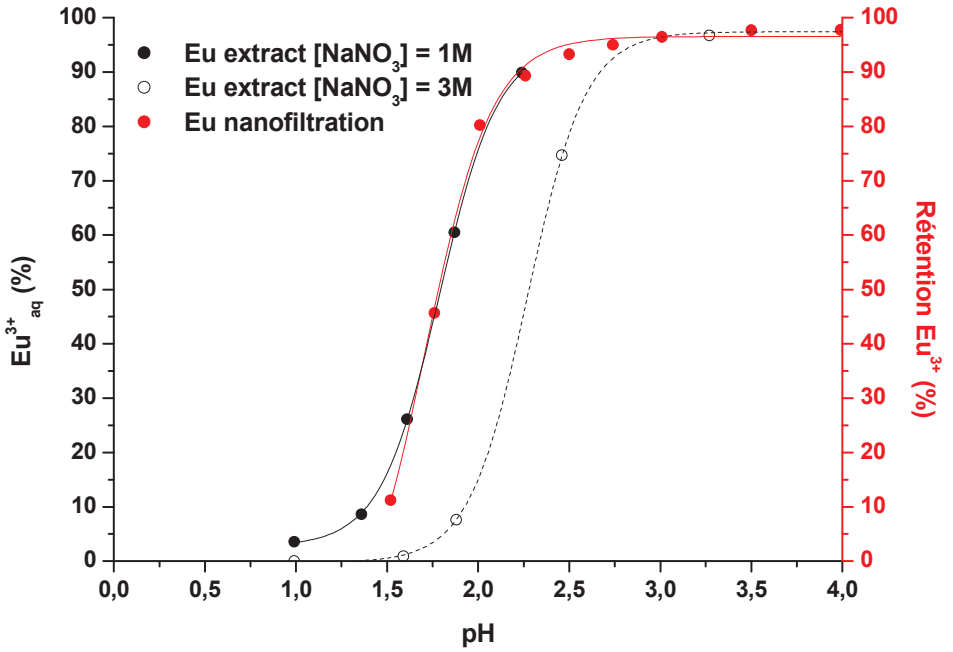


Figure 21. Comparaison entre les expériences de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide à différentes concentrations de $NaNO_3$ en fonction du pH avec le ligand DTPA dans le cas de l'europium.

4. Conclusion

Nous avons mis en évidence au cours de ce chapitre la similitude et les différences entre les techniques de nanofiltration-complexation, avec une membrane organique, et d'extraction liquide-liquide en présence du ligand DTPA. Dans le cas de la séparation américium(III) / lanthanides(III), le décalage observé vers les pH croissants pour une concentration croissante de nitrate de sodium s'explique par la diminution des constantes de complexation quand la force ionique augmente. Pour une teneur en sel de fond de 1 $mol.L^{-1}$, les courbes sont alors superposables dans le cas de l'europium. La courbe obtenue avec le lanthane ne coïncide pas avec celle de la nanofiltration à cause du partage de cet élément entre les deux phases à faible force ionique. En effet l'affinité du TODGA pour le lanthane est beaucoup plus faible et la teneur en nitrate n'est pas suffisante pour que ce dernier soit maintenu en phase organique. Un calcul tenant compte de ce partage permet de faire coïncider les courbes.

Dans le cas de l'américium, qui se partage également mais de façon moins importante, ce dernier calcul n'est pas suffisant pour expliquer la différence. Il faut alors prendre en compte les différents équilibres possibles en phase aqueuse et en phase organique. L'arginine peut participer à l'extraction des métaux en phase organique en tant que contre-ion pour neutraliser la charge. Cependant, sa participation n'a pas été considérée afin de simplifier les calculs déjà complexes. Le coefficient de distribution apparent obtenu est alors une combinaison des différents équilibres. Le manque de points expérimentaux nous empêche de résoudre numériquement le système dans lequel toutes les variables sont interdépendantes. Il serait intéressant d'acquérir de nouvelles données expérimentales ou de simplifier le système. Il serait également intéressant de se placer dans des conditions où certaines des constantes recherchées sont prépondérantes. Tout ceci montre la difficulté de rationalisation des résultats obtenus avec les deux procédés. Néanmoins, les deux techniques restent très similaires car basées sur la spéciation des ligands.

Cependant nous avons noté des différences dans les performances obtenues avec ces deux méthodes de séparation. En effet, de meilleurs facteurs de séparation entre l'europium et le lanthane, ayant servi de modèle de comparaison, sont atteints en extraction liquide-liquide et peuvent être imputés à la sélectivité intrinsèque du TODGA surtout à faible pH. Ce dernier n'est donc pas neutre et la comparaison de ces deux techniques ne peut s'effectuer en négligeant cet effet. Toutefois, nous avons pu mettre en évidence la notion de sélectivité qui est un concept moins utilisé en nanofiltration. En faisant abstraction de l'extractant absent en

nanofiltration, nous pouvons conclure que les phénomènes mis en jeu dans ces deux techniques de séparation sont similaires et surtout liés à la spéciation. Ainsi, à partir des résultats obtenus en extraction liquide-liquide il est possible d'extrapoler les résultats à la nanofiltration dans le cas des ligands de type polyaminocarboxylique. L'efficacité des ces derniers peut être évaluée en extraction liquide-liquide, mettant en jeu des volumes plus faibles et consommant peu de ligands, contrairement à la nanofiltration générant plus d'effluents et difficilement miniaturisable à l'échelle du laboratoire. Cependant, à l'échelle industrielle, la nanofiltration reste une méthode intéressante car aucun diluant ou extractant organique n'est nécessaire. Seuls les ions et le ligand hydrosoluble sont présents simplifiant ainsi la gestion des déchets.

Chapitre 2. Evaluation du ligand PDCA et de ses dérivés pour la séparation An^{3+} / Ln^{3+} ainsi que Am^{3+} / Cm^{3+}

Ce chapitre s'axera dans un premier temps sur l'étude du PDCA en extraction liquide-liquide. Les résultats obtenus pour ce ligand en extraction liquide-liquide et nanofiltration-complexation avec une membrane organique[8] avec un mélange modèle Eu(III) / La(III) seront comparés. Les performances du ligand PDCA seront également étudiées au niveau de la séparation Am^{3+} / Eu^{3+} et Am^{3+} / La^{3+} en extraction liquide-liquide. Des dérivés du PDCA synthétisés seront testés en extraction liquide-liquide. Les expériences concerneront la séparation Am^{3+} / Ln^{3+} ainsi que Am^{3+} / Cm^{3+}.

1. Etude du ligand PDCA en extraction liquide-liquide et comparaison avec les résultats de nanofiltration complexation

1.1 Résultats obtenus pour le ligand PDCA avec une membrane organique de nanofiltration

Le ligand PDCA présente des propriétés de séparation Am^{3+} / Ln^{3+} intéressantes[8, 22] illustrées par les Figure 22 et Figure 23. Le PDCA peut former divers complexes mixtes 1:1 ; 1:2 et 1:3 de type $[M(PDCA)]^+$; $[M(PDCA)_2]^-$ et $[M(PDCA)_3]^{3-}$ avec les lanthanides et les actinides[30, 42] suivant le pH. Les courbes de rétention des éléments obtenues en nanofiltration-complexation avec une membrane organique de type DESAL GH avec un rapport [PDCA] / $\Sigma[M^{3+}]$ = 3 suivent la spéciation du complexe 1:3 en fonction du pH[8] (Figure 22). Ce complexe de masse et de charge adéquate est retenu par la membrane. Le facteur de séparation Am^{3+} / Ln^{3+} atteint un maximum au voisinage de pH = 3 quels que soient les lanthanides étudiés (Figure 23). Le meilleur facteur de séparation est obtenu pour le couple Am^{3+} / La^{3+} (FS = 20,5) alors que le plus faible correspond au couple Am^{3+} / Gd^{3+} (FS = 2,4). Ces résultats coïncident avec les valeurs des constantes de complexation des espèces 1:3 (Tableau 2). La valeur de la constante de stabilité du complexe 1:3 n'est pas donnée pour l'américium mais au vu des valeurs des constantes des complexes 1:1 et 1:2, il est logique de penser que la tendance se vérifie pour le complexe 1:3. A. Sorin a cependant estimé cette valeur dans sa thèse.[8] La valeur de $Log\beta(Am(PDCA)_3)$ calculé serait de 22,09. Ceci coïncide bien avec l'allure générale des valeurs des autres complexes.

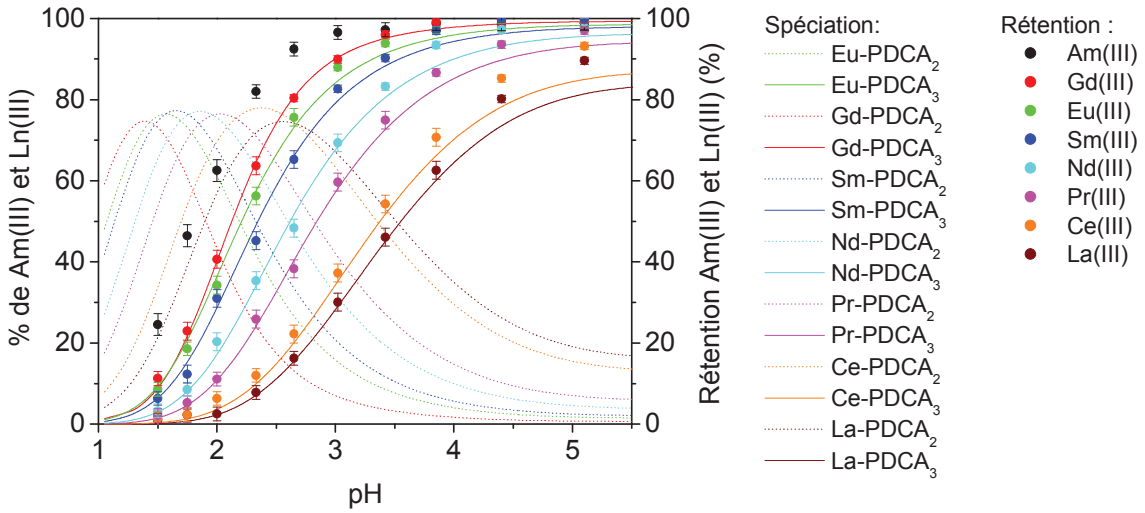


Figure 22. Variations des taux de rétention de l'Am(III) et des lanthanides(III) en fonction du pH comparées aux spéciations des complexes Ln(III)-$PDCA_n$ (membrane spiralée Desal GH ; U = 6,5 $L.min^{-1}$; T = 20°C ; $J_v = 0,77\ \mu m.s^{-1}$; ΔP = 1,0 bar ; [Ln(III)] = 2,31 $mmol.L^{-1}$; [Am(III)] = $6,64.10^{-4}$ $mmol.L^{-1}$; traceur radioactif [Eu(III)] = $1,15.10^{-5}$ $mmol.L^{-1}$; [Ln(III)]/[Am(III)] = 3500 ; [PDCA]/3([Ln(III)]+[Am(III)]) = 1) (d'après[8]).

$LogK_{a1}$	$LogK_{a2}$		
2,16	4,76		
M^{3+}	$Log\beta_{M\text{-}PDCA}$	$Log\beta_{M\text{-}(PDCA)2}$	$Log\beta_{M\text{-}(PDCA)3}$
La	7,94	13,71	17,95
Ce	8,29	14,33	18,67
Pr	8,58	15	19,8
Nd	8,73	15,4	20,41
Sm	8,81	15,77	21,06
Eu	8,79	15,86	21,32
Gd	8,69	15,95	21,66
Am	9,33	16,51	22,09[a]

Tableau 2 Constantes de protonation [43] et de stabilité du PDCA avec les lanthanides et l'américium déterminées par potentiométrie dans [KCl] = 0,1 $mol.L^{-1}$.[30, 42]

[a] estimé par A. Sorin[8]

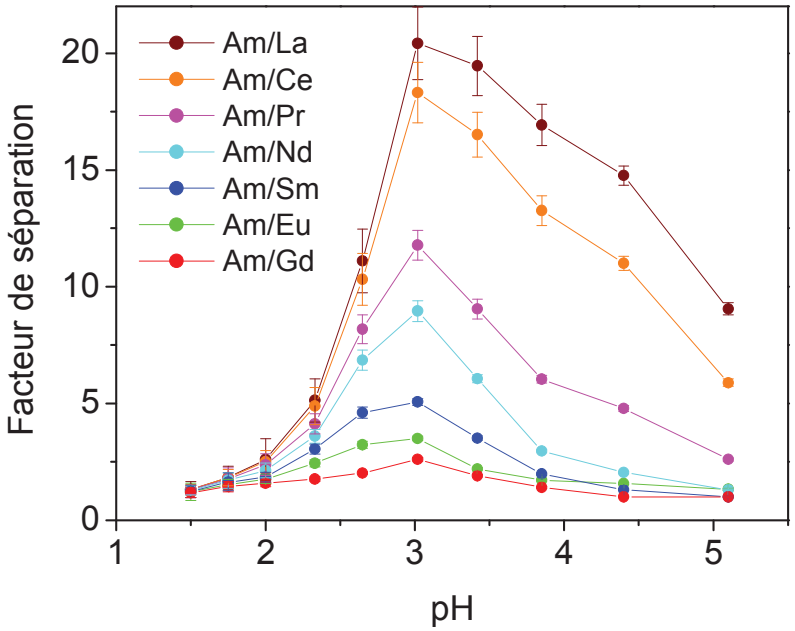


Figure 23. Variations des facteurs de séparations de l'Am(III) et des lanthanides(III) en fonction du pH comparées aux spéciations des complexes Ln(III)-$PDCA_n$ (membrane spiralée Desal GH ; U = 6,5 $L.min^{-1}$; T = 20°C ; J_v = 0,77 $\mu m.s^{-1}$; ΔP = 1,0 bar ; [Ln(III)] = 2,31 $mmol.L^{-1}$; [Am(III)] = $6,64.10^{-4}$ $mmol.L^{-1}$; traceur radioactif [Eu(III)] = $1,15.10^{-5}$ $mmol.L^{-1}$; [Ln(III)]/[Am(III)] = 3500 ; [PDCA]/3([Ln(III)]+[Am(III)]) = 1). (d'après[8])

1.2 Séparation d'un mélange équimolaire Eu^{3+} / La^{3+} par extraction liquide-liquide à l'aide du ligand PDCA

Le système choisi est identique à celui du chapitre 1 à la différence que le PDCA remplace le DTPA. La charge est un mélange équimolaire europium(III) / lanthane(III) à $1,31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ en présence de nitrate de sodium à 3 $mol.L^{-1}$. La phase organique est constituée de l'extractant TODGA à 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH. Les lanthanides sont extraits en phase organique. Les phases aqueuses de désextraction, ajustées au pH désiré, contiennent :

-le PDCA dont la concentration est trois fois plus élevée que celle des lanthanides en phase organique.

-du nitrate de sodium à 3 $mol.L^{-1}$ comme sel relargant.

-de l'arginine à 0,2 $mol.L^{-1}$ utilisé comme tampon pH.

Les résultats sont présentés dans la Figure 24. Le complexe 1:3 atteint un palier voisin de 80 % dans le cas de la spéciation du lanthane qui s'explique par la formation du complexe 1:2 dont la concentration se stabilise à 20 % pour des pH supérieurs à 4.

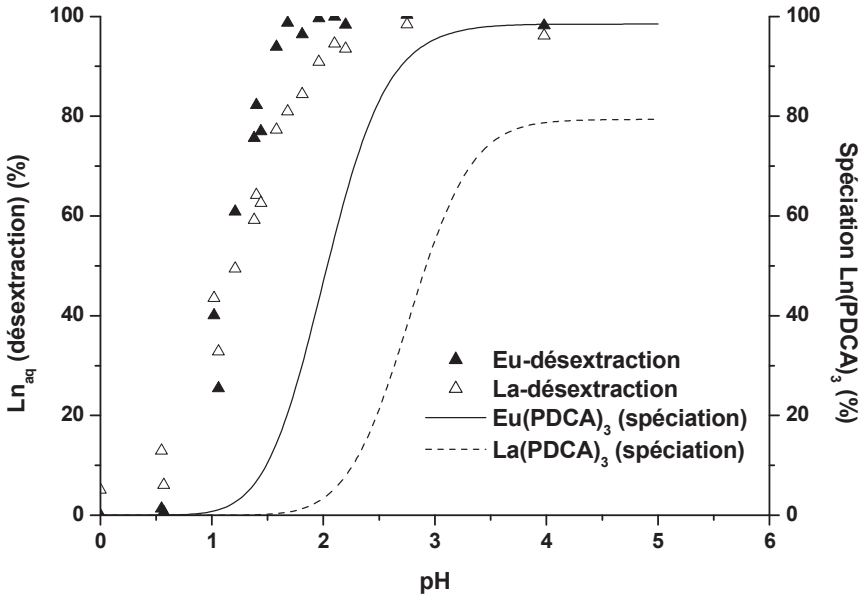


Figure 24. Comparaison des résultats de désextraction liquide-liquide et de spéciation du complexe 1 : 3 pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 en fonction du pH. Spéciation : logiciel « Species » avec $[Eu^{3+}]$ = $[La^{3+}]$ = $6{,}55.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; [PDCA] = 3*$\Sigma[Ln^{3+}]$ = $3{,}93.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Extraction : Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; $[Eu^{3+}]$ = $[La^{3+}]$ = $6{,}55.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = $3{,}93.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; [arginine] = 0,2 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1}.

A l'inverse des résultats observés en nanofiltration-complexation, la désextraction ne suit pas la spéciation du complexe 1:3. Avec le ligand PDCA il n'est donc pas possible de corréler les techniques de nanofiltration-complexation et d'extraction liquide-liquide. La Figure 25 montre la variation de la quantité de métal complexé, tenant compte de toutes les espèces, en fonction du pH pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3. Les allures des courbes de désextraction et de spéciation sont cette fois corrélables excepté l'écart dû à la force ionique élevée. Seul l'europium est représenté pour plus de clarté mais le cas du lanthane est similaire. Ces résultats indiquent que les espèces 1:1 et 1:2 existent en solution, mais leur effet n'est visible qu'en extraction liquide-liquide. Ce n'est pas le cas en nanofiltration-complexation car la masse molaire et la charge de ces espèces ne sont pas adéquates pour être retenues par la membrane.

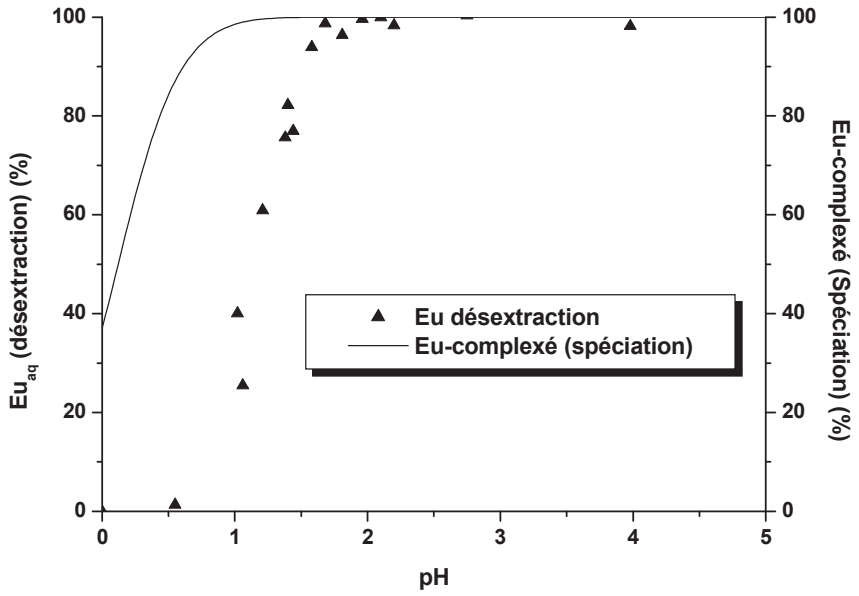


Figure 25. Comparaison des résultats de désextraction liquide-liquide et de spéciation de l'europium complexé par toutes les espèces pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 en fonction du pH. Spéciation : logiciel « Species » avec $[Eu^{3+}]$ = $[La^{3+}]$ = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; [PDCA] = 3,93.10^{-3} mol.L^{-1}. Extraction : Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; $[Eu^{3+}]$ = $[La^{3+}]$ = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = 3,93.10^{-3} mol.L^{-1} ; [arginine] = 0,2 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1}.

La spéciation indique qu'avec un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 1, l'augmentation du pH conduit à la formation des complexes 1:1 et 1:2. Peu de complexe 1:3 est formé (Figure 26). Nous avons également réalisé des essais avec ce rapport pour vérifier ce comportement (Figure 27). La courbe de spéciation du lanthane n'est pas représentée mais suit la même évolution que celle de l'europium. Il est à noter que l'europium atteint un palier de 80 % dans le cas de la spéciation alors qu'il semble se stabiliser à 75 % dans le cas de la désextraction. Nous pouvons conclure que tous les complexes participent à la désextraction dont l'évolution suit la formation de ces derniers. Nous voyons que la désextraction des lanthanides est pratiquement totale pour des pH supérieurs à 2. Afin d'espérer une bonne séparation des actinides et des lanthanides, il faut se placer dans des conditions opératoires pour lesquelles les lanthanides sont peu désextraits ; soit un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 1 et à des pH voisins de 1.

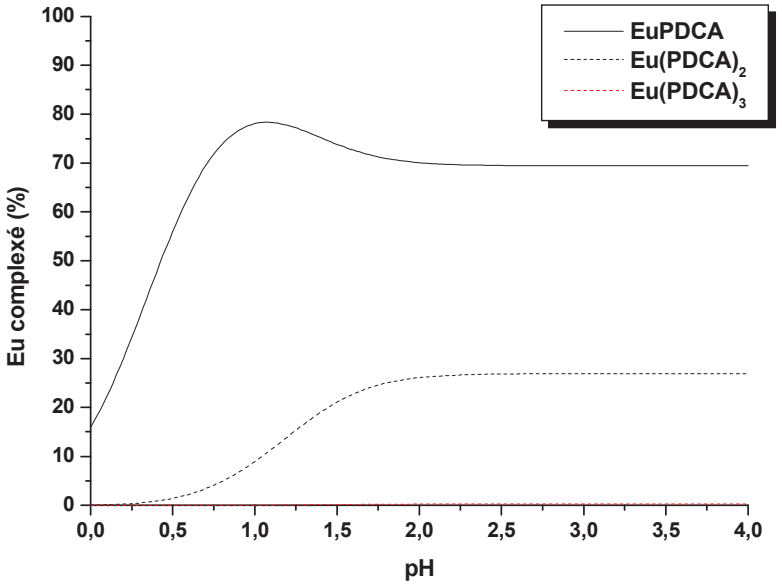


Figure 26. Représentation des concentrations des différents complexes $Eu(PDCA)_n$ (n = 1, 2 ou 3) dans le cas d'un rapport [PDCA] = $[Eu^{3+}]$ + $[La^{3+}]$. Calculé avec le logiciel « Species », [PDCA] = $1{,}31.10^{-3}$ mol.L^{-1}, $[Eu^{3+}]$ = $[La^{3+}]$ = $6{,}55.10^{-4}$ mol.L^{-1}.

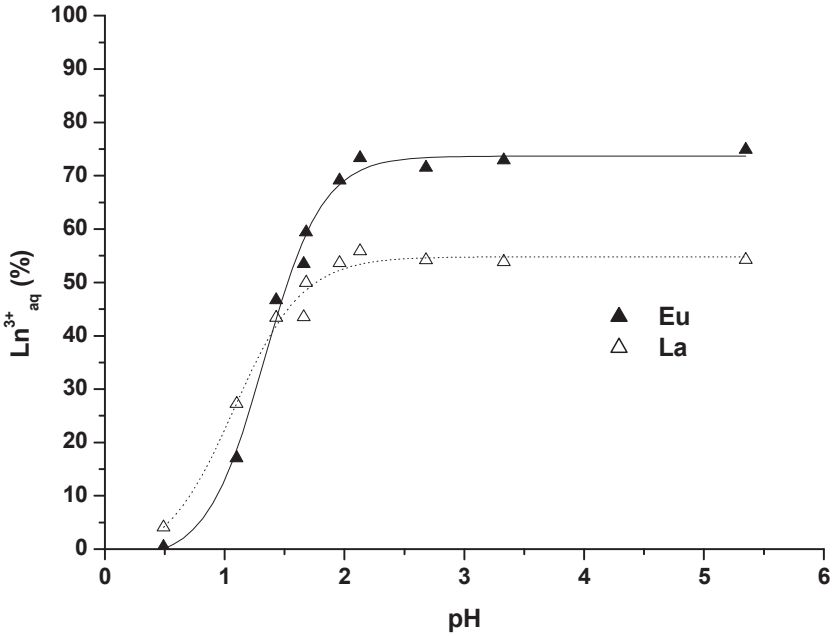


Figure 27. Résultats de désextraction liquide-liquide et de spéciation du complexe 1 : 3 pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 1 en fonction du pH. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; $[Eu^{3+}]$ = $[La^{3+}]$ = $6{,}55.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = $1{,}31.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; [arginine] = 0,2 mol.L^{-1} ; $[NaNO_3]$ = 3 mol.L^{-1}.

Comme avec le DTPA (chapitre 1), nous avons réalisé des expériences à différentes forces ioniques : [$NaNO_3$] = 1 ou 3 mol.L^{-1}. En effet, une trop forte concentration en sel de fond limite la solubilité ou favorise la précipitation des composés organiques hydrosolubles, ce qui peut être le cas des composés de la famille du PDCA. Une teneur en nitrate de sodium plus faible permettrait de minimiser les risques liés à la solubilité.

Cependant, d'après le chapitre 1, le problème du lanthane reste entier. En effet, pour une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} dans la phase aqueuse de désextraction, cet élément se partage de façon non négligeable entre les deux phases. Le coefficient de distribution est de 0,7 sans ligand. Afin d'estimer le facteur de séparation Am^{3+} / La^{3+} il nous faut travailler également à une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}. Ceci sera fait dans un premier temps avec le PDCA qui n'a pas montré de problème de solubilité ou de précipitation à cette force ionique.

1.3 Choix des conditions de séparation Am^{3+} / Ln^{3+} avec le PDCA

Les lanthanides sont simulés par l'europium qui possède un traceur radioactif, ^{152}Eu, analysable par spectrométrie gamma tout comme le ^{241}Am, introduit à l'état de traces. La concentration en europium non radioactif est de $1{,}3.10^{-3}$ mol.L^{-1} de façon à avoir une concentration équivalente à celle utilisée dans les études précédentes. La concentration en PDCA sera égale à la somme des concentrations des ions, à savoir $1{,}31.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Nous voulons travailler à des pH proches de 1. Une étude de spectrométrie de masse par électrospray a montré que seul le complexe 1:1 se forme avec l'europium (Figure 28).

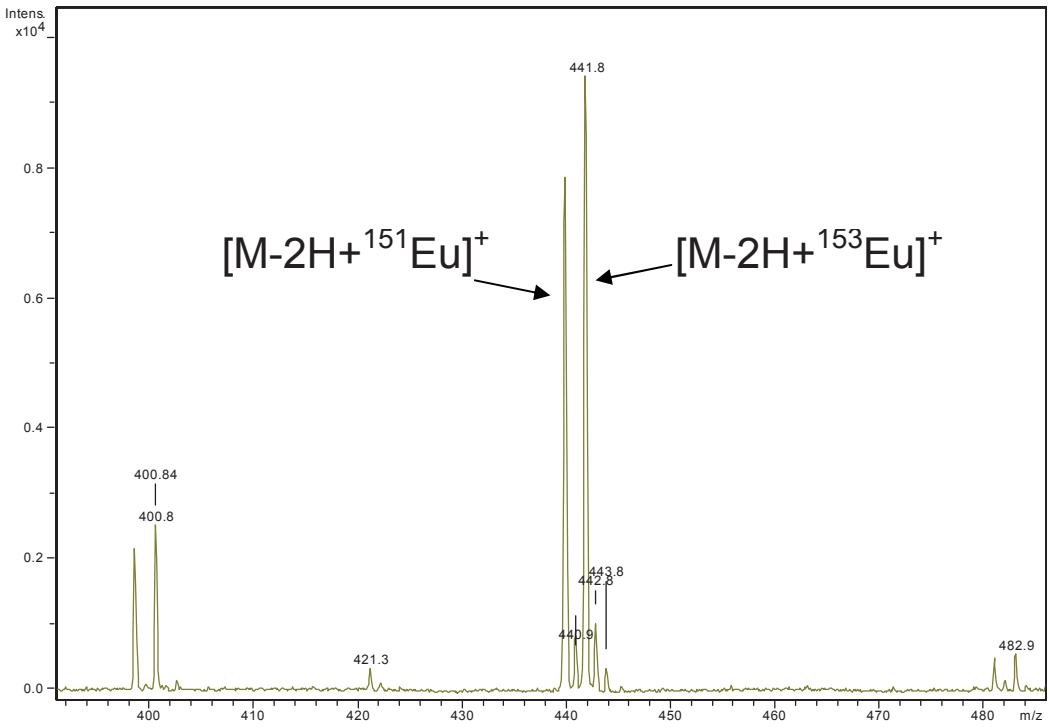


Figure 28. Spectrométrie de masse par électrospray en ionisation positive pour un rapport équimolaire [PDCA] = $[Eu^{3+}] = 10^{-4}$ mol.L^{-1} à pH = 1,7.

Les expériences qui suivent ne seront plus effectuées en fonction du pH mais en fonction de la concentration en protons afin d'être plus précis. Il n'y aura plus de tampon arginine pour deux raisons majeures :

- A ces acidités, la libération de proton due à la complexation est négligeable vis-à-vis de la quantité totale de protons.

- Les protons des acides carboxyliques du tampon sont gênants lors du dosage des protons libres de la solution.

Le temps de désextraction est de 15 minutes dans toutes les expériences.

1.4 Etude avec une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1}

1.4.1 Influence de l'acidité

La concentration de PDCA a été maintenue constante et égale à $1{,}31.10^{-3}$ mol.L^{-1}. La Figure 29 montre la variation des coefficients de distribution de l'américium et de l'europium en fonction de la quantité de protons à l'équilibre. Les coefficients de distribution diminuent quand l'acidité diminue. Ce résultat semble logique car moins il y a de protons et plus la fonction acide carboxylique peut complexer le métal. Il est à noter que le ligand est sélectif de

l'américium vis-à-vis de l'europium. Le facteur de séparation $FS_{Eu/Am}$ est assez élevé et constant avec une valeur moyenne d'environ 9,5 sur toute la gamme d'acidité testée. Cette valeur peut s'expliquer par le rapport des constantes de complexation des espèces 1 : 1 pour l'europium et l'américium qui est égal à 3,5 (Equation 13) et par le facteur de séparation intrinsèque du TODGA proche de 4,5 (chapitre 1). Les deux effets se cumulent et il est possible de parler d'effet synergique car la somme des effets combinés est supérieure à celles des effets pris séparément.

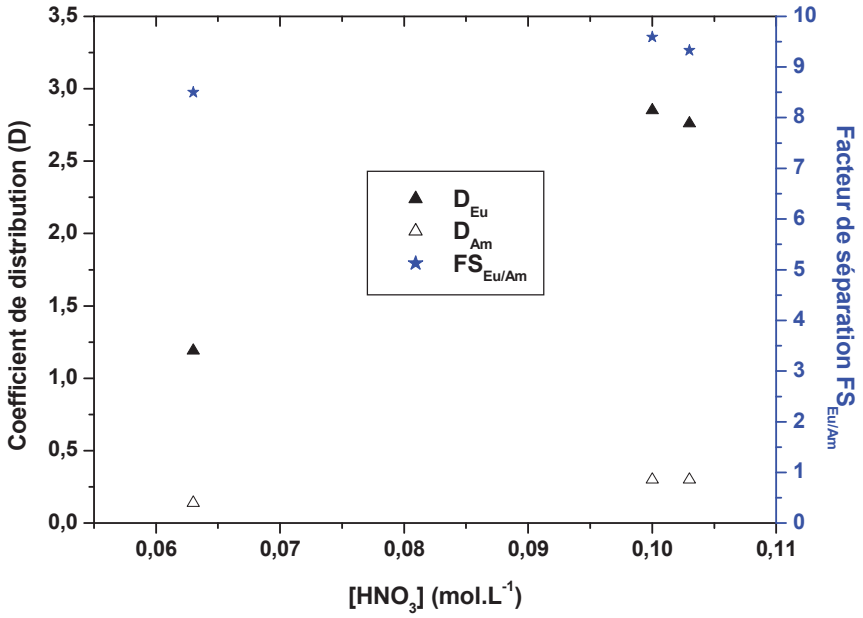


Figure 29. Variation des coefficients de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que du facteur de séparation en fonction de l'acidité pour un rapport [PDCA] / ($[Eu^{3+}]$ + $[Am^{3+}]$) = 1. Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1{,}3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu^{3+}] = 1{,}1.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am^{3+}] = 4{,}5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$; Phase aqueuse [PDCA] = $1{,}31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 1 $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable.

$$K = \frac{\beta_{AmPDCA}}{\beta_{EuPDCA}} = \frac{10^{9,33}}{10^{8.79}} = 3,5 \qquad \textbf{Équation 13}$$

Un mécanisme est proposé dans la Figure 30 . Nous faisons apparaître le coefficient de distribution que nous pouvons relier à la constante d'extraction K et aux concentrations des autres espèces. Nous pouvons exprimer le logarithme du coefficient de distribution comme une fonction affine du logarithme de la concentration en acide nitrique, dont la pente correspond au nombre de protons échangés, en supposant que les autres termes sont constants.

$$\overline{M(TODGA)_3(NO_3)_3} + H_nL \rightleftharpoons [ML]^{3-n} + 3\,\overline{TODGA} + 3\,NO_3^- + n\,H^+$$

$$K = \frac{[(ML)^{3-n})][\overline{\mathrm{TODGA}}]^3[NO_3^-]^3[H^+]^n}{[\overline{M(TODGA)_3(NO_3)_3}][H_nL]}$$

$$K = \frac{[\overline{TODGA}]^3[NO_3^-]^3[H^+]^n}{D \cdot [H_nL]}$$

$$LogD = n.Log([H^+]) + 3.Log([\overline{TODGA}]) + 3.Log([NO_3]) - LogK - Log([H_nL])$$

Figure 30. Equilibre proposé pour la complexation des métaux par un ligand acide hydrosoluble en présence de nitrate de sodium M = Eu ou Am , H_nL = ligand hydrosoluble possédant n protons.

La Figure 31 illustre la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration en protons. Pour l'américium et l'europium, les pentes sont voisines de 2, signifiant que 2 protons sont échangés avec le ligand lorsque celui-ci complexe le métal. Nous confirmons ainsi l'hypothèse d'un complexe 1:1, déjà mis en évidence par spectrométrie de masse par électrospray. Comme la pente des droites est similaire, les coefficients de distribution varient de manière identique avec l'acidité et donc le facteur de séparation reste constant.

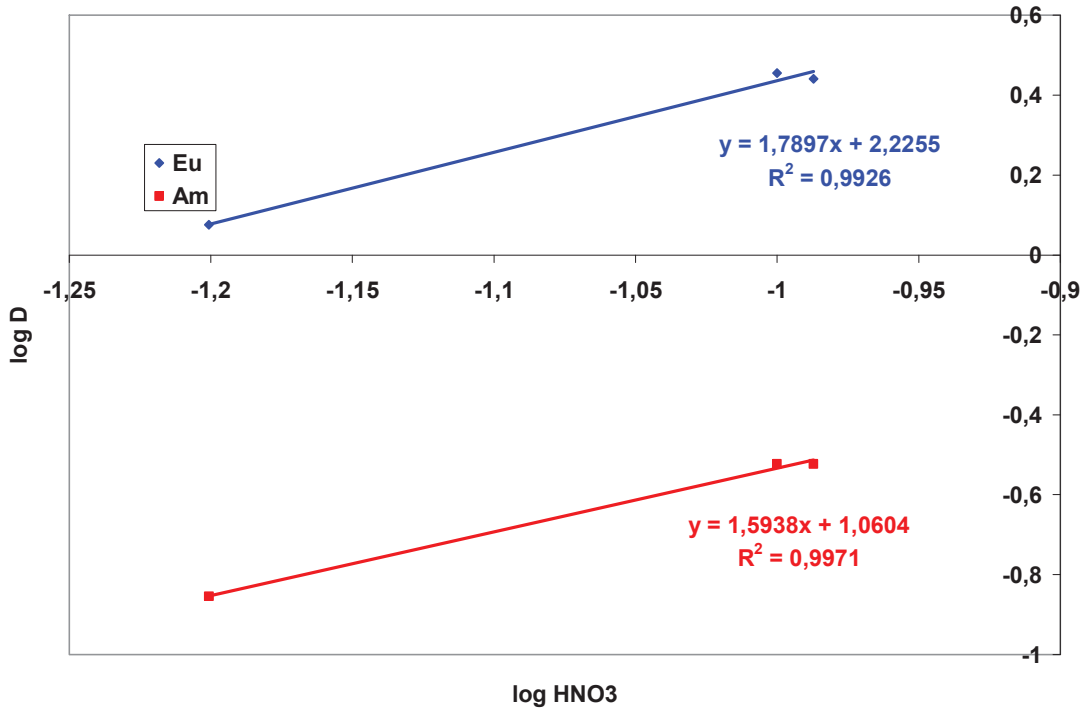


Figure 31. Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique pour une teneur en nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} et un rapport [PDCA] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}]) = 1. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable.

Ces performances permettent de bien séparer les deux éléments. En effet d'après la loi de KREMSER,[1] pour une opération continue à contre-courant réalisant n étages théoriques, le rapport X_i/X_f en fonction du facteur d'extraction E est donné par la relation :

$$\frac{X_i}{X_f} = \frac{E^{n+1} - 1}{E - 1} \qquad \textbf{Équation 14}$$

Avec X_i la concentration initiale de l'élément en phase aqueuse et X_f sa concentration finale. Le facteur d'extraction E est lié au coefficient de distribution par la formule :

$$E = D \times \frac{V_o}{V_a} \qquad \textbf{Équation 15}$$

où V_o est le volume de la phase organique et V_a celui de la phase aqueuse.

Afin de séparer de façon efficace les espèces, les facteurs d'extraction sont choisis supérieurs à 1 pour les éléments à maintenir en phase organique et inférieurs à 1 pour les

éléments à laisser en phase aqueuse. Dans notre cas les volumes des deux phases sont identiques donc le rapport X_i/X_f peut être relié directement au coefficient de distribution. L'europium qui a un coefficient de distribution de l'ordre de 3 sera maintenu en phase organique alors que l'américium dont le coefficient de distribution vaut 0,3 restera en phase aqueuse. Sans avoir à jouer sur le rapport des débits, il est possible de séparer sélectivement l'américium de l'europium avec le PDCA pour une concentration en acide nitrique et en nitrate de sodium de 0,1 $mol.L^{-1}$ et 1 $mol.L^{-1}$ respectivement. Le ligand PDCA est donc un ligand efficace pour la séparation américium(III) / europium(III).

1.4.2 Effet de la concentration de ligand

Nous avons retenu l'acidité de 0,1 $mol.L^{-1}$ comme valeur de travail car les coefficients de distribution sont bien distincts. Nous avons fait varier la concentration en PDCA tout en conservant la même quantité de métal. La Figure 32 représente le coefficient de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que le facteur de séparation en fonction de la concentration de PDCA pour une acidité de 0,1 $mol.L^{-1}$. Les coefficients de distribution des deux ions augmentent quand la concentration en ligand diminue. Le facteur de séparation semble constant pour des rapports [PDCA] / ($[Eu^{3+}]$ + $[Am^{3+}]$) compris entre 0,5 et 3. Quand ce rapport devient trop faible, le facteur de séparation diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur intrinsèque du TODGA. L'excès d'europium influence cette séparation bien qu'il soit peu complexé par le ligand. La légère quantité d'europium complexé par le PDCA, même si elle est faible, suffit à réduire la quantité de ligand libre surtout pour les faibles concentrations.

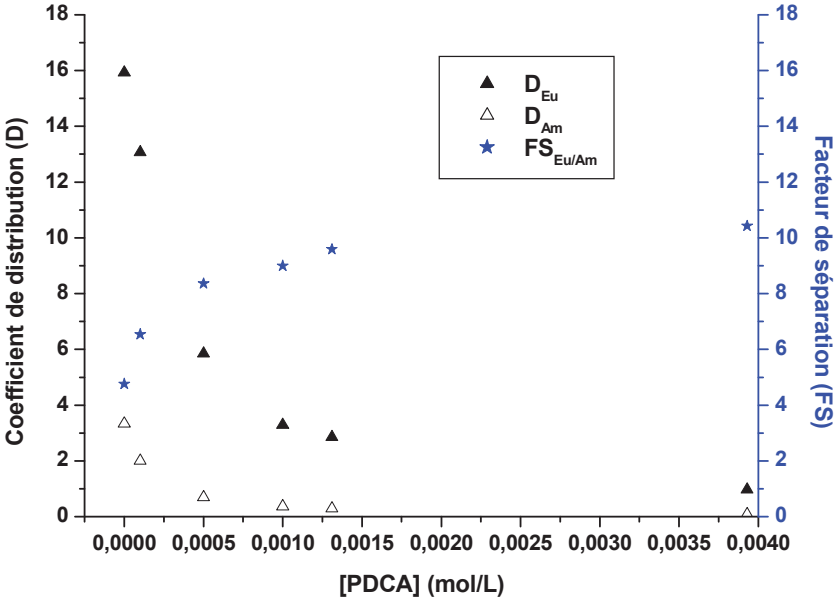


Figure 32 Variation des coefficients de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que du facteur de séparation en fonction de la concentration en PDCA pour une concentration d'acide nitrique de 0,1 mol.L^{-1}. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1}, [PDCA] variable.

Il en résulte qu'un rapport équimolaire de ligand et de métal est plus indiqué. Il nous faut à présent évaluer le facteur de séparation Am^{3+} / La^{3+} théorique par comparaison avec des expériences analogues d'extraction liquide-liquide avec un mélange Eu^{3+} / La^{3+}. Pour cela il faut opérer avec une concentration de nitrate de sodium égale à 3 mol.L^{-1} afin de maintenir le lanthane en phase organique.

1.5 Etude avec une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}

1.5.1 Effet de l'acidité pour une concentration de PDCA fixée

Les résultats indiqués dans la Figure 33 montrent que les coefficients de distribution des éléments suivent la même tendance que dans le cas du nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1}. En effet, plus l'acidité diminue et plus les coefficients de distribution diminuent car les éléments sont davantage complexés par les fonctions acides carboxyliques. Il faut cependant noter que les valeurs d'acidité sont plus faibles que dans le cas où la force ionique est de 1 mol.L^{-1}. Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, la force ionique influe sur le pH de

séparation. Le décalage positif en pH observé précédemment se traduit ici par une diminution de la concentration en acide nitrique. Les résultats sont donc cohérents avec ce qui a été montré précédemment.

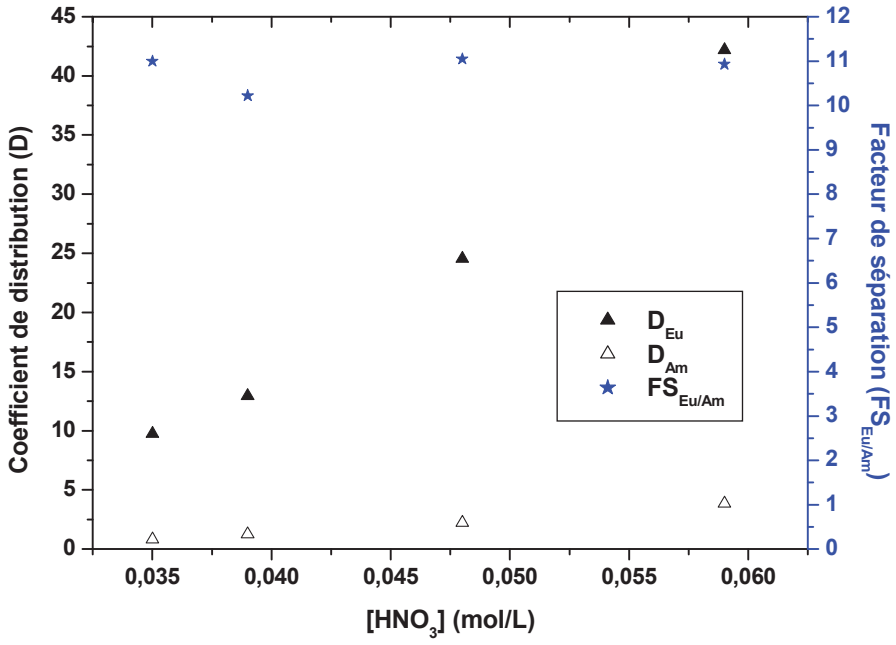


Figure 33 Variation des coefficients de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que du facteur de séparation en fonction de l'acidité pour un rapport [PDCA] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}]) = 1. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable.

Nous notons également que les facteurs de séparation sont constants avec une valeur moyenne de 11, légèrement supérieure à celle obtenue à une force ionique de 1 mol.L^{-1}. En traçant le logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique, nous observons une pente identique pour les deux métaux qui explique la constance de la séparation (Figure 34). Cependant, dans ce cas précis, la quantité de protons échangés vaut 3, signifiant que 1,5 molécules de PDCA réagit avec 1 cation. Il est alors possible que le complexe $M(PDCA)_2$ se forme étant donné que l'acidité diminue. Cependant nous ne pouvons pas donner de valeurs quantitatives des proportions des complexes car nous ne disposons pas des constantes de complexation pour une force ionique de 3 mol.L^{-1}. Nous ne pouvons donc pas calculer la spéciation exacte. Il n'est pas non plus possible d'utiliser la spectrométrie de masse par électrospray à de telles forces ioniques. En effet cette technique est sensible à la concentration des ions. Avec une telle teneur en nitrate de sodium, les ions

sodium et nitrate sont ultra majoritaires par rapport au complexe PDCA-Ln. L'intensité relative du complexe serait alors extrêmement faible par rapport à celle du sodium ou du nitrate selon le mode d'ionisation. De plus, en électrospray la concentration en sel de fond doit être très faible de manière à éviter d'obstruer l'aiguille dont le diamètre est très étroit afin de former le spray. Ce complexe n'a donc pas pu être observé avec cette technique.

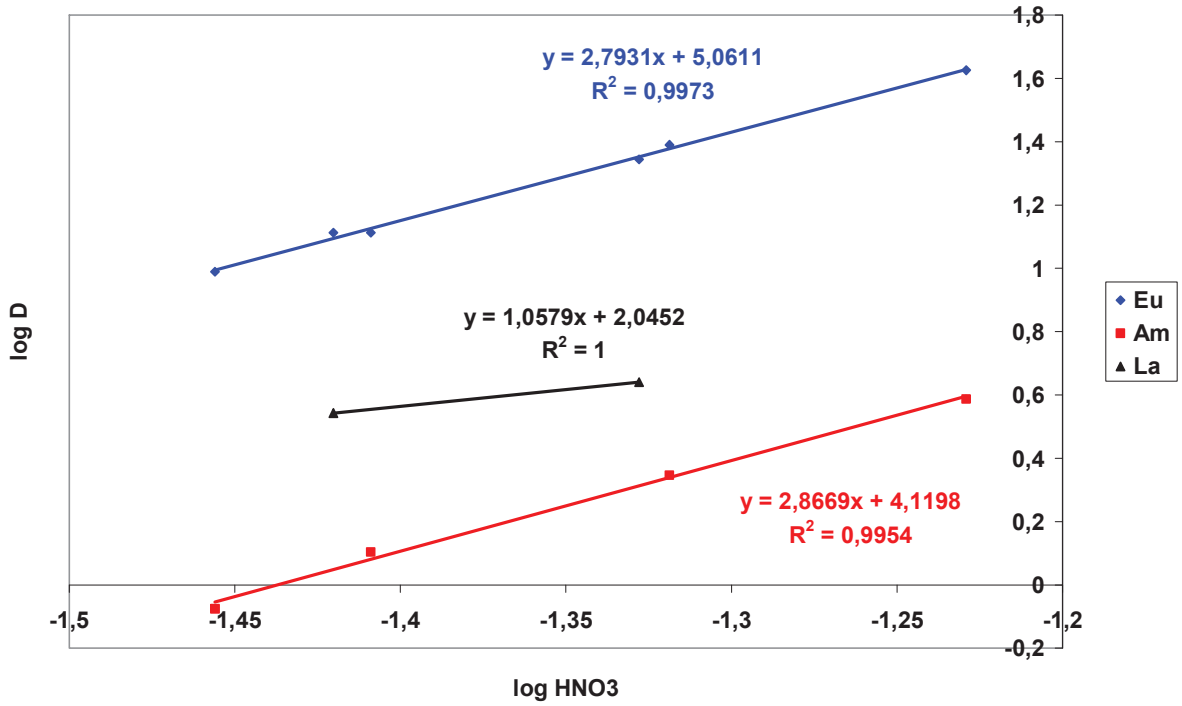


Figure 34. Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique pour une teneur en nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$ et un rapport [PDCA] / $\Sigma[M^{3+}]$ = 1. Milieu non radioactif : Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6,55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; Phase aqueuse [PDCA] = $1,31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 3 $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable ; Milieu radioactif : Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu^{3+}] = 1,1.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am^{3+}] = 4,5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$; Phase aqueuse [PDCA] = $1,31.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 3 $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable.

Enfin, nous notons que les coefficients de distribution sont plus élevés que dans le cas d'une concentration de nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$. En effet d'après l'équation bilan et le mécanisme d'extraction par le TODGA (cf chapitre 1), la loi d'action de masse indique que le coefficient de distribution est proportionnel au cube de la concentration de nitrate de sodium. Une augmentation d'un facteur 3 de la teneur en nitrate de sodium engendre une augmentation du coefficient de distribution d'un facteur 27. La proportionnalité n'est pas respectée car la séparation n'a pas lieu au même pH et le mécanisme d'extraction par le ligand

entre en compétition. D'une manière générale l'europium, élément le moins complexé par le ligand, est davantage maintenu en phase organique.

1.5.2 Détermination du facteur de séparation théorique entre l'américium et le lanthane

Comme le lanthane ne possède pas de traceur commercial disponible, nous ne pouvons pas le doser en spectrométrie gamma avec l'américium. Nous avons décidé de réaliser une expérience similaire à celle faite sur le mélange Eu^{3+} / Am^{3+}, montrée précédemment, avec un mélange Eu^{3+} / La^{3+}. Dans ces conditions la concentration du mélange équimolaire europium - lanthane est égale à celle de l'europium total lors de l'expérience avec le mélange américium - europium. Les solutions de désextraction sont les mêmes qu'utilisées précédemment. La présence d'europium dans les deux séries d'expériences permet de comparer les résultats qui sont résumés dans la Figure 35. Nous retrouvons des valeurs de coefficient de distribution similaires pour l'europium dans les deux cas. Ils sont identiques pour une acidité de 0,039 $mol.L^{-1}$ et valent tous les deux environ 12,5. Dans le cas où l'acidité est de 0,047 $mol.L^{-1}$, les coefficients de distribution sont supérieurs à 20, ce qui correspond à une extraction supérieure à 95%. Les légères différences obtenues proviennent du fait que les mesures sont réalisées avec deux appareils différents (ICP et spectromètre gamma) qui n'ont pas la même sensibilité. L'erreur se situe au niveau de la concentration de l'europium en phase aqueuse, qui est très faible et proche des limites de sensibilité de l'ICP. Les écarts obtenus pour le dosage de la quantité d'acide à l'équilibre viennent également du fait que les appareils de titration utilisés sont différents. Cependant ces variations sont très faibles et nous pouvons donc conclure que les deux séries d'expériences sont comparables.

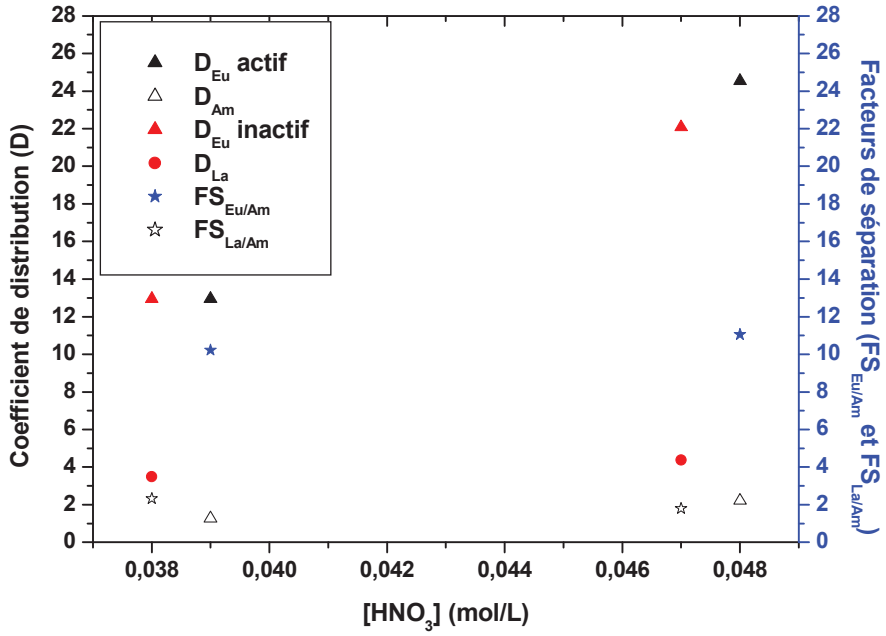


Figure 35. Estimation du facteur de séparation américium / lanthane avec le ligand PDCA par comparaison entre les expériences réalisées en milieu radioactif ou non à différentes acidités pour une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}. Milieu non radioactif **:** Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable ; Milieu radioactif **:** Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [PDCA] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable.

Ainsi, il est possible de d'estimer le facteur de séparation entre l'américium et le lanthane. Celui-ci demeure constant dans la plage d'acidité considérée et sa valeur moyenne est de 2. Nous notons donc que cette séparation est limitante avec le PDCA contrairement au DTPA où l'europium est l'élément le moins bien séparé de l'américium (chapitre 1). Il faut donc envisager une compétition entre le PDCA et le TODGA qui se déplace dans un sens ou dans un autre suivant la nature du cation. L'affinité du TODGA pour un ion donné varie comme les valeurs de coefficient de distribution : $Eu^{3+} > Am^{3+} > La^{3+}$. Le TODGA extrait d'autant mieux les lanthanides que leur numéro atomique augmente [39]. Nous avons montré que l'américium est mieux maintenu en phase organique que le lanthane lors d'un contact avec nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1}. Ceci suggère que l'affinité du TODGA pour l'américium est plus grande que celle du lanthane mais reste néanmoins plus faible que celle de l'europium. Le PDCA présente un ordre d'affinité différent : la séquence $Am^{3+} > Eu^{3+} > La^{3+}$ suit les constantes de complexation $Log\beta_{M\text{-}PDCA}$ listées dans le Tableau 2. Cependant les

facteurs de séparation obtenus indiquent que l'europium se trouve plus maintenu en phase organique que le lanthane à une acidité donnée. Ceci signifie que le TODGA forme un complexe plus fort avec l'europium que le PDCA avec cet élément en phase aqueuse, dans cette gamme d'acidité. En d'autres termes la constante apparente de formation de l'europium avec le TODGA serait plus grande que celle avec le PDCA à cette acidité. Pour le lanthane ce serait l'inverse : La constante apparente du complexe avec le TODGA serait inférieure à celle du PDCA avec ce cation (Schéma 6). En effet d'après la Figure 34, seul un proton est échangé lors de la réaction de complexation entre le PDCA et le lanthane. La déprotonation du PDCA n'est pas favorisée face à la faiblesse de la constante de complexation ce qui ne déplace pas assez l'équilibre vers la formation du dicarboxylate.

L'américium présente une affinité intermédiaire avec le TODGA et montre la meilleure affinité avec le PDCA. Les deux effets vont dans le même sens et expliquent la forte sélectivité du ligand pour ce métal.

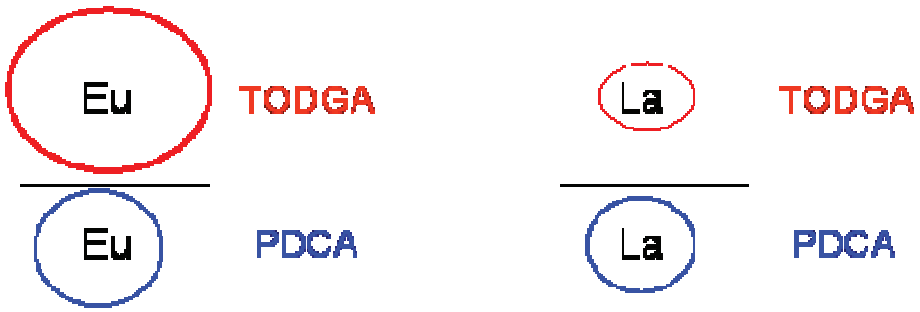
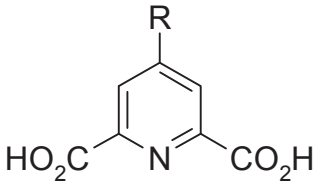


Schéma 6. Représentation schématique de la sélectivité observée dans le cas de l'europium et du lanthane avec le ligand PDCA. Les cercles schématisent les valeurs relatives des constantes apparentes de formation des complexes avec TODGA ou PDCA.

2. Synthèse des dérivés du ligand PDCA

La sélectivité de complexation entre les actinides(III) et les lanthanides(III) peut s'expliquer par la nature des orbitales moléculaires mises en jeu. Dans le cas des actinides(III), les orbitales interagissant avec les ligands sont les orbitales 5f tandis que dans le cas des lanthanides(III) ce sont les orbitales 4f. Les orbitales 5f sont plus volumineuses et plus diffuses et c'est la raison pour laquelle les bases plus molles permettent d'obtenir une séparation. Nous avons donc décidé de modifier la densité électronique de l'azote du noyau pyridine du PDCA en synthétisant de nouveaux dérivés. Des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons ont été introduits en para de l'azote. Différentes méthodes de synthèse ont été employées : une stratégie par voie radicalaire, une méthode d'oxydation des méthyles de la pyridine, une chloration et une O-méthylation à partir d'un dérivé commun. La liste des molécules synthétisées est donnée sur la Figure 36.



R = CH_2OH, C_2H_5, $C(O)C_2H_5$, CO_2H, Cl, OCH_3

Figure 36. Les différents dérivés du PDCA synthétisés

2.1 Fonctionnalisation par voie radicalaire

Cette méthode a été mise au point par Shelkov et Melman.[44] Elle repose sur l'utilisation de l'ester diméthylique **1** du PDCA comme produit de départ. Ce diester se forme facilement avec un bon rendement et en large quantité à partir du PDCA par estérification de ce dernier en milieu H_2SO_4 / CH_3OH (Schéma 7).

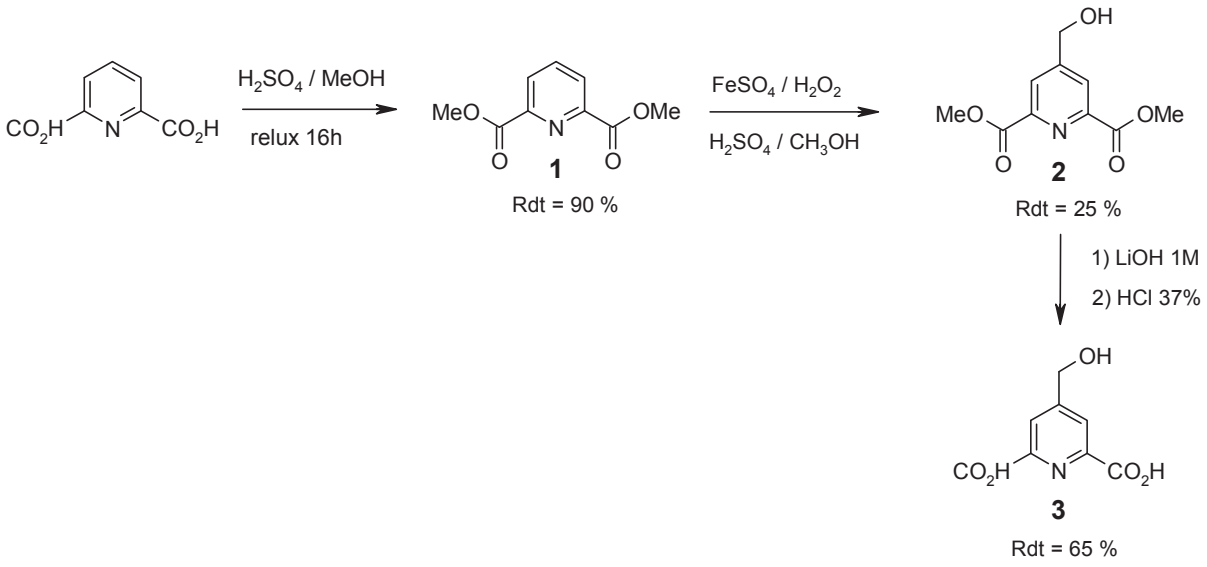


Schéma 7. Synthèse du dérivé acide 4-hydroxyméthyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**3**)

2.1.1 Synthèse du dérivé 4-hydroxyméthyl

Le mécanisme réactionnel est indiqué dans le Schéma 8. Il s'agit de la réaction de Minisci. Une fois l'ester formé, ce dernier réagit en milieu acide sulfurique concentré / méthanol avec de l'eau oxygénée et du sulfate de fer. Ces deux réactifs forment *in situ* l'espèce radicalaire $HO^{\bullet}$ qui réagit avec le méthanol pour créer le radical $HOCH_2^{\bullet}$. Ce radical réagit en position 4 du noyau aromatique de la pyridine protonée **4** (Schéma 8). Le radical cation de la pyridine **5** libère un ion H^+ et se réarrange en **6** de façon à ce que le carbone en *para* de l'azote devienne radicalaire. Ce radical **6** s'oxyde en présence du fer (III). Le fer (III) a été formé par oxydation du fer(II) par l'eau oxygénée au cours de la formation du radical $HO^{\bullet}$. Une nouvelle pyridine protonée **7** substituée par un hydroxyméthyle est alors formée. Cette pyridine est neutralisée avec du carbonate de sodium pour être ensuite extraite en phase organique.

Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé **2** est obtenu avec un rendement de 25%. Il reste beaucoup de produit de départ car la conversion n'est pas poussée au maximum. En effet les ions $HO^{\bullet}$ en excès dans le milieu peuvent réagir avec la pyridine **7** et donner naissance à un nouveau radical qui peut se dimériser ou bien s'oligomériser.[44] L'ester **2** est saponifié à l'aide d'hydroxyde de lithium puis acidifié par ajout d'acide chlorhydrique concentré pour obtenir le dérivé hydroxyméthyl **3** avec un rendement de 65%.

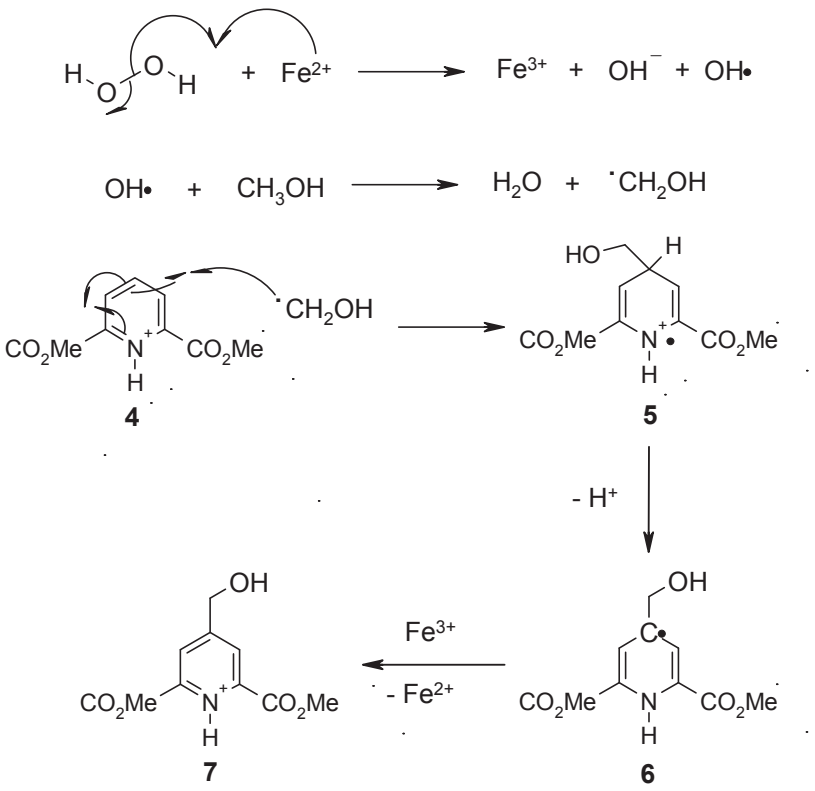


Schéma 8. Mécanisme radicalaire de la formation du composé **7**

2.1.2 Synthèse du dérivé 4-éthyle

Ce dérivé a été synthétisé selon le même protocole en remplaçant le méthanol par du propanal. La formation du radical $OH^{\bullet}$ se fait également par réaction de l'eau oxygénée avec le sulfate de fer(II), suivie de la réaction de l'aldéhyde avec ce radical qui va former le radical carbonyle. Cependant le produit obtenu n'est pas l'ester correspondant à la réaction entre le radical carbonyle et la pyridine protonée. En effet, bien qu'élevée, l'acidité du milieu n'est pas suffisante pour générer une assez grande concentration de pyridine protonée. La réaction bimoléculaire entre les deux espèces est donc défavorable.[44] La réaction intramoléculaire compétitive de décarbonylation est favorisée. Le radical carbonyle se réarrange par élimination de monoxyde de carbone pour former le radical éthyle qui réagit sur la pyridine protonée présente dans le milieu selon un mécanisme identique au Schéma 8. Le rendement de cette réaction est de 45% après purification. La réaction n'est pas totale car elle est arrêtée rapidement pour éviter les réactions parasites. Cependant les auteurs[44] indiquent que le pourcentage de l'ester issu de la réaction entre la pyridine protonée et le radical carbonyle est négligeable (< 2%). Le dérivé diester *para*-éthlye **8** est transformé en analogue diacide **9** par saponification puis précipitation acide avec un rendement de 45% également (Schéma 9).

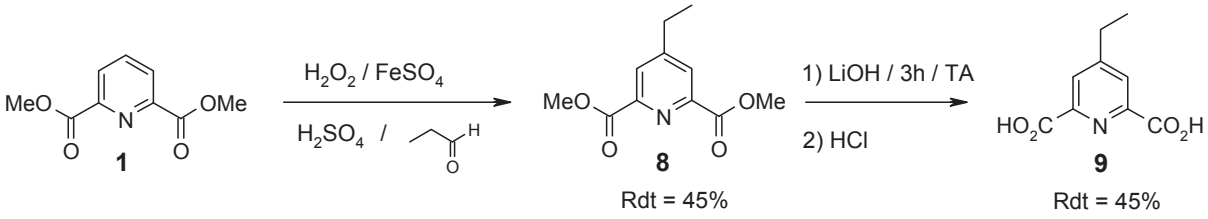


Schéma 9. Synthèse du dérivé acide 4-ethyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**9**)

2.1.3 Synthèse du dérivé 4-éthyl cétone

Comme nous l'avons vu précédemment, afin de favoriser une réaction entre le radical carbonyle et la pyridine protonée, il faut que cette dernière soit en concentration assez élevée pour que la réaction bimoléculaire soit prépondérante. Ceci est rendu possible avec un milieu plus acide composé d'un mélange acide sulfurique – acide acétique[44] (Schéma 10). Avec cette procédure, le système générant le radical est composé cette fois d'un mélange de sulfate de fer(II) et d'hydroxyde de tertiobutyle (tBuOOH). La réaction n'est pas complète du fait de la faible solubilité du sulfate de fer(II) dans l'acide acétique. Avec le propanal, une modification a dû être apportée. Nous ne sommes pas parvenus à séparer le dérivé ester obtenu du produit de départ par chromatographie sur gel de silice ni par recristallisation. Nous avons donc transformé la fonction ester en dérivé hydrazide à l'aide du carbazate de terbutyle dans le THF. Au bout d'une heure le dérivé hydrazide précipite. Il est filtré et recristallisé dans l'éthanol absolu pour obtenir l'ester protégé **10** avec un rendement de 10%. Ce produit est ensuite hydrolysé en milieu acide chlorhydrique 6M pour éliminer les fonctions ester et hydrazide et obtenir le dérivé **11** avec un rendement de 60%.

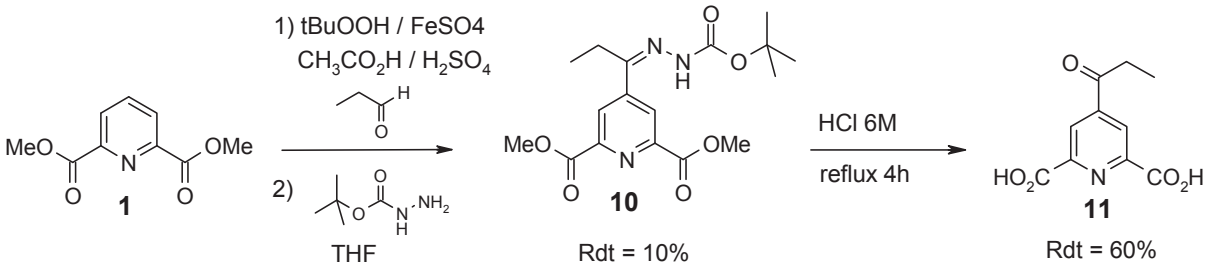


Schéma 10. Synthèse du dérivé acide 4-propionyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**11**)

2.2 Synthèse du dérivé acide par oxydation

Ce produit est synthétisé en deux étapes par oxydation de la 2,4,6-triméthyl pyridine **12**, suivies de l'estérification du brut réactionnel et enfin saponification du triester (Schéma 11). L'oxydation est réalisée à l'aide de permanganate de potassium dans l'eau à 50°C.[45] Après traitement, le brut réactionnel est estérifié selon un protocole différent de celui de la littérature, afin de pouvoir recristalliser le produit obtenu **13** dans le toluène car la purification du triacide dans le brut n'est pas possible. Le triester pur **13**, isolé avec un rendement de 10% est ensuite saponifié puis précipité pour obtenir le dérivé triacide **14** avec un rendement de 95%.

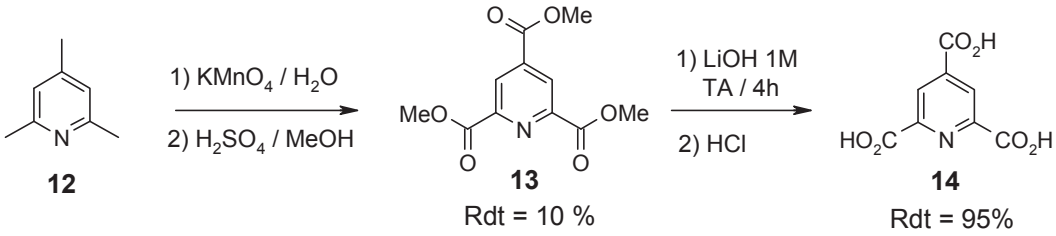


Schéma 11. Synthèse du dérivé acide 2,4,6-pyridine tricarboxylique (**14**)

2.3 Synthèse des dérivés Cl et OCH_3

L'acide chélidamique **16** est synthétisé en deux étapes comme décrit dans la littérature.[46] Il servira de produit de départ à la synthèse des dérivés OCH_3 (**17**) et Cl (**18**). La première étape résulte de la réaction d'une molécule d'acétone et deux d'oxalate d'éthyle en milieu basique pour donner l'acide chélidonique **15** avec un rendement de 46% (Schéma 12). Ce produit est ensuite transformé en acide chélidamique **16** par ouverture et fermeture du cycle aromatique en présence d'ammoniac avec un rendement de 98%.

Le dérivé chloré **18** est obtenu par chloration de l'acide chélidamique. Cette chloration est effectuée en présence de PCl_5 comme agent chlorant dans le chloroforme à reflux.[47, 48] Il y a substitution de l'oxygène par un atome de chlore mais dans ces conditions le chlorure d'acyle est également formé. Du méthanol anhydre est alors rajouté pour former le diester correspondant qui sera ensuite saponifié avec de l'hydroxyde de sodium à chaud puis précipité pour obtenir le diacide **18** pur avec un rendement de 50% (Schéma 12).

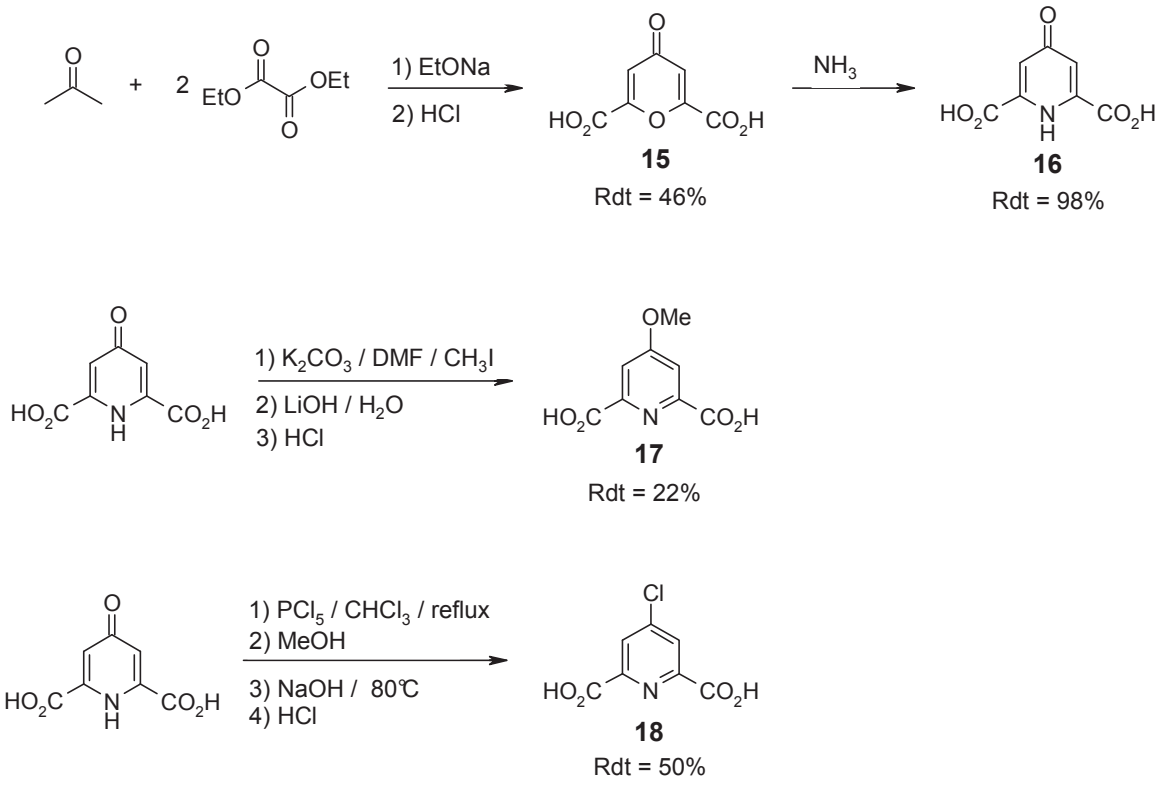


Schéma 12. Synthèse des dérivés acide 4-methoxy-2,6-pyridine dicarboxylique (**17**) et acide 4-chloro-2,6-pyridine dicarboxylique (**18**) à partir de l'acide chélidamique (**16**)

Pour la préparation du dérivé OCH_3 **17**, l'acide chélidamique est déprotoné par ajout de carbonate de potassium dans le DMF puis la réaction de substitution nucléophile à lieu avec un excès d'iodure de méthyle. Dans ces conditions le diester est également formé en même temps que l'éther OCH_3. Après saponification à l'hydroxyde de lithium puis précipitation acide, le diacide **17** est obtenu avec un rendement de 22%. (Schéma 12).

2.4 Synthèse de nouveaux ligands à partir d'acide pyridine dicarboxylique

2.4.1 Le ligand TPEN

L'affinité du TPEN pour les métaux de transition est à l'origine de son utilisation.[49, 50] Le ligand TPEN (N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)éthylènediamine) a été synthétisé pour la première fois par Anderegg et al.[51] Le couplage se fait en milieu aqueux entre le dérivé chlorhydrate du 2-chlorométhyl-pyridine et l'éthylène diamine en présence de soude comme base selon le Schéma 13. Le rendement est de 68%.

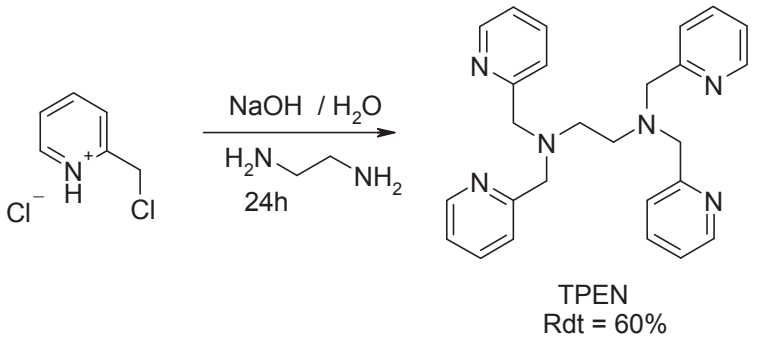


Schéma 13. Synthèse du TPEN

Ce produit possède 4 pKa différents qui sont respectivement de 2,85 ; 3,32 ; 4,85 et 7,19.[51] Les travaux de Jensen et al.[52] montrent une légère différence au niveau de la première valeur. Ils obtiennent les pKa suivants : 3,03 ; 3,33 ; 4,88 et 7,22 par titrage potentiométrique avec de la soude à une force ionique obtenue avec une solution de $NaClO_4$ à 0,1 $mol.L^{-1}$. Watanabe et al.[53] ont obtenu des résultats légèrement différents par titration potentiométrique suivi d'un traitement informatique à partir de la méthode des moindres carrés. Ils trouvent 2,6 ; 3,3 ; 4,8 et 7,2 comme valeurs de pKa. Gunatilleke et Norman [54] ont montré que les quatre atomes d'azote protonés sont ceux des différentes pyridines.

Avec les métaux de degré d'oxydation II comme le cuivre, le zinc ou le cadmium, la denticité est de 3 ou de 5. Ce sont d'abord les atomes d'azote sur la chaîne éthylène diamine qui coordinnent le métal. Les atomes d'azote vacants sont donc ceux de la pyridine. Cependant avec les éléments au degré d'oxydation III comme les lanthanides, le TPEN se comporte comme un ligand hexadentate[55] ce qui explique sa meilleure sélectivité pour les cations +3. Ce ligand préfère les métaux mous aux métaux durs. Il est possible de séparer le cadmium du zinc avec un facteur de séparation $FS_{Cd/Zn}$ d'environ 1000.[56] Le TPEN agit

comme un agent masquant du zinc.[53, 56] Sa préférence pour les ions mous par rapport aux ions durs a été utilisée dans le cas de la séparation actinides(III) / lanthanides(III). Jensen et al.[52] ont montré que la stabilité du complexe $[Am(TPEN)]^{3+}$ ($\log \beta_{110} = 6,69$) est environ cent fois supérieure à celle du samarium $[Sm(TPEN)]^{3+}$ ($\log \beta_{110} = 4,65$). Des données cristallographiques ont été obtenues avec des complexes de TPEN et de lanthanides [57]. Le métal est déca-coordinné avec 6 atomes d'azote provenant du TPEN et 4 atomes d'oxygène provenant des nitrates. Une autre étude montre que le TPEN forme un complexe 1 : 1 avec l'europium en solution.[58] Le TPEN a été utilisé pour la séparation actinides(III) / lanthanides(III) comme extractant en phase organique. Les résultats montrent que ce ligand est sélectif de l'américium(III).[28, 59-61] Il a été utilisé avec ou sans agent synergique. Le ligand TPEN présente de bons facteurs de séparation Am/Ln qui diminuent lorsque le pH diminue.[28] Le TPEN se protonne et se solubilise en phase aqueuse. La solubilisation en milieu acide est la principale limite à l'utilisation de ce ligand polyazoté qui peut se partager entre les phases. Heitzmann et al.[62] ont synthétisé un analogue acide carboxylique hydrosoluble inspiré du TPEN. La fonction acide carboxylique ne se trouve cependant pas sur le noyau pyridine (Figure 37). Les constantes de complexation des lanthanides et de l'américium par ce ligand ont été mesurées. Les résultats montrent que ce ligand possède une affinité plus forte pour l'américium et de bons facteurs de séparation pourraient être envisagés. Nous avons ainsi décidé d'étudier des dérivés hydrosolubles du TPEN comportant la fonction acide carboxylique sur la pyridine et de comparer les performances avec celles du PDCA.

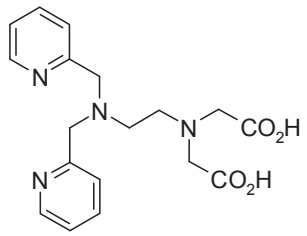


Figure 37. Dérivé mixte TPEN-EDTA hydrosoluble synthétisé par Heitzmann.[62]

2.4.1 Le ligand H_6TPAEN

Ce ligand découvert par Chatterton et al.[63] a été utilisé pour la formation de complexes luminescents des lanthanides en phase aqueuse. Ces complexes à durée de vie longue ont des applications dans les diagnostiques d'analyses médicales ou dans le développement de

capteur. Ce ligand forme des complexes 1:1 avec les lanthanides(III) où l'ion est déca-coordiné avec les six atomes d'azote et les quatre atomes d'oxygène. Ce ligand a une constante de complexation élevée avec l'europium ($Log\beta_{Eu\text{-}L}$ = 15,3) ce qui a motivé notre souhait quant à son utilisation pour la séparation actinides(III) / lanthanides(III).

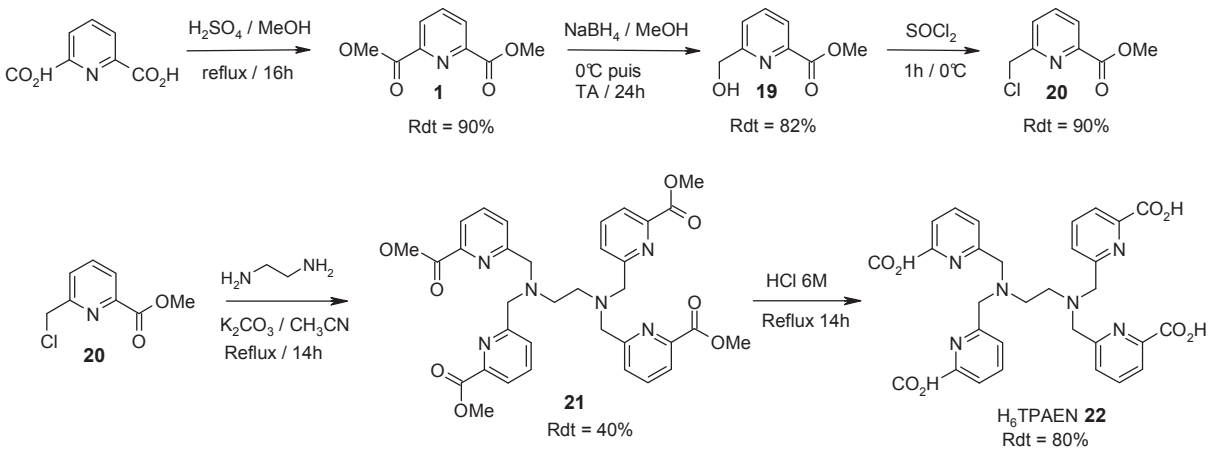


Schéma 14. Synthèse du ligand H_6TPAEN

Afin d'accéder à ce composé, nous proposons une synthèse modifiée (Schéma 14) par rapport à celle décrite dans la littérature.[63] A partir du PDCA que nous estérifions à l'aide d'un mélange acide sulfurique / méthanol, nous obtenons le composé **1** avec un rendement de 90%. Le mono-alcool **19** est obtenu par réduction en présence de tétraborohydrure de sodium ($NaBH_4$) dans le méthanol.[64] Afin de pousser la conversion au maximum, le milieu est agité à température ambiante pendant 24h et le rendement est alors de 82%. Aucune purification n'est nécessaire car la conversion du produit de départ est totale. La réaction est sélective et forme essentiellement le produit mono-réduit **19**. Le diol provenant de la réduction des deux fonctions ester n'est pas observé. La température a une influence sur la proportion de diol formé. En effet, en laissant la température augmenter jusqu'au reflux du solvant et avec un excés de $NaBH_4$, il est possible de synthétiser le diol.[65, 66] Le mono-alcool **19** est ensuite transformé en dérivé chloré **20** par ajout de chlorure de thionyle ($SOCl_2$) jouant le rôle de réactif et de solvant.[67] Ce dérivé est couplé avec de l'éthylène diamine en présence de carbonate de potassium dans l'acétonitrile au reflux pendant 14h pour donner le tétra-ester **21** avec un rendement de 40%. Ce produit est recristallisé dans l'isopropanol afin d'obtenir le produit le plus pur possible avant hydrolyse. Le ligand H_6TPAEN **22** est obtenu par hydrolyse acide (HCl = 6M au reflux) du tétra-ester **21** avec un rendement de 80%.

2.4.2 Le ligand H_5TPAEN

Afin de vérifier l'importance de la fonction acide carboxylique, le dérivé H_5TPAEN a été synthétisé. La position de l'acide carboxylique est différente. L'acide 2,5-pyridine dicarboxylique (acide nicotinique) commercial sert de produit de départ à la synthèse (Schéma 15). Après une première étape d'estérification en milieu acide sulfurique – méthanol, le diester **23** correspondant est obtenu avec un rendement de 90%. Les conditions précédentes de réduction ($NaBH_4$ / CH_3OH) sont peu efficaces dans ce cas. Le dérivé **24** est obtenu avec un rendement de seulement 10% après purification. Pour augmenter le pouvoir réducteur de l'hydrure, du chlorure de calcium est ajouté au mélange[68] permettant la formation *in situ* du réducteur $Ca(BH_4)_2$. La mono réduction est alors sélective et conduit au dérivé attendu avec un rendement de 48%. L'isomérie a été vérifiée par une expérience RMN de corrélation ^{1}H-^{13}C de type HMBC. Ce spectre en 2D permet de corréler les carbones et les protons séparer par 2 ou 3 liaisons. En se basant sur la corrélation à longue distance ^{3}J, nous pouvons dire que l'isomère obtenu **24** est bien celui désiré. En effet le carbone C_6 est couplé avec le proton H_4 par une constante ^{3}J (Figure 38). Dans le cas de l'autre isomère **24-a** le carbone portant la fonction alcool (C_7) devrait être couplé avec le proton H_6 en *ortho* de l'azote. Cette corrélation ^{3}J n'est pas visible montrant bien que l'isomère obtenu est bien celui attendu. La suite de la synthèse est similaire à celle du dérivé H_6TPEN. L'alcool **24** est transformé en dérivé chloré par ajout de chlorure de thionyle avec un rendement de 95%. Le composé **25** est couplé avec l'éthylène diamine en présence de carbonate de potassium dans le DMF pour conduire au tétra ester **26** avec un rendement de 21%. Le sel de potassium du ligand H_5TPEN **27** est obtenu par saponification de l'ester **26** dans la potasse alcoolique au reflux. Le rendement de cette réaction vaut 70%.

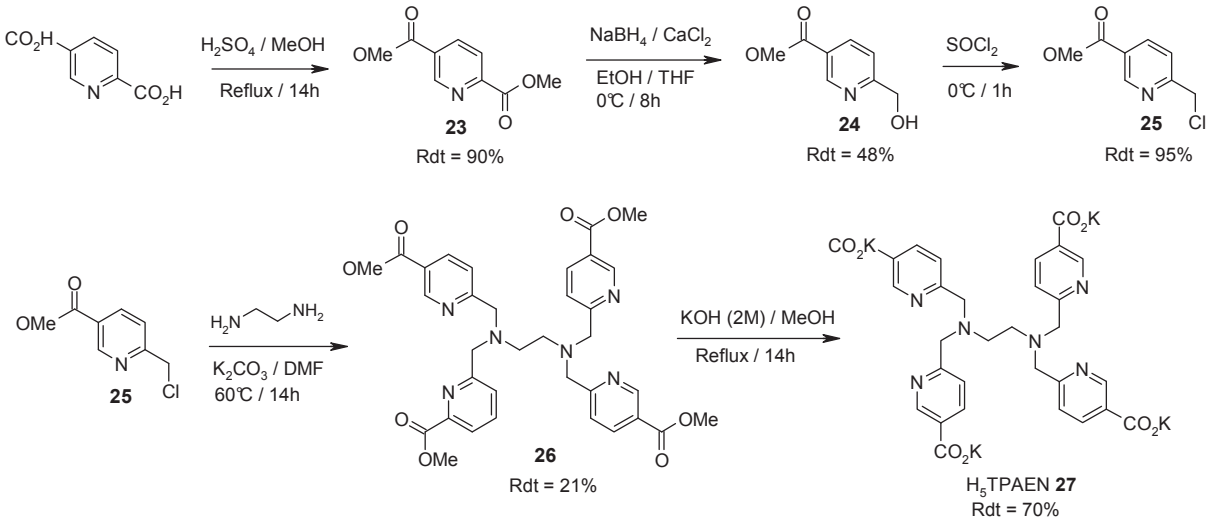


Schéma 15. Synthèse du H5TPEN

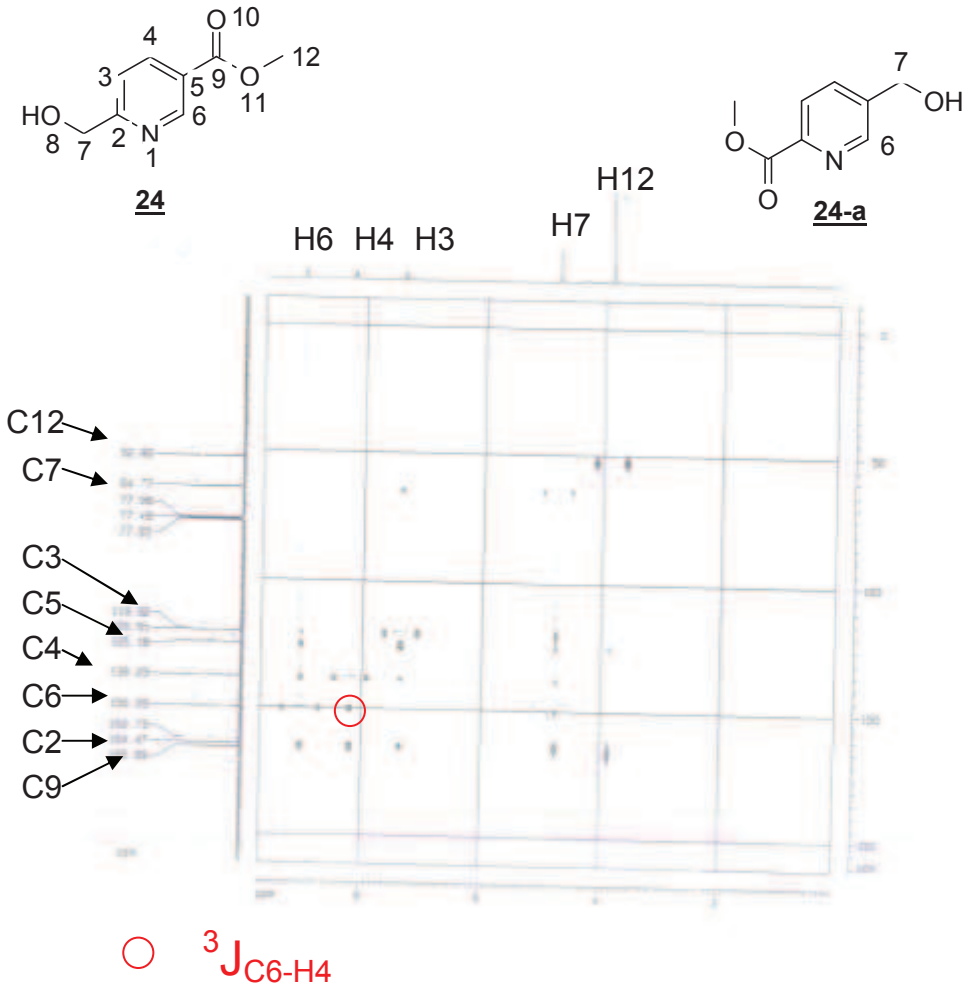


Figure 38. Spectre RMN 2D HSQC du composé 24

3. Utilisation de nouveaux ligands en extraction liquide-liquide pour la séparation An^{3+} / Ln^{3+} ainsi que Am^{3+} / Cm^{3+}

3.1 Test des dérivés du PDCA substitué en *para* de l'azote

Les essais ont été effectués avec un mélange Eu^{3+} / Am^{3+} dans les conditions optimisées avec le PDCA. La concentration de nitrate de sodium est de 1 $mol.L^{-1}$, la concentration de ligand est égale à la somme des cations avec de l'europium à $1{,}3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ ainsi qu'en trace et de l'américium en trace. Une seule teneur en acide nitrique a été testée, à savoir 0,1 $mol.L^{-1}$ qui correspond aux meilleurs résultats obtenus avec le PDCA. Le protocole expérimental est rigoureusement identique à celui mis en œuvre avec le PDCA. Les ligands peuvent être classés en deux catégories : ceux pour lesquels les coefficients de distribution sont voisins de celui du PDCA et ceux pour les lesquels ce facteur est plus important. Cette tendance est valable pour l'europium ainsi que pour l'américium. Les dérivés électroattracteurs par effet mésomère ou inductif (CH_2OH, C(O)Et et CO_2H) ont le même comportement que celui du PDCA. Les dérivés électrodonneurs (C_2H_5 et OCH_3) ainsi que le dérivé comportant un atome de chlore, bien que désactivant, présentent des coefficients de distribution supérieurs à ceux du PDCA pour les deux métaux (Figure 39 et Figure 40). Cependant la Figure 41 indique que les facteurs de séparation Eu/Am sont quasiment identiques pour tous les ligands. De façon qualitative, nous pouvons déduire de ces résultats que la substitution affecte plus le pKa que la sélectivité. Si nous supposons que les constantes de complexation sont équivalentes pour tous les ligands de la même famille, la seule différence s'explique par les pKa. En effet, à cause de cet effet sur les pKa, le ligand est plus ou moins déprotoné, chélatant ainsi plus ou moins bien le métal. Cependant les effets des pKa sont comparables pour les deux métaux d'où un facteur de séparation identique quel que soit le type de substituant.

Ces effets ont été observés dans la littérature.[69-72] Dans le cas des ligands de type terpyridine,[71] le groupement n-octyl affecte l'azote de la pyridine centrale et diminue l'interaction avec le proton. L'effet lipophile est accentué par ce groupement alkyl, ce qui devrait conduire à une augmentation des coefficients de distribution. Or ces derniers sont plus faibles que dans le cas de la terpyridine. Il pourrait s'agir d'un effet dû à l'encombrement stérique. Cependant le facteur de séparation $FS_{Am/Eu}$ reste similaire. D'autres dérivés de la terpyridine ont montré le même comportement[72] ainsi qu'une autre famille de molécule.[69]

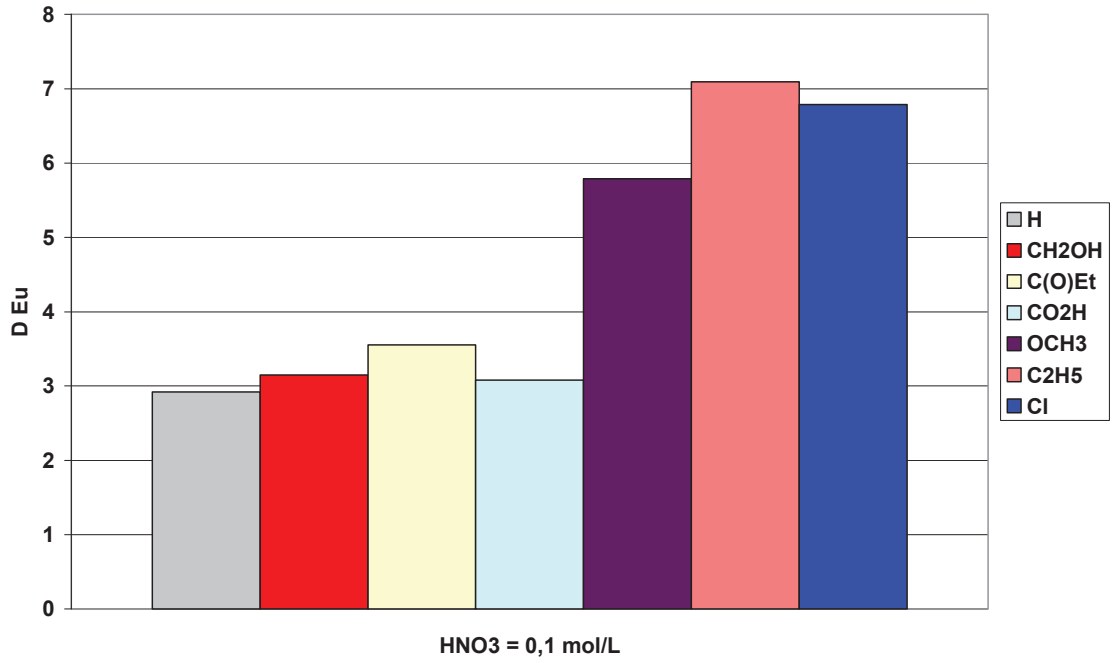


Figure 39. Variation des coefficients de distribution de l'europium à acidité fixée pour les différents dérivés du PDCA synthétisés pour un rapport [ligand] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}]) = 1. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [ligand] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1}.

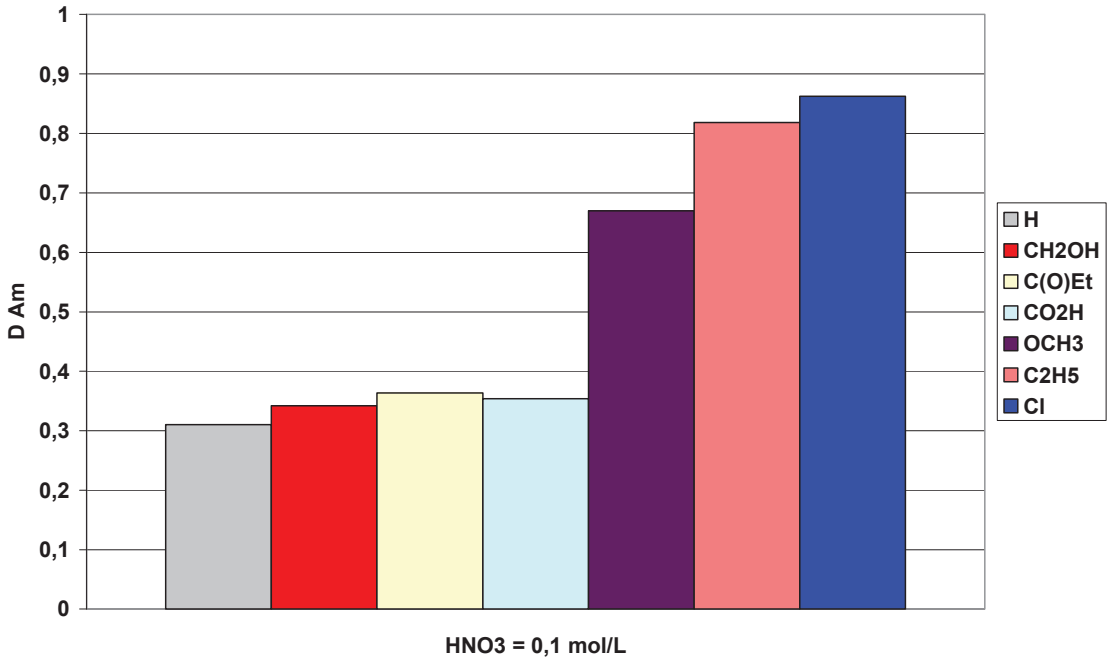


Figure 40. Variation des coefficients de distribution de l'américium à acidité fixée pour les différents dérivés du PDCA synthétisés pour un rapport [ligand] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}]) = 1. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [ligand] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1}.

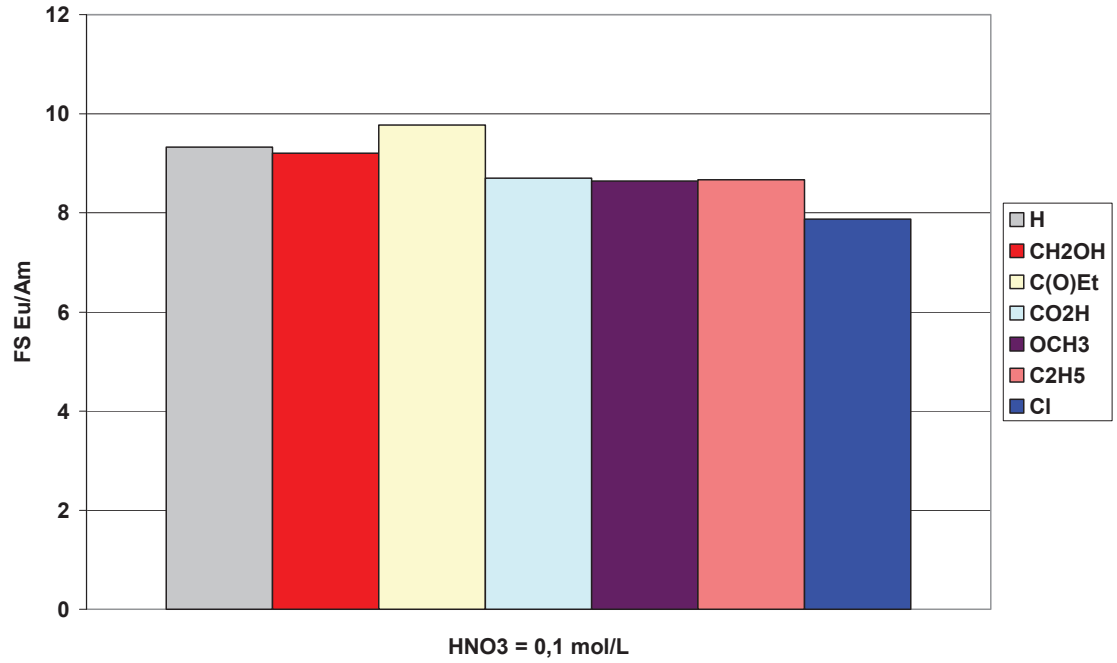


Figure 41. Variation du facteur de séparation $FS_{Eu/Am}$ à acidité fixée pour les différents dérivés du PDCA synthétisés pour un rapport [ligand] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}]) = 1. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [ligand] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1}.

Hudson et al.[70] ont montré que l'architecture moléculaire joue un rôle essentiel mais qu'au sein d'une même famille de ligand, les facteurs de séparation des dérivés sont comparables exceptés quelques cas pour lesquels des problèmes de solubilité peuvent intervenir. L'effet stérique du substituant est un des facteurs à prendre en compte si ce dernier interfère avec le site de chélation et gêne la complexation avec le métal. Dans notre cas, la substitution étant en *para* de l'azote de la pyridine, il ne peut y avoir de gêne stérique. Les résultats restent alors en accord avec la littérature du point de vue de la constance des facteurs de séparation observés pour cette famille de ligands.

3.2 Utilisation des dérivés H_6TPAEN et H_5TPAEN pour la séparation Am^{3+} / Ln^{3+} et Am^{3+} / Cm^{3+}

3.2.1 Utilisation du ligand H_6TPAEN

Ce ligand sera utilisé, tout comme pour le PDCA, avec des concentrations de 1 et 3 mol.L^{-1} de nitrate de sodium utilisé comme sel relargant. Ces forces ioniques sont choisies d'une part pour limiter la précipitation du ligand qui reste un composé organique de masse

moléculaire élevée, et d'autre part pour l'estimation du facteur de séparation théorique entre le lanthane et l'américium.

3.2.1.1 Cas d'une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1}

Nous avons réalisé les expérimentations d'extraction liquide-liquide avec de l'europium à 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ainsi que l'isotope ^{152}Eu à l'état de traces. Les deux actinides ^{241}américium et ^{244}curium sont présents à l'état de traces également. La solution de désextraction contient le ligand H_6TPAEN, le nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1} ainsi qu'une concentration variable d'acide nitrique. Les expériences ont été réalisées avec un mélange d'europium(III), d'américium(III) et de curium(III) mais les résultats concernant la séparation américium / europium ainsi que américium / curium sont présentés séparément.

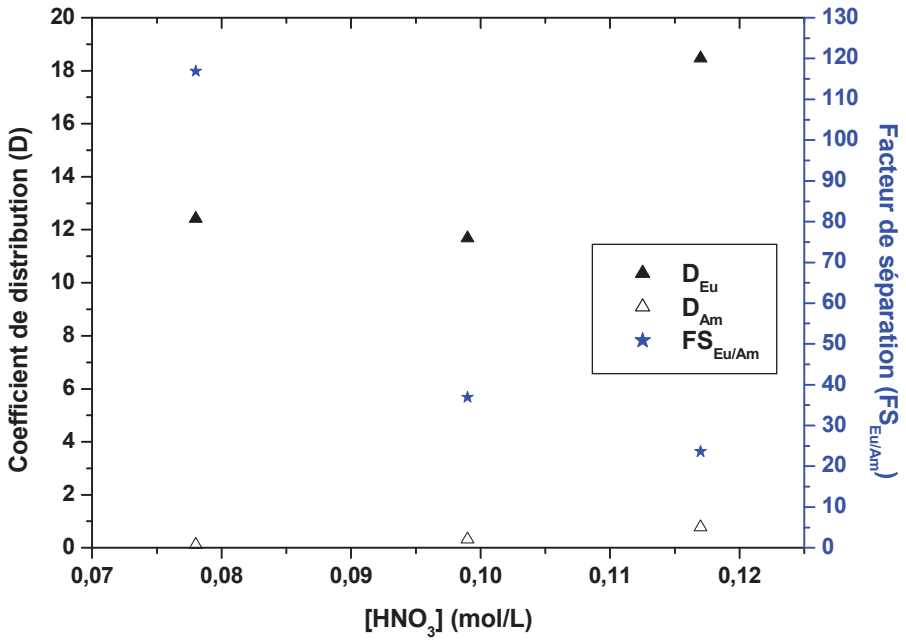


Figure 42. Variation des coefficients de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que du facteur de séparation en fonction de l'acidité pour un rapport [H_6TPAEN] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}] + [Cm^{3+}]) = 0,5. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; [$^{244}Cm^{3+}$] = 1,92.10^{-8} mol.L^{-1} Phase aqueuse [H_6TPEN] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable.

La Figure 42 présente l'évolution des coefficients de distribution de l'américium(III) et l'europium(III) ainsi que le facteur de séparation en fonction de la concentration d'acide nitrique. Les coefficients de distribution suivent la même tendance que dans le cas du PDCA

mais de manière moins linéaire surtout dans le cas de l'europium pour lequel la complexation par le TODGA est très forte. Nous remarquons également que les coefficients de distribution sont plus élevés pour l'europium alors que ceux de l'américium sont à peu près similaires à ceux obtenus avec le ligand PDCA dans les mêmes conditions (Figure 29). Ceci se traduit par un plus grand facteur de séparation FS_{Eu-Am}. Le ligand H_6TPAEN est plus sélectif pour l'américium que le PDCA. Nous notons cependant que le facteur de séparation diminue lorsque l'acidité augmente. Nous retrouvons environ les coefficients de distribution de l'europium avec le TODGA seul (cf chapitre 1) signifiant ainsi que l'europium est très peu complexé par le ligand H_6TPAEN à ces acidités. Ceci est conforté par la Figure 43 qui représente l'évolution du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique. Nous notons que la pente vaut 1 traduisant un proton échangé par métal complexé.

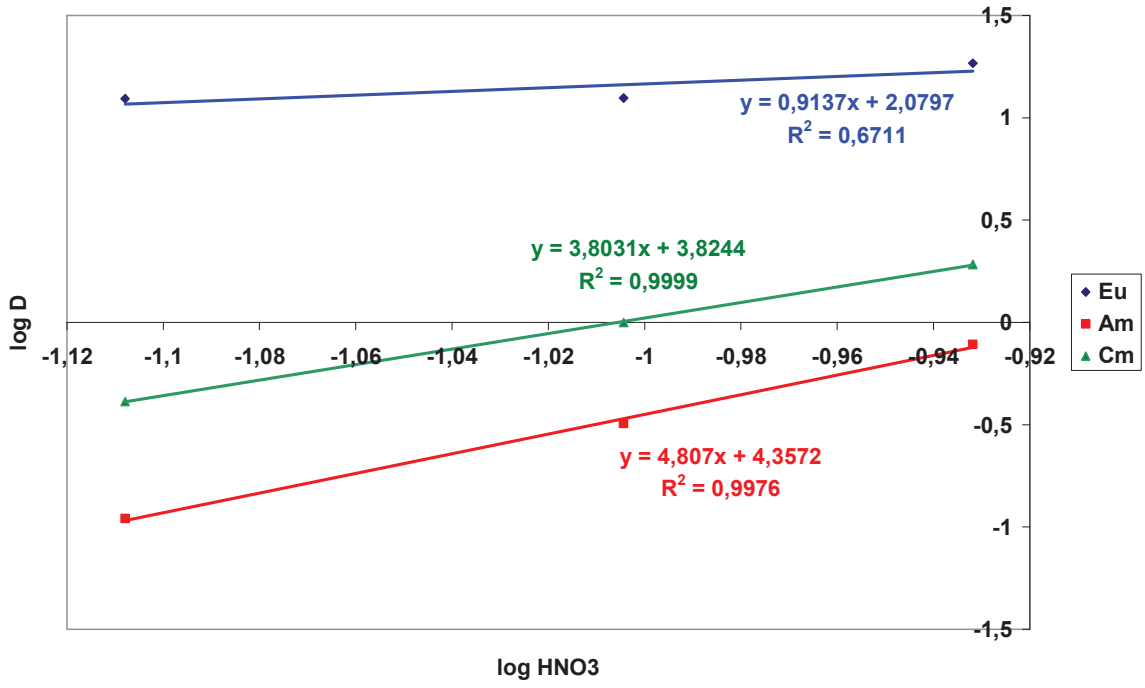


Figure 43. Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique pour un rapport $[H_6TPEN] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}] + [Cm^{3+}]) = 0,5$. Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu^{3+}] = 1,1.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am^{3+}] = 4,5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$; $[^{244}Cm^{3+}] = 1,92.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$ Phase aqueuse $[H_6TPAEN] = 6,55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3] = 1$ $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable.

Ces résultats laissent penser que le facteur de sélectivité pourrait augmenter si l'acidité diminue. Cependant, des expériences ont été réalisées à pH = 2 et les coefficients de

distribution de l'europium commencent à tendre vers zéro tout comme dans le cas du PDCA. L'efficacité de la séparation américium(III) / europium(III) serait alors amoindrie étant donné que les coefficients de distribution des deux éléments seraient inférieurs à 1 comme expliqué dans la relation de KREMSER (Equation 13).

D'après la littérature,[63] le ligand H_6TPAEN forme des complexes 1:1 avec l'europium. Nous avons vérifié la formation de ce type de complexes par spectrométrie de masse par électrospray. La Figure 44 fait apparaître les différents complexes obtenus. Nous observons bien la formation du complexe 1:1. Deux types de complexes 1:1 sont visibles. Le premier est le complexe $[M-2H+Eu]^+$ où deux protons sont échangés quand le ligand complexe le métal. Le second complexe $[M-H+Eu]^{2+}$ résulte de l'échange d'un proton par métal complexé. Nous pouvons donc penser qu'en désextraction avec une concentration de nitrate de sodium à 1 $mol.L^{-1}$, seul le complexe $[M-H+Eu]^{2+}$ est formé. Les mesures électrospray se font dans des conditions diluées sans présence de sel de fond pour les raisons expliquées au paragraphe 1.5.1. Nous pouvons supposer que ces conditions sont suffisantes pour expliquer la présence de l'espèce $[M-2H+Eu]^+$. En extraction liquide-liquide avec un sel de fond, la constante de complexation est plus faible et ne permet pas de déplacer l'équilibre dans le sens de la déprotonation du ligand. Ceci conforte l'idée que l'europium est peu complexé par le ligand dans les conditions de désextraction.

De plus, il est envisageable de penser qu'une certaine concentration du ligand puisse être extraite en phase organique. Il s'agit d'un composé organique de formule $C_{30}H_{28}N_6O_8$. Le rapport C / (N+O) vaut 2,14. Il peut alors former des composés mixtes avec le TODGA extractibles en phase organique (Equation 16). La concentration en ligand n'est plus alors constante. En considérant ce mécanisme en plus de celui exprimé en Figure 30, il est possible que le mécanisme global soit une combinaison de ces deux ce qui aurait une influence sur la pente de la droite. Ceci peut également se vérifier dans le cas de l'américium dont la pente est de 5 environ. La sensibilité vis-à-vis de l'acidité étant différente au vu des pentes des deux droites, l'augmentation de l'acidité affecte plus le coefficient de distribution de l'américium. Ce dernier augmente plus rapidement quand la concentration en acide augmente. Le facteur de séparation, basé sur le rapport D_{Eu} / D_{Am}, diminue donc logiquement. Cependant ce ligand reste très efficace pour la séparation américium / europium.

$$j\,LH_n + (3-jx)\,NO_3^- + m\,\overline{TODGA} \rightleftharpoons \overline{(TODGA)_m(LH_{(n-x)})_j(NO_3)_{3-xj}} + xj\,H^+$$ **Équation 16**

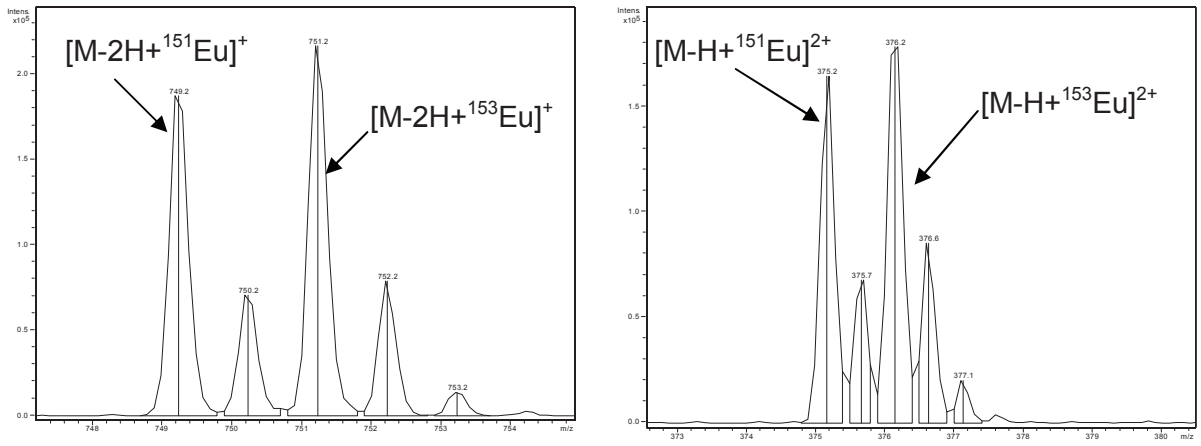


Figure 44. Différent zoom d'un même spectre obtenu par spectrométrie de masse à ionisation électrospray positive pour un mélange équimolaire H_6TPAEN-Eu$(NO_3)_3.5H_2O$. $[H_6TPEN] = [Eu^{3+}] = 10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $[HNO_3] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}

Nous avons également étudié la séparation intra actinides américium / curium (Figure 45) qui est difficile du fait de la très grande similitude entre ces deux atomes voisins dans la classification périodique ($_{95}$Am et $_{96}$Cm). Cette figure montre qu'il est cependant possible de séparer ces deux éléments à l'aide du ligand H_6TPAEN dans les conditions précédentes.

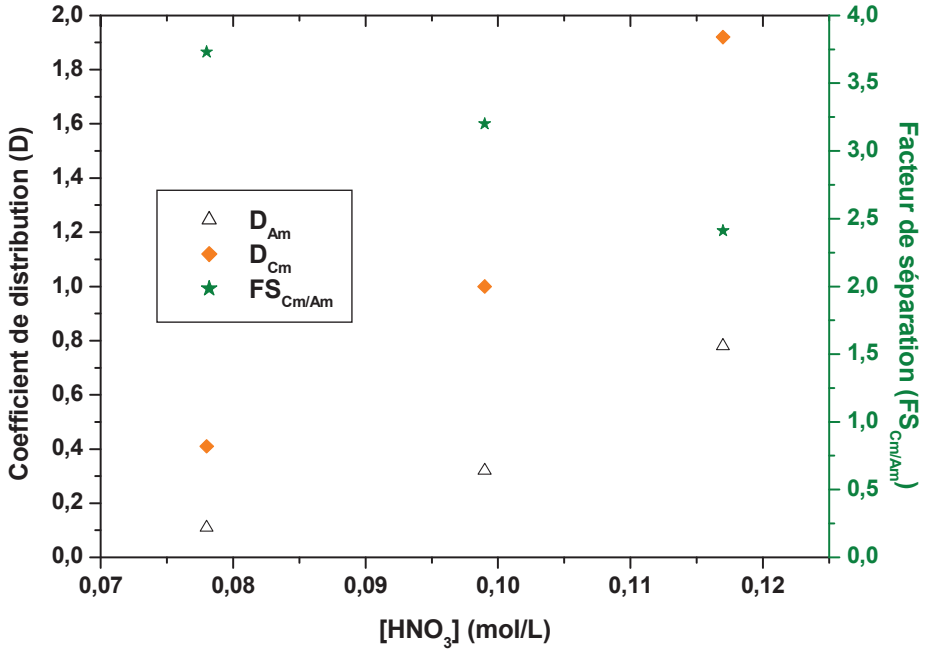


Figure 45. Variations des coefficients de distribution de l'américium et du curium ainsi que du facteur de séparation en fonction de l'acidité pour un rapport $[H_6TPAEN] / ([Eu^{3+}] + [Am^{3+}] + [Cm^{3+}]) = 0,5$. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; $[^{152}Eu^{3+}] = 1,1.10^{-8}$ mol.L^{-1} ; $[^{241}Am^{3+}] = 4,5.10^{-7}$ mol.L^{-1} ; $[^{244}Cm^{3+}] = 1,92.10^{-8}$ mol.L^{-1} Phase aqueuse $[H_6TPAEN] = 6,65.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $[NaNO_3] = 1$ mol.L^{-1} ; $[HNO_3]$ variable.

La tendance des coefficients de distribution des éléments suit celle précédemment décrite. Les pentes des droites obtenues sur la Figure 43 indiquent que le ligand échange 4 protons lorsqu'il complexe le curium alors qu'il en échange 5 avec l'américium. Cette différence permet d'envisager une meilleure constante de complexation pour l'américium que pour le curium et explique ainsi la sélectivité. Cette différence de protons échangés explique pourquoi le facteur de séparation diminue également quand l'acidité augmente tout comme pour la séparation américium / europium vue précédemment. Cependant des facteurs de séparation très acceptables sont obtenus avec ce ligand. La séparation la plus intéressante se produit à concentration en acide nitrique de 0,1 mol.L^{-1} où le facteur de séparation $FS_{Cm/Am}$ vaut 3,2 avec un coefficient de distribution du curium de 1 et celui de l'américium valant 0,32. Par une légère adaptation du rapport des débits aqueux et organiques, il est possible de séparer ces éléments au bout de plusieurs étages d'après la loi de KREMSER (Equation 13). Ces résultats montrent tout l'intérêt du ligand H_6TPAEN. En effet, ce facteur de séparation est très intéressant car supérieur à celui obtenu avec le DMDOHEMA qui possède un $FS_{Am/Cm}$ de 1,6 et qui nécessite donc beaucoup d'étages pour séparer les deux éléments.[1] Des facteurs de séparation $FS_{Am/Cm}$ compris entre 3 et 10 selon la concentration en acide nitrique, ont été obtenus avec un mélange acide (chlorophényl)dithiophosphinique ($(ClPh)_2PSSH$) et phosphate de tris-(2éthylhexyl) (TEHP).[73] La formule des ces molécules est donné en Figure 46. Cependant les solvants utilisés restent peu exploitables à l'échelle industrielle (mélange n-hexane / toluène, mélange terbutylbenzène / iso-octane). Les résultats que nous avons obtenus avec le ligand H_6TPAEN restent les meilleurs dans le solvant TPH qui est le solvant industriel de référence utilisé à l'usine de la Hague.

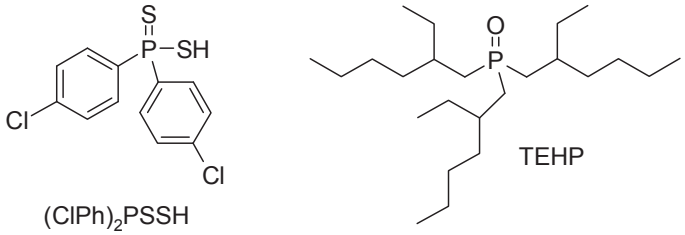


Figure 46. Strucuture chimique des ligands $(ClPh)_2PSSH$ etPTEHP.

Enfin le rapport ligand / métal a été étudié tout comme pour le PDCA. Les Figure 47 et Figure 48 montrent l'influence de ce rapport sur les séparations américium / europium et américium / curium. Les deux graphiques indiquent que la tendance suit bien celle observée

pour le PDCA. Le facteur de séparation est constant jusqu'à ce que le rapport ligand / métal devienne trop faible. Au fur et à mesure que la concentration en ligand diminue, les coefficients de distribution ainsi que les facteurs de séparation associés tendent vers la valeur du TODGA seul. Il est également à noter que le TODGA ne présente pas de sélectivité notable pour l'américium ou le curium et que la sélectivité observée est bien due au ligand H_6TPAEN.

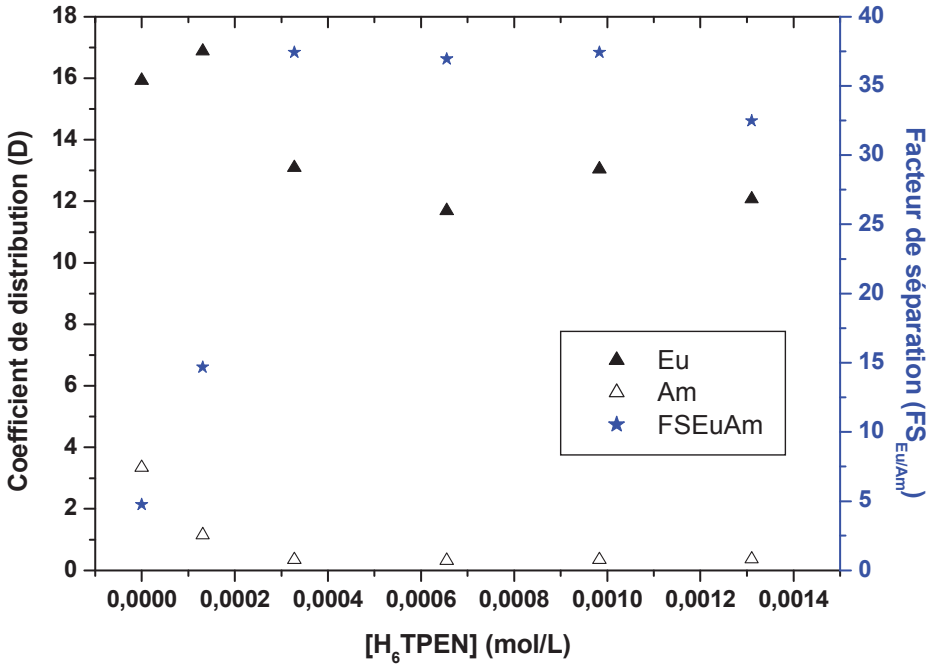


Figure 47. Variations des coefficients de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que du facteur de séparation en fonction de [H_6TPAEN] pour une concentration en acide nitrique de 0,1 mol.L^{-1}. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; [$^{244}Cm^{3+}$] = 1,92.10^{-8} mol.L^{-1} Phase aqueuse [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [H_6TPAEN] variable.

Nous notons cependant qu'au bout de 48h les phases aqueuses de désextraction contenant le ligand en présence de nitrate de sodium à 1 mol.L^{-1} et d'acide nitrique à 0,1 mol.L^{-1} commencent à précipiter. Cette précipitation est d'autant plus importante que la concentration en ligand est élevée. Par contre aucune précipitation n'est à noter une fois que le ligand et les métaux sont complexés même dans le cas des solutions les plus concentrées en ligand. Aucune précipitation n'a été observée durant les expériences de désextraction.

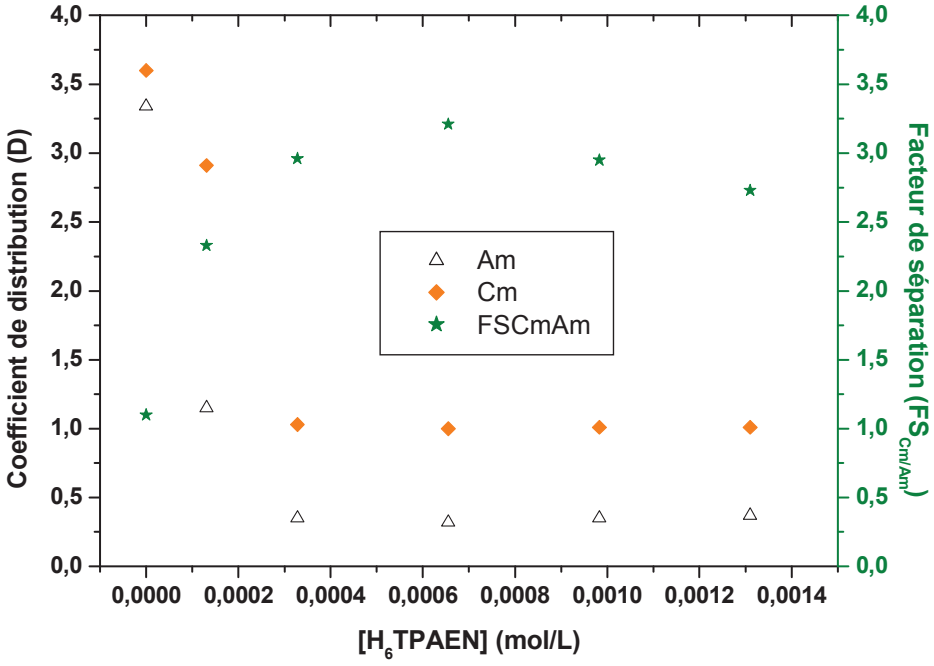


Figure 48. Variations des coefficients de distribution de l'américium et du curium ainsi que du facteur de séparation en fonction de [H_6TPAEN] pour une concentration en acide nitrique de 0,1 mol.L^{-1}. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; [$^{244}Cm^{3+}$] = 1,92.10^{-8} mol.L^{-1}. Phase aqueuse [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 1 mol.L^{-1} ; [H_6TPEN] variable.

3.2.1.2 Cas d'une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}

Ces travaux sont nécessaires afin de pouvoir estimer le plus justement possible le facteur de séparation entre l'américium et le lanthane. Nous avons vu dans le cas du PDCA que cette séparation était la plus difficile à réaliser car le facteur de séparation est plus faible. Nous avons donc voulu vérifier si tel était le cas avec le ligand H_6TPAEN qui présente un comportement similaire au PDCA. Les concentrations en métaux restent identiques à celles utilisées dans le cas d'une teneur en nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1}. Nous avons choisi d'opérer à une concentration de ligand H_6TPAEN égale à 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} afin de limiter au maximum les risques de précipitation. Nous avons montré dans le paragraphe précédent que les résultats étaient équivalents pour des rapports ligand / métaux supérieurs à 0,25. Une concentration de 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} correspondant à un rapport ligand / métaux de 0,5 nous assure un résultat fiable. La Figure 49 présente les valeurs des coefficients de distribution et

des facteurs de séparation obtenus à différentes acidités pour un rapport ligand / métaux de 0,5.

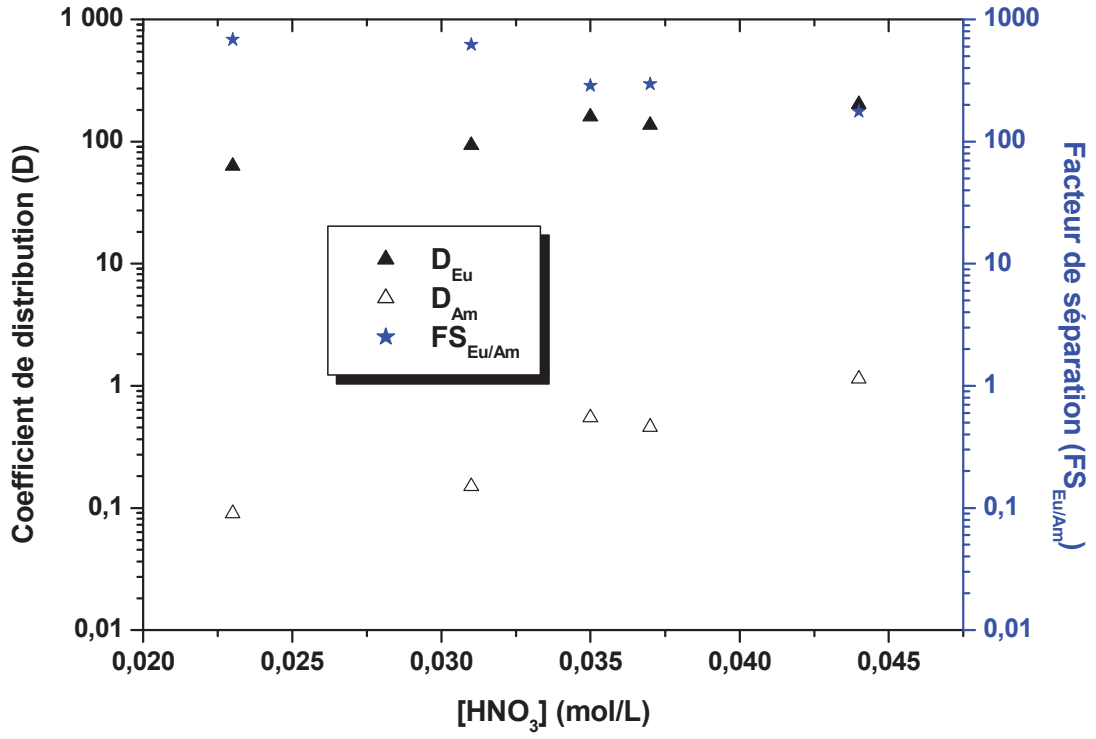


Figure 49. Variation des coefficients de distribution de l'europium et de l'américium ainsi que du facteur de séparation en fonction de la concentration en acide nitrique pour un rapport $[H_6TPAEN]$ / $([Eu^{3+}] + [Am^{3+}] + [Cm^{3+}]$ = 0,5. Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1{,}3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu^{3+}] = 1{,}1.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am^{3+}] = 4{,}5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$; $[^{244}Cm^{3+}] = 1{,}92.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$. Phase aqueuse: $[H_6TPAEN] = 6{,}55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 3 $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable.

Les coefficients de distribution des éléments diminuent de façon quasi linéaire quand l'acidité diminue comme dans le cas d'une force ionique de 1 $mol.L^{-1}$. Il est à noter que les domaines d'acidité sont différents du fait de plus grande force ionique qui joue un rôle sur la complexation. Cependant la tendance reste similaire. Une faible acidité favorise la désextraction du métal en phase aqueuse par le ligand et diminue ainsi le coefficient de distribution. La variation du coefficient de distribution de l'américium diminue de façon linéaire comme pour l'europium. Nous remarquons également que les coefficients de distribution de l'américium sont très voisins de ceux obtenus pour une concentration de nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$ alors que ceux de l'europium sont nettement plus élevés. Ceci peut

s'expliquer une nouvelle fois par la sélectivité très élevée du ligand pour l'américium. L'europium n'est quasiment pas complexé par le ligand et reste donc libre. Comme la concentration en nitrate de sodium est plus forte, l'extraction par le TODGA est favorisée de part le mécanisme d'extraction par paire d'ions (cf PDCA) et donc le coefficient de distribution de l'europium est augmenté. Ce coefficient de distribution correspond à celui obtenu lors de l'extraction de l'europium par le TODGA pour une concentration de nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$. Les facteurs de séparation élevés observés sont dus à l'effet de ces phénomènes.

En traçant comme dans les cas précédents le logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique (Figure 50), nous voyons que la pente de l'europium est cette fois de 2 indiquant que deux 2 protons sont échangés par métal complexé. Cette valeur est supérieure à celle obtenue avec une concentration de nitrate de sodium de 1 $mol.L^{-1}$ tout comme dans le cas du PDCA. Ce phénomène peut être lié à une acidité plus faible favorisant la complexation. Cependant nous avons déjà remarqué que plus la force ionique augmente et plus le pH augmente pour une complexation équivalente. Il est difficile de corréler de façon rigoureuse les acidités auxquelles la séparation a lieu pour les deux différentes concentrations de nitrate de sodium. La faible acidité semblerait l'emporter sur la force ionique dans le cas de l'europium. En effet cet élément étant peu complexé, il pourrait être très sensible à la moindre diminution d'acidité. Le nombre de protons échangés avec l'américium est cette fois de 4 alors qu'il était de 5 dans le cas d'une force ionique de 1 $mol.L^{-1}$. La pente supérieure dans le cas de l'américium illustre encore le fait que le facteur de séparation diminue quand l'acidité augmente.

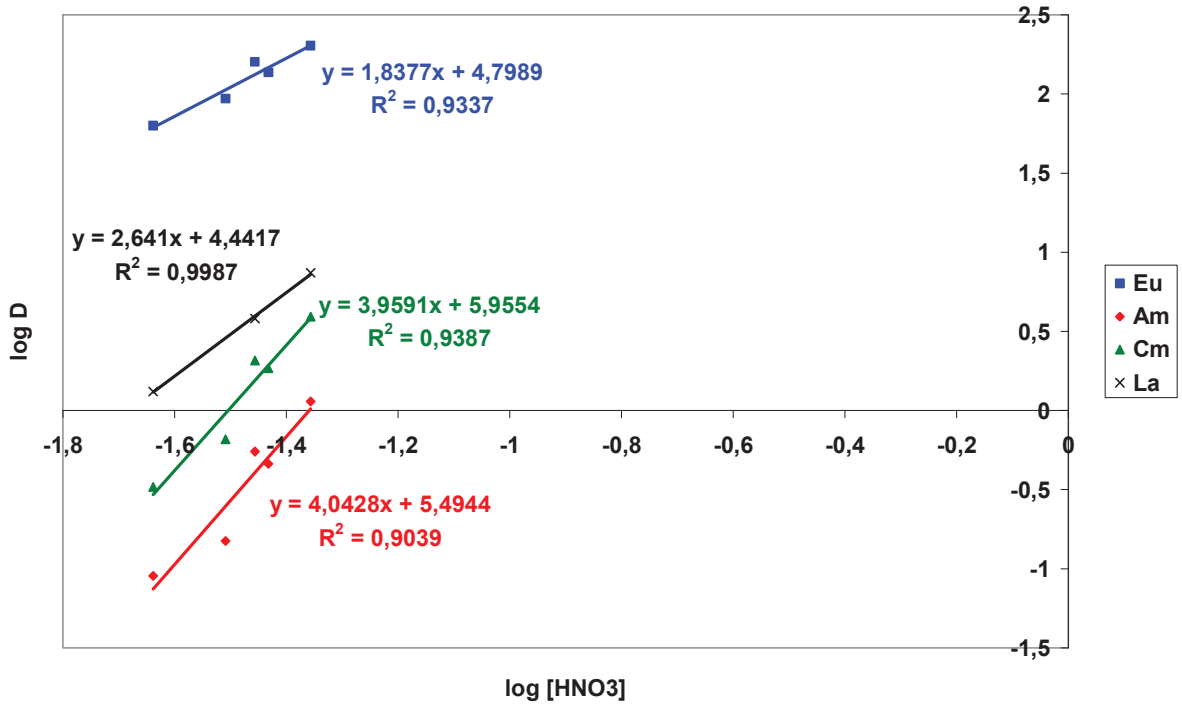


Figure 50. Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui de la concentration d'acide nitrique pour un [H_6TPAEN] / Σ[M^{3+}] = 0,5 et une concentration en nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}. Milieu non radioactif : Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [H_6TPAEN] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable ; Milieu radioactif : Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$^{152}Eu^{3+}$] = 1,1.10^{-8} mol.L^{-1} ; [$^{241}Am^{3+}$] = 4,5.10^{-7} mol.L^{-1} ; [$^{244}Cm^{3+}$] = 1,92.10^{-8} mol.L^{-1}. Phase aqueuse [H_6TPAEN] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; [HNO_3] variable

Nous avons estimé le facteur de séparation $FS_{La/Am}$ en réalisant deux expériences identiques avec les mêmes solutions aqueuses de désextraction en milieu radioactif ou non comme pour le ligand PDCA (cf paragraphe 1.5.1). Les coefficients de distribution de l'américium(III) et du lanthane(III) ainsi que les facteurs de séparation sont présentés sur la Figure 51. Les coefficients de distribution de l'europium ne sont pas représentés pour des raisons d'échelle mais nous avons bien vérifié qu'ils sont similaires, à la sensibilité des appareils de mesure près, dans les deux séries d'expériences.

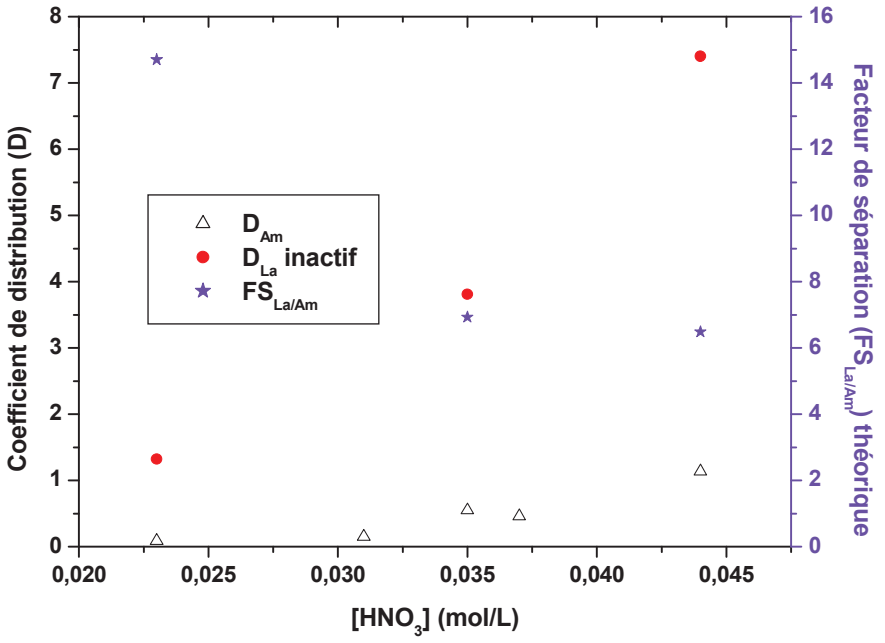


Figure 51. Estimation du facteur de séparation américium / lanthane pour un rapport $[H_6TPAEN] / \Sigma[M^{3+}] = 0,5$ par comparaison entre les expériences réalisées en milieu radioactif ou non à différentes acidités pour une concentration en nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$. Milieu non radioactif : Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6,55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; Phase aqueuse $[H_6TPAEN] = 6,55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3] = 3$ $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable ; Milieu radioactif : Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}] = 1,3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu^{3+}] = 1,1.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am^{3+}] = 4,5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$; $[^{244}Cm^{3+}] = 1,92.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$. Phase aqueuse $[H_6TPAEN] = 6,55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3] = 3$ $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable

La variation du coefficient de distribution du lanthane suit la même tendance que les autres métaux. Par analyse de la pente de la droite obtenue en Figure 50, nous notons un nombre de protons échangés de 2,6. Il y a donc entre 2 et 3 protons échangés avec le lanthane. Les facteurs de séparation $FS_{La/Am}$ obtenus, compris entre 7 et 14, sont supérieurs à ceux du ligand PDCA variant entre 1,9 et 2,1. Cependant, pour les deux ligands, le lanthane est moins bien séparé de l'américium que l'europium. Nous pouvons là encore supposer que le TODGA joue un rôle dans le cas des lanthanides. La constante de complexation du lanthane n'est pas connue et nous ne pouvons donc pas proposer un modèle comme pour le PDCA (cf schéma 6). Nous pouvons dire que le TODGA est plus sélectif de l'europium que du lanthane [34, 39] et que l'extraction avec le TODGA augmente d'autant plus que l'acidité augmente [35]. L'acidité a un effet positif sur le TODGA et négatif sur le ligand H_6TPAEN. Aux fortes acidités

auxquelles nous travaillons l'effet du TODGA est prépondérant vis-à-vis des lanthanides dont la constante de complexation avec le ligand est plus faible.

Finalement la Figure 52 présente les résultats obtenus pour la séparation américium / curium.

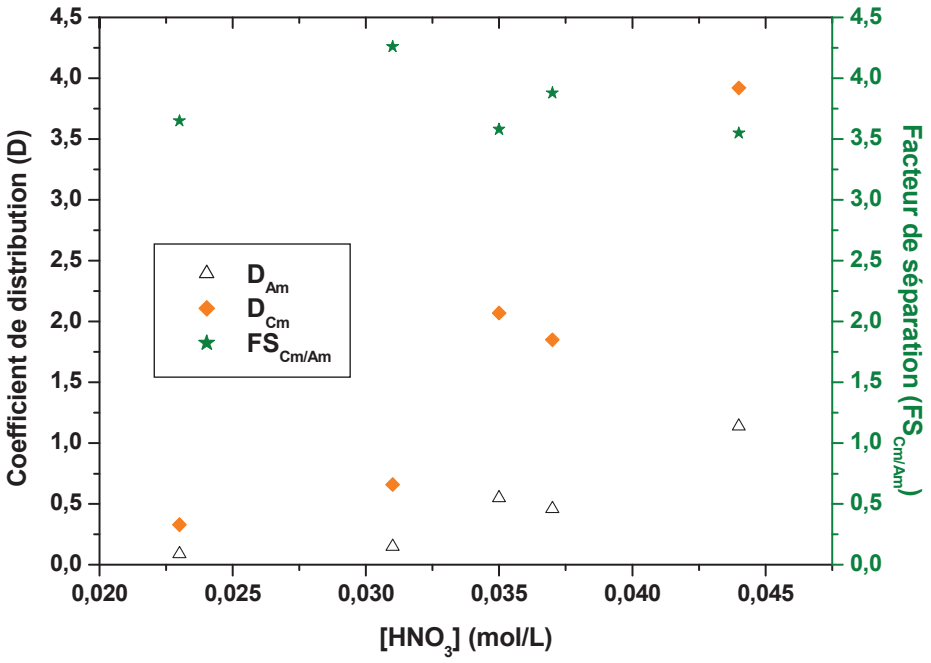


Figure 52. Variation des coefficients de distribution de l'américium et du curium ainsi que du facteur de séparation en fonction de la concentration en acide nitrique pour un rapport $[H_6TPAEN]$ / ($[Eu^{3+}]$ + $[Am^{3+}]$ + $[Cm^{3+}]$) = 0,5. Phase organique [TODGA] = 0,1 $mol.L^{-1}$ dans le TPH ; $[Eu^{3+}]$ = $1,3.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$; $[^{152}Eu^{3+}]$ = $1,1.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$; $[^{241}Am^{3+}]$ = $4,5.10^{-7}$ $mol.L^{-1}$; $[^{244}Cm^{3+}]$ = $1,92.10^{-8}$ $mol.L^{-1}$ Phase aqueuse $[H_6TPAEN] = 6,55.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[NaNO_3]$ = 3 $mol.L^{-1}$; $[HNO_3]$ variable.

La variation des coefficients de distribution du curium en fonction de l'acidité suit la tendance observée pour les autres éléments. Nous retrouvons encore la sélectivité du ligand pour l'américium par rapport au curium avec un facteur de séparation moyen de 3,5. Il est à noter que contrairement au cas précédent, où la teneur en nitrate de sodium était de 1 $mol.L^{-1}$, le facteur de séparation est constant sur la gamme d'acidité étudiée. Ceci peut s'expliquer par les pentes des droites de la Figure 50. En effet nous notons que le nombre de protons échangés est de 4 pour les deux métaux. La variation d'acidité affecte les coefficients de distribution des métaux de la même façon d'où une valeur constante du facteur de séparation. Enfin nous prouvons conclure qu'avec le ligand H_6TPAEN, il est possible de séparer à la même acidité l'américium des autres éléments. En effet, à une concentration de nitrate de

sodium de 3 mol.L^{-1} et pour une acidité de 0,035 mol.L^{-1}, les facteurs de séparation entre l'américium et les autres éléments sont de 3,5 ; 7 et 300 pour le curium, le lanthane et l'europium respectivement. Nous pouvons donc séparer l'américium sélectivement en phase aqueuse et maintenir les autres métaux en phase organique pour une acidité de 0,035 mol.L^{-1}. Ceci prouve bien que le ligand H_6TPAEN est très efficace. Cependant il présente des inconvénients dus notamment à sa faible solubilité. L'architecture moléculaire est donc intéressante et cette famille reste à étudier afin d'optimiser les séparations. Le paragraphe suivant traite du ligand H_5TPAEN, pour lequel nous avons fait varier la position de la fonction acide carboxylique. Ces résultats permettront de voir l'influence de la fonction acide carboxylique ainsi que de savoir si nous pouvons accroître la solubilité par ajout de fonctions hydrophiles sur des positions n'intervenant pas dans la complexation.

3.2.2 Utilisation du ligand H_5TPAEN

Dans le but de contrôler l'influence de fonction acide carboxylique, nous avons réalisé la synthèse du ligand H_5TPAEN (Schéma 15). Avant de tester son efficacité sur la séparation actinides(III) / lanthanides(III), nous avons fait des essais de désextraction avec un mélange europium(III) / lanthane(III) en présence de TODGA dans les mêmes conditions que son analogue H_6TPAEN. Nous n'observons pas de désextraction des lanthanides en présence d'une quantité équimolaire de ligand même à un pH supérieur à 4 (Figure 53). Les coefficients de distribution restent supérieurs à 100, ce qui correspond à la valeur du TODGA pour une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}. La légère diminution observée correspond au fait que la quantité de proton devient très faible ce qui affecte l'extraction par le TODGA. De plus la différence entre les coefficients de distribution est due à la sélectivité intrinsèque du TODGA et non au ligand.

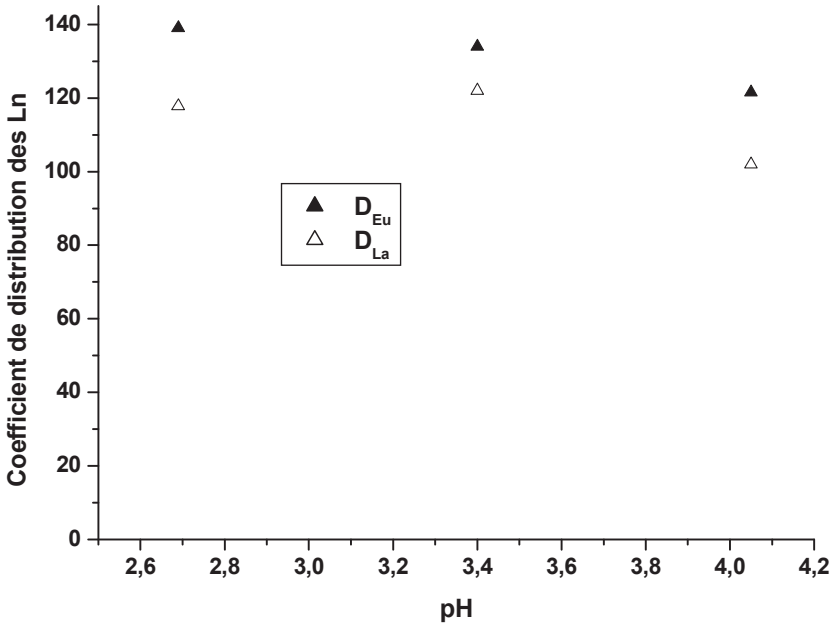


Figure 53. Variations des coefficients de distribution de l'europium et du lanthane pour un rapport [H_5TPAEN] / ([Eu^{3+}] + [La^{3+}]) = 1 en fonction du pH. Phase organique [TODGA] = 0,1 mol.L^{-1} dans le TPH ; [Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 6,55.10^{-4} mol.L^{-1} ; Phase aqueuse [H_5TPAEN] = 1,31.10^{-3} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} ; pH variable.

Nous avons réalisé une étude par spectrométrie de masse à ionisation électrospray d'un mélange équimolaire d'europium et de ligand H_5TPAEN à pH = 4. Aucun complexe n'est formé confortant les résultats d'extraction liquide-liquide. Nous observons seulement le ligand seul dont la masse m/z vaut 600. Le fait que ce ligand ne complexe pas peut s'expliquer d'après les cristaux obtenus par diffraction des rayons X pour le ligand H_6TPAEN.[63] Le métal est déca-coordiné avec les six atomes d'azote et les quatre atomes d'oxygène des acides carboxyliques. Ceci est possible car les fonctions acides sont très proches du site de coordination. Dan le cas du ligand H_5TPAEN les fonctions carboxyliques sont trop éloignées pour venir interagir avec le métal. Cependant le ligand TPEN, qui ne possède de fonction acide carboxylique, complexe les lanthanides par ses six atomes d'azote.[57] Le ligand H_5TPAEN devrait normalement pouvoir complexer le métal même sans l'aide des acides carboxyliques. Nous pouvons en déduire que la présence des groupements électroattracteurs, en position *méta* de l'azote de la pyridine, diminue la densité électronique de cet atome à tel point que la complexation n'est plus possible.

4. Conclusion

Nous n'avons pas pu établir de corrélation entre les résultats d'extraction liquide-liquide obtenus avec le ligand PDCA et ceux obtenus en nanofiltration-complexation. Cette différence est liée au fait que la membrane ne retient que l'espèce $[Ln(PDCA)_3]^{3-}$ alors qu'en extraction liquide-liquide tous les complexes sont extractibles. Cependant le ligand PDCA permet de séparer efficacement en extraction liquide-liquide l'américium de l'europium en présence de TODGA. Dans les conditions retenues, le facteur de séparation $FS_{Eu/Am}$ vaut 10. Néanmoins, la séparation lanthane / américium reste la plus délicate avec un facteur de séparation $FS_{La/Am}$ de 2. Nous avons synthétisé de nouveaux dérivés du PDCA mais la substitution de groupements électroniquement donneurs ou attracteurs en *para* de l'azote n'apporte aucune modification sur la sélectivité américium / europium. Cependant, il est possible de tirer profit de ces observations. En effet, en introduisant une longue chaîne lipophile, nous pourrions utiliser ce ligand pour extraire les actinides(III) en phase organique selon le schéma de procédé retenu tout en conservant la sélectivité du PDCA.

Nous avons également synthétisé des dérivés hydrosolubles du ligand TPEN qui présente des propriétés intéressantes de séparation entre les actinides(III) et les lanthanides(III). Le ligand H_6TPAEN a montré de très bons résultats pour les séparations américium(III) / lanthanides(III) ainsi qu'américium(III) / curium(III). En effet, à une concentration de nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$ et pour une acidité de 0,035 $mol.L^{-1}$, les facteurs de séparation entre l'américium et les autres éléments sont de 3,5 ; 7 et 300 pour le curium, le lanthane et l'europium respectivement. Nous pouvons donc séparer l'américium sélectivement en phase aqueuse et maintenir les autres métaux en phase organique à une acidité de 0,035 $mol.L^{-1}$. Malheureusement, la solubilité du ligand H_6TPAEN est limitée. Pour une concentration de nitrate de sodium atteint 3 $mol.L^{-1}$, la concentration en ligand ne peut excéder 10^{-3} $mol.L^{-1}$. La solubilité dans l'eau sans sel de fond ne dépasse pas 2.10^{-2} $mol.L^{-1}$.

Si ligand H_6TPAEN s'est montré très efficace pour la séparation actinides(III) / lanthanides(III) ainsi que pour la séparation américium(III) / curium(III), ce n'est pas le cas de son homologue H_5TPAEN. Aucune complexation n'est observée avec la fonction acide carboxylique en *méta* de l'azote tandis qu'en *ortho*, dans le cas du ligand H_6TPAEN, la sélectivité est améliorée. Cette amélioration par rapport au TPEN, composé de référence, s'explique par le rapprochement spatial de la fonction acide conduisant à un effet chélatant plus important. La position des groupements chélatants, qui sont aussi électro-attracteurs, est donc déterminante.

Chapitre 3 : Utilisation de membranes inorganiques de nanofiltration pour la séparation Eu^{3+} / La^{3+}

Ce chapitre est axé sur la séparation Eu^{3+} / La^{3+} qui est un bonne approche de la séparation Am^{3+} / Ln^{3+}. En effet les résultats obtenus lors de la thèse d'Antoine SORIN ont montré que la séparation intra lanthanide avec des membranes organiques pouvait s'extrapoler à la séparation actinides(III) / lanthanides(III) grâce à la spéciation des espèces en solution. Dans cette optique, des conditions expérimentales pour la séparation Eu^{3+} / La^{3+} ont été mises au point avec des membranes inorganiques afin de pouvoir prédire leur comportement en milieu radioactif.

Nous décrirons tout d'abord les caractéristiques des membranes utilisées. Puis nous montrerons l'influence de l'ajout de ligands polyaminocarboxyliques (DTPA, EDTA et HEDTA) sur la séparation Eu^{3+} / La^{3+} et enfin celle du ligand PDCA dont le comportement est différent.

1. Description de la membrane

Les membranes utilisées sont disponibles commercialement. Elles appartiennent à la gamme CéRAM^{TM} de chez TAMIS INDUSTRIES (Nyons, 26). Elles sont constituées de plusieurs éléments. La couche filtrante repose sur un support tubulaire en titane d'une longueur de 25 cm environ avec un diamètre extérieur de 10 mm. Trois canaux, dont le diamètre hydrodynamique est de 3,6 mm (soit une surface hydrodynamique (s) de 0,33 cm^2), permettent le passage du fluide au sein de la partie creuse. Pour ce type de géométrie la surface spécifique, notée S, est de 0,0094 m^2. La couche nanofiltrante est constituée d'un mélange d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium (TiO_2-ZrO_2) et la gamme de seuils de coupures employés varie entre 1 et 8 kD. Le domaine d'application de ces membranes se situe entre la nanofiltration et l'ultrafiltration fine. Les membranes inorganiques composées d'oxydes minéraux sont susceptibles d'être plus résistantes vis-à-vis de la radiolyse que les membranes organiques composées de polymères.

1.1 Structure MEB

D'après les données du constructeur, la membrane CéRAM^{TM} est composée de trois couches : une couche active nanofiltrante, une couche intermédiaire et une couche support. Le cliché de la Figure 54 a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage avec une membrane de seuil de coupure 1 kD. Les trois couches sont nettement visibles avec une épaisseur moyenne de 700 nm pour la couche active qui est à l'origine des propriétés de rétention de la membrane. Bouranene et al[74] estiment la valeur moyenne du rayon de pore à 1,18 nm pour une membrane de même seuil de coupure, fabriquée par le même constructeur, mais appartenant à la famille Filtanium^{TM} (couche active en TiO_2).

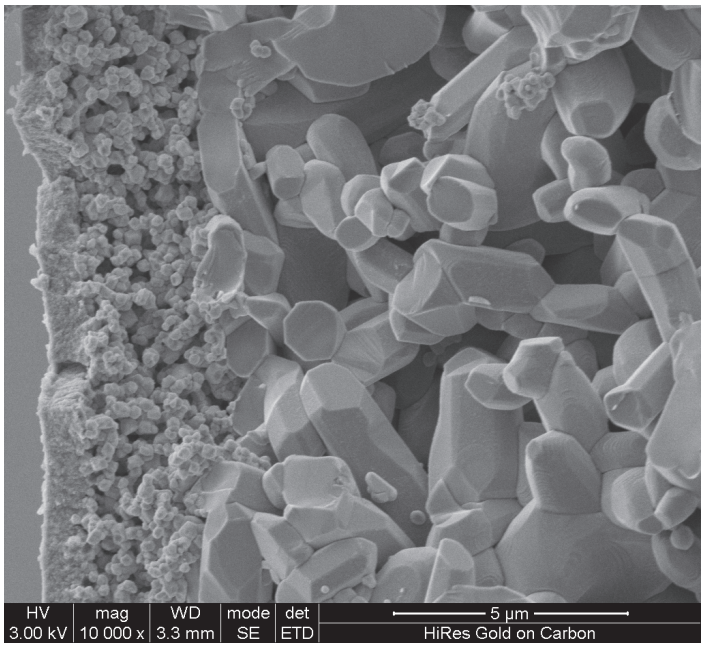


Figure 54. Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une tranche de la membrane CéRAM^{TM} de seuil de coupure de 1 kD.

1.2 Mesure du seuil de coupure

Les mesures ont été effectuées avec la membrane CéRAM^{TM} de 8 kD selon les données du constructeur. Les mesures sont réalisées à l'aide de polyéthylène glycols de masses moléculaires connues qui sont des solutés neutres utilisés habituellement pour la mesure des seuils de coupure.[74-80] Par convention le taux de rétention correspond à la masse moléculaire pour laquelle 90% du soluté sont retenus par la membrane. La concentration molaire de

polyéthylène glycol est choisie de façon à reproduire au mieux les conditions opératoires optimisées pour les études de séparation des lanthanides. La concentration totale en PEG est de 5.10^{-4} mol.L^{-1} avec un débit de 150 L.h^{-1} et une contre pression de 1 bar (voir paragraphe suivant). L'influence du pH a également été vérifiée. Les résultats de la Figure 55 indiquent que dans ces conditions le seuil de coupure est voisin de 2,7 kD et ce quel que soit le pH d'étude. Cette valeur est bien différente de celle donnée par le constructeur mais ce dernier ne donne pas les conditions dans lesquelles cette valeur a été obtenue. Des mesures de seuil de coupure de membranes inorganiques apparaissent également dans la littérature[74-80] mais les conditions mises en œuvre sont différentes de celles que nous utilisons (concentration en PEG et contre pression élevées). La faible contre-pression peut expliquer cette différence.

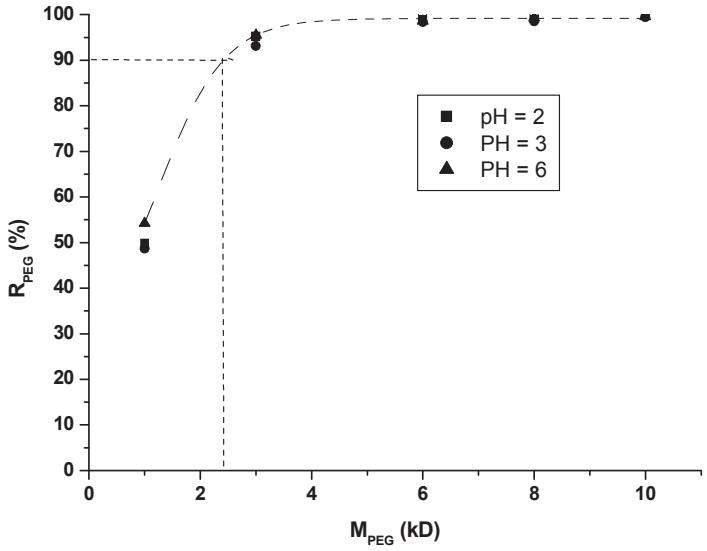


Figure 55. Mesure du seuil de coupure de la membrane CéRAM^{TM} (8 kD selon le constructeur) à différents pH. [PEG] = 5.10^{-4} mol.L^{-1}, ΔP = 1 bar, Jv = 35 L.m^{-2}.h^{-1}, U = 150 L.h^{-1}, V_t = 1,2 m.s^{-1}.

1.3 Propriétés de rétention de la membrane

La membrane de seuil de coupure donné à 8 kD a servi de référence pour la mise au point des conditions de séparation. D'un point de vue pratique elle présente une meilleure perméabilité à l'eau et les débits sont donc plus importants. Ceci nous permet de prélever

rapidement le volume nécessaire de perméat sans perturber l'hydrodynamique du système pendant un temps trop long.

1.3.1 Choix des conditions opératoires

Le choix de la filtration tangentielle limite le colmatage des pores. Trois facteurs principaux sont à l'origine de ce phénomène :

- adsorption de macromolécule sur la membrane ;
- obstruction mécanique des pores par capture de particules de taille voisine aux pores ;
- formation d'une couche appelée « polarisation de concentration » ou « couche gel ».

Ce dernier phénomène est le résultat de l'accumulation de soluté au contact de la membrane. Grâce à une filtration tangentielle, les molécules qui pourraient s'accumuler à la surface sont déplacées plus facilement, limitant ce phénomène par rapport à la filtration frontale (Figure 56). En effet, le soluté et le solvant sont entraînés à la surface de la membrane par transport convectif. Une partie du solvant est alors retirée et la majorité du soluté est retenue d'un seul côté de la membrane.

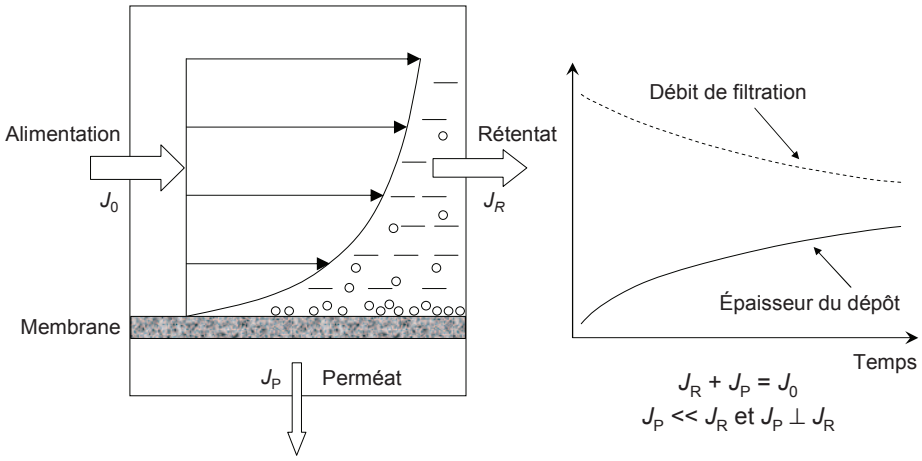


Figure 56. Principe de la filtration tangentielle (J_0 : flux d'alimentation ; J_R : flux de rétentat ; J_P : flux de perméat)

L'accumulation d'espèces chimiques proche de la surface conduit à une augmentation de la concentration plus importante dans la couche limite que dans le coeur de la solution. Ceci provoque l'apparition d'un flux de diffusion antagoniste qui tend à équilibrer les concentrations. La concentration d'espèces à la surface augmente jusqu'à ce que le flux

convectif (J_C), dirigé vers la membrane sous l'action du gradient de pression, et le flux diffusif (J_D), de sens opposé, s'équilibrent (Figure 57). Ce phénomène, appelé polarisation de concentration, est responsable de la diminution du taux de rétention et du flux volumique du perméat par rapport à celui de l'eau pure (Figure 57). De plus, aux pressions élevées, l'accumulation de matière peut former une couche visqueuse appelée couche gel. Un débit d'écoulement tangentiel élevé permet également de limiter ce phénomène. Nous avons donc choisi d'opérer à un débit d'entrée de 150 $L.h^{-1}$ correspondant à une vitesse d'écoulement tangentiel (V_t) de 1,2 $m.s^{-1}$ qui permet ainsi d'éliminer les potentielles accumulations de matière en surface. Cette vitesse fixée, il faut alors déterminer la contre-pression adéquate. Une valeur de 1 bar a été retenue afin de limiter l'apparition de la couche gel tout en permettant le transport des solutés au travers de la membrane.

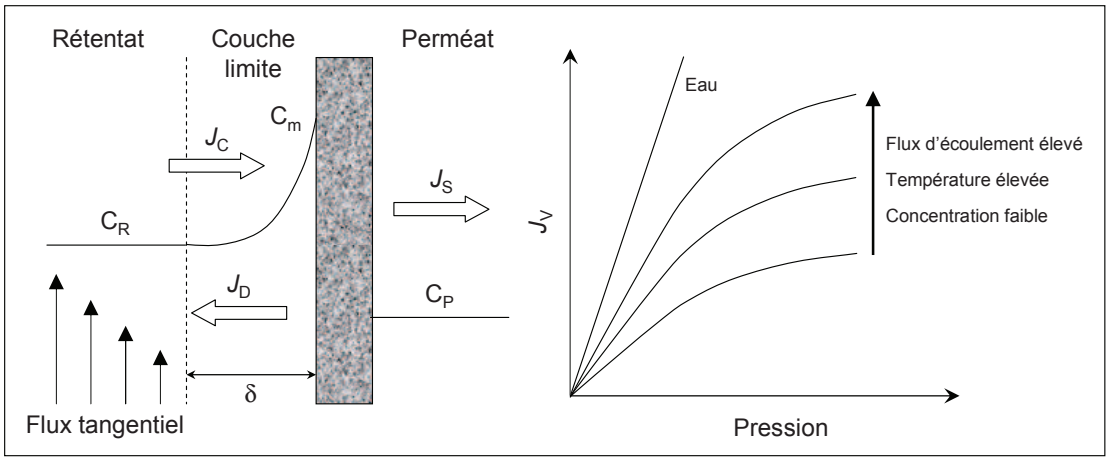


Figure 57. Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration (J_C : flux de convection ; J_D : flux de diffusion ; J_S : flux de soluté à travers la membrane ; J_V : flux volumique de perméat ; C_R : concentration du rétentat ; C_m : concentration à l'interface membrane/solution ; C_P : concentration du perméat ; δ : épaisseur de la couche limite)

1.3.2 Effet du pH

La majeure partie des études de rétention sont effectuées en faisant varier le pH. En effet, comme nous le verrons par la suite, les ligands utilisés ont un pouvoir complexant vis-à-vis des métaux qui est fonction du pH. Il semblait donc naturel d'étudier l'influence de ce dernier sur les taux de rétention de la membrane afin de mettre en évidence une éventuelle interaction entre les deux phénomènes. La gamme de pH étudiée va de 1,5 à 6. En effet, pour des valeurs supérieures, les lanthanides peuvent précipiter. Afin d'éviter ce phénomène, la

limite supérieure de pH a donc été fixée à 6. La limite inférieure est imposée par la résistance de la membrane vis-à-vis de l'acidité. La température a été fixée à 20°C. La Figure 58 montre l'évolution de la rétention d'un mélange équimolaire d'ions Eu^{3+} et La^{3+} en fonction du pH. La membrane retient de la même façon les deux lanthanides. Ces propriétés sont intrinsèques à la membrane qui ne permet pas de séparer des ions de même état d'oxydation (voir loi de DONNAN, équation 2). Nous voyons également que les taux de rétention sont supérieurs à 95% pour des pH supérieurs à 2,5. Le point isoélectrique (PIE) de la membrane, pH pour lequel la charge de la membrane est nulle, est supérieur à 4,5.[81, 82] De plus cette valeur est déterminée à l'aide de KCl. Or la charge de l'ion influe fortement sur le potentiel zéta et donc le PIE.[16, 17] Plus la charge de l'ion est grande et plus la membrane est fortement chargée. Dans le cas du calcium Ca^{2+}, la membrane reste toujours positive quel que soit le pH.[17] Il est raisonnable de supposer que dans le cas d'un mélange de cations de degré d'oxydation III comme les lanthanides, la membrane demeure chargée positivement dans la gamme de pH de travail. Il en résulte une forte répulsion électrostatique entre la membrane chargée positivement et les ions de degré d'oxydation III conduisant ainsi à des rétentions élevées.

Cependant nous voyons que la rétention diminue aux fortes acidités. En effet, à ces valeurs de pH, la concentration en protons devient élevée et ces derniers peuvent interagir avec les sites ionisables de la membrane [83]. A pH = 1,5 la concentration d'ions H^+ est 60 fois supérieure à celle des lanthanides. Ce phénomène conduit à une modification des propriétés de perméabilité de la membrane et à une légère diminution du taux de rétention des lanthanides.

De plus, le pH du perméat diffère de celui de la solution d'alimentation. Les ions H^+ sont plus mobiles que les ions Ln^{3+}. Comme les lanthanides sont fortement rejetés, les protons passent au travers de la membrane pour maintenir l'électroneutralité avec les ions NO_3^- qui sont perméables quand la membrane est chargée positivement. Une rétention négative des protons est alors observée.[84] Dans le cas d'un mélange d'ions M^{3+}, M^{2+} et M^+, une rétention négative des ions M^+ peut être observée.[77] Le pH du perméat diminue ce qui signifie que la concentration en protons dans le perméat est supérieure à celle dans le rétentat, d'où une rétention négative. Ce phénomène est d'autant plus marqué aux pH élevés où la concentration en proton est faible et où le pH est sensible à la variation de concentration de ces derniers. Dans tous les graphiques représentés, le pH en abscisse est celui du perméat.

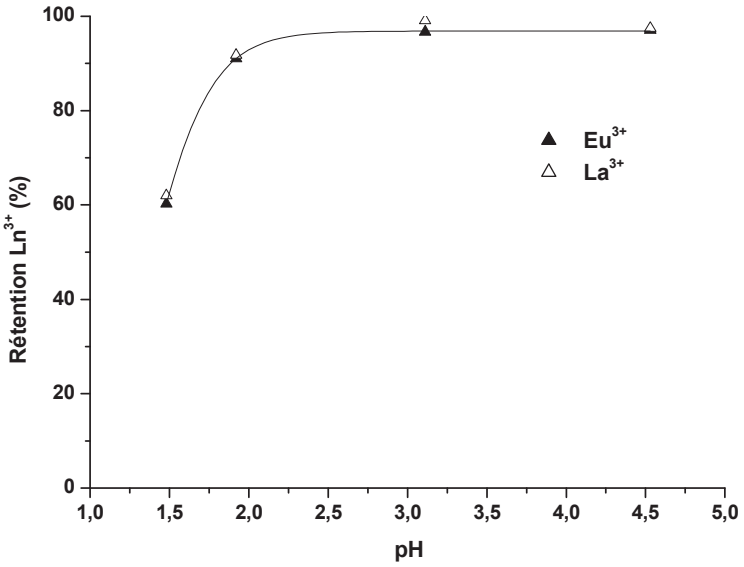


Figure 58. Rétention d'un mélange équimolaire $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} par la membrane CéRAM^{TM} 8 kD en fonction du pH. Conditions : U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; J_V = 45 L.m^{-2}.h^{-1}

1.3.3 Modèle de transport d'un soluté

Le transport d'un soluté à travers une membrane de nanofiltration peut être décrit par le modèle « Donnan Steric partioning Pore Model » (DSPM).[83] Nous obtenons alors une équation étendue de Nernst-Planck (Equation 17).

$$J_s = -K_{s,d} D_s \frac{dc_s^m}{dx} + K_{s,c} J_v c_s^m - K_{s,d} D_s \frac{z_s F c_s^m}{RT} \frac{d\psi^m}{dx} \qquad \textbf{Équation 17}$$

où J_s est le flux de soluté à travers la membrane (mol.m^{-2}.s^{-1}), $K_{s,d}$ le facteur de gêne stérique diffusif du soluté s, D_s son coefficient de diffusion (m^2.s^{-1}), c_s^m la concentration de l'espèce s dans la membrane (mol.L^{-1}). $K_{s,c}$ correspond au facteur de gêne stérique convectif de l'espèce s, J_v est le flux volumique de perméat (m.s^{-1}), z_s la charge de l'espèce s, F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}), T la température exprimée en Kelvin et ψ^m le potentiel électrostatique de la membrane en Volt.

Le premier terme du membre de droite décrit le transport du soluté s par diffusion (D), le second décrit le transport par convection (C) et le dernier le transport par électromigration (EM). Le terme D est fonction du gradient de concentration de l'espèce, le terme C est

fonction du gradient de pression et le terme EM dépend du gradient de potentiel électrique. A. Sorin a simulé numériquement la contribution des différents mécanismes de transport appliqués au gadolinium (III) en fonction de la densité de charge volumique de la membrane[8]. Les résultats sont donnés dans la Figure 59. Cette simulation montre que dans le cas des membranes fortement chargées positivement, la diffusion est le principal mécanisme de transport des lanthanides(III). La convection, dépendant de la pression, contribue peu au transport du soluté. La contre-pression de 1 bar appliquée au système est donc suffisante dans le cas des membranes inorganiques.

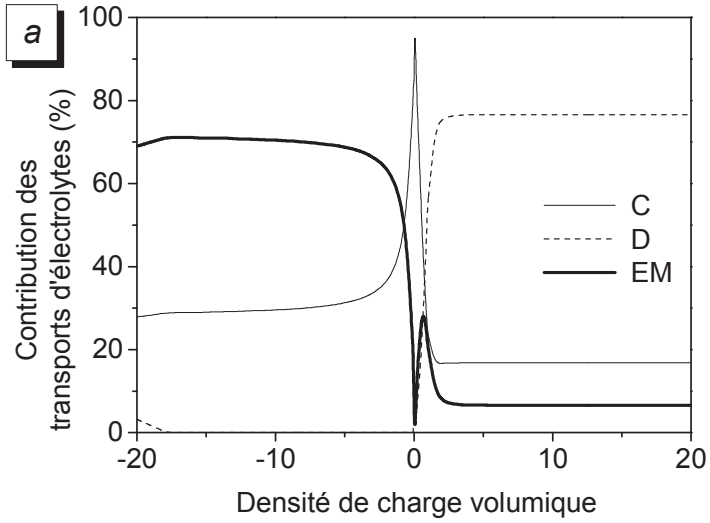


Figure 59. Simulation numérique des différents mécanismes de transport en fonction de la densité volumique de charge dans le cas du chlorure de gadolinium d'après [8]. C : Convection, D : diffusion, EM : électromigration.

1.3.4 Effet du seuil de coupure

La variation de rétention de l'europium(III) et du lanthane(III) en mélange équimolaire a été étudiée en fonction du pH avec des membranes de différents seuils de coupure. La concentration totale en lanthanides reste identique à celle du paragraphe précédent. Sur la Figure 60, seule la rétention du lanthane est représentée pour plus de clarté. La rétention de l'europium est identique dans ces conditions. Les courbes sont similaires montrant ainsi que la forte rétention des ions au degré d'oxydation 3 n'est pas fonction du seuil de coupure dans la gamme étudiée. Ce paramètre a juste une influence sur le débit de perméat.

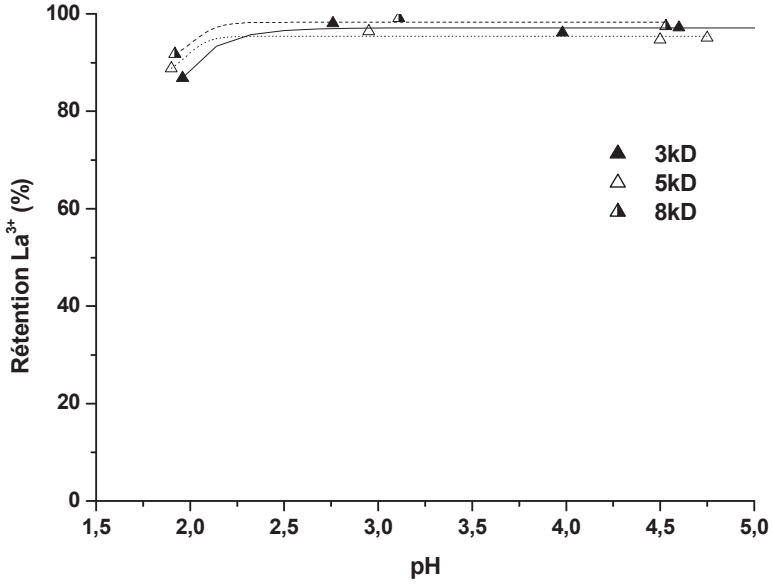


Figure 60. Rétention d'un mélange équimolaire $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} pour différentes membranes de la gamme CéRAM^{TM} en fonction du pH.
Conditions : U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; J_V = 20 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 3 kD) ; J_V = 35 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 5 kD) ; J_V = 45 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 8 kD).

1.3.5 Influence de la force ionique

Comme la charge des ions a une forte influence sur le taux de rétention, l'effet de la concentration totale en lanthanides(III) sur la rétention a été étudiée. La Figure 61 illustre ce résultat. Le taux de rétention diminue comme une exponentielle décroissante avec la concentration en lanthane(III). Ce phénomène est lié à l'augmentation de la force ionique qui entraîne ainsi la diminution de l'épaisseur de la double couche active conduisant à une diminution de rétention des ions.[16] De plus, la valeur du flux volumique de perméat (J_V) diminue lorsque la concentration en lanthane augmente. Nous avons également vérifié ce phénomène avec une faible concentration en lanthane(III) (5.10^{-4} mol.L^{-1}) en ajoutant du nitrate de sodium comme sel de fond. Pour une teneur de 0,2 mol.L^{-1} en nitrate de sodium, la rétention du lanthane(III) est de 10% sur toute la gamme de pH étudiée.

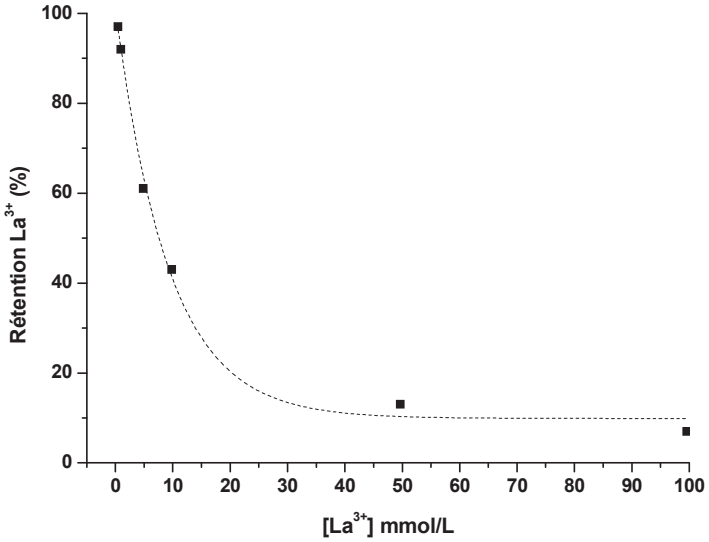


Figure 61. Rétention du lanthane(III) à pH = 3 en fonction de sa concentration initiale avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD. Conditions : ΔP = 1 bar ; U = 150 L.h^{-1}, V_t = 1,2 m.s^{-1}.

Enfin, il est également possible de mettre en évidence l'influence de la force ionique en modifiant les conditions opératoires de régulation du pH. En effet, lors de toutes les expériences, le pH initial est ajusté à 5 environ. Il diminue progressivement par ajout d'acide nitrique concentré pour ne pas trop modifier le volume dans le réacteur. La rétention reste constante puis diminue pour des valeurs de pH inférieures à 2 comme discuté dans le paragraphe 1.3.2. Lorsque l'expérience est réalisée en partant de pH = 1 ($[H^+] = [NO_3^-] \approx 0,1$ mol.L^{-1}) la rétention est très faible également et le demeure même en augmentant le pH par ajout de NaOH. La concentration en Na^+ vaut alors environ 0,1 mol.L^{-1} vers pH = 5 et la rétention des ions La^{3+} est quasi nulle (Figure 62). Les membranes minérales utilisées sont plus sensibles à la force ionique que les membranes organiques utilisées par A. Sorin dans sa thèse [8] où les expériences pouvaient être réalisées en partant de pH = 1,3 ou 5.

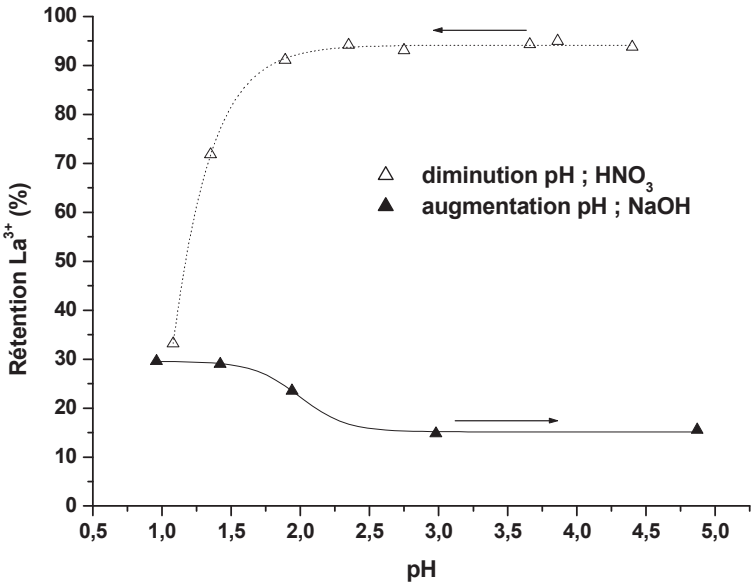


Figure 62. Influence du sens de variation du pH sur la rétention du lanthane(III). Conditions : $[La^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; U = 150 L.h^{-1} ; ΔP = 1 bar, V_t = 1,2 m.s^{-1}.

2. Influence de l'ajout de ligands polyaminocarboxyliques sur la séparation Eu^{3+} / La^{3+}

2.1 Ajout d'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA)

2.1.1 Rétention en fonction du pH

Nous avons vu que la membrane seule retenait à plus de 95 % les lanthanides(III) pour des concentrations inférieures à 10^{-3} mol.L^{-1} et des pH compris entre 2 et 5. La charge des ions gouverne dans ce cas le taux de rétention. Nous nous sommes interrogés pour savoir si la séparation Eu(III) / La(III) était envisageable en ajoutant une quantité équimolaire de ligand DTPA qui a montré de très bons résultats en nanofiltration-complexation lors de la thèse d'A. Sorin.[8] Ce ligand forme avec les lanthanides des complexes du type $[DTPA\text{-}Ln]^{2-}$ (cf chapitre 1). La Figure 63 montre la variation du taux de rétention de l'europium(III) et du lanthane(III) en fonction du pH pour une quantité équimolaire de DTPA. Ces résultats sont comparés à la rétention des ions seuls par la membrane. Nous voyons que pour les deux ions, le taux de rétention diminue au fur et à mesure que le pH augmente. La membrane est chargée positivement dans la gamme de pH d'étude alors que les complexes formés sont négatifs. Ces derniers traversent la membrane de signe opposé et de porosité suffisamment élevée pour être

perméable à des complexes de quelques centaines de Dalton (Schéma 16). Il est possible de comparer ces résultats au cas du sulfate de calcium ($CaSO_4$) pour lequel le cation Ca^{2+} est fortement rejeté par la membrane chargée positivement tandis que l'anion SO_4^{2-} passe au travers de la membrane [76]. L'inverse se produit quand la membrane devient négative.

Ainsi, pour des pH compris entre 2 et 3, il n'est pas possible de retrouver le principe de nanofiltration-complexation avec le ligand DTPA en utilisant une membrane inorganique chargée positivement dans ces conditions. L'effet électrique semble plus important dans le cas des membranes minérales du fait de la forte charge de la membrane. Cette hypothèse se vérifie par les résultats de la littérature concernant la rétention des ions de degré d'oxydation II avec le DTPA.[85] En effet, dès lors que la membrane devient négative, le complexe négatif $[DTPA\text{-}M]^{3-}$ formé entre le DTPA et les ions de degré d'oxydation II, est fortement retenue par la membrane à pH = 6,5. Cependant, aucune séparation n'est possible car les ions sont totalement complexés par le ligand. Il n'est plus alors possible de jouer sur l'affinité du ligand vis-à-vis des ions. Nous notons enfin que la rétention du complexe est plus importante avec des membranes organiques dans les mêmes conditions opératoires.

Dans le cas des ligands formant des complexes chargés, la séparation par effet stérique n'est donc pas adaptée aux membranes minérales.

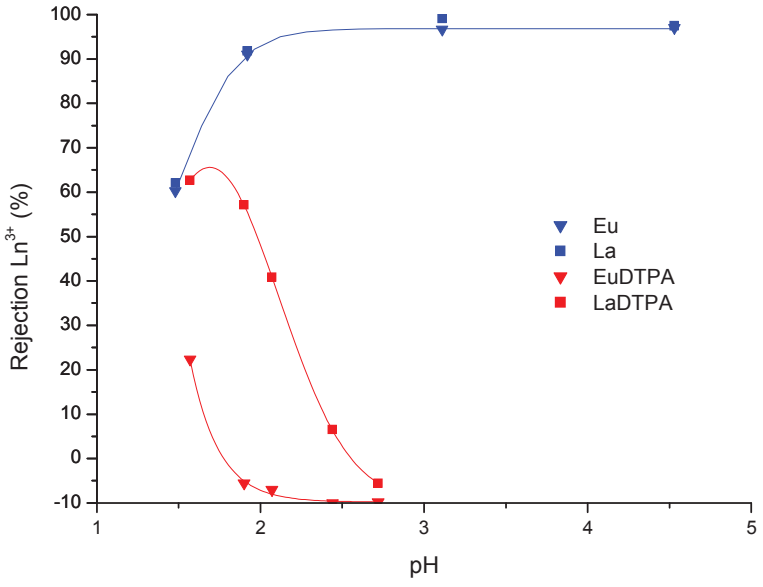


Figure 63. Effet de l'ajout de DTPA en quantité stoechiométrique sur la rétention d'un mélange équimolaire Eu^{3+} et La^{3+} en fonction du pH avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD. ΔP = 1 bar ; U = 150 $L.h^{-1}$; V_t = 1,2 $m.s^{-1}$; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; J_V = 45 $L.m^{-2}.h^{-1}$ (bleu) ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; [DTPA] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; J_V = 35 $L.m^{-2}.h^{-1}$ (rouge)

Cependant une sélectivité est observée du fait des différences de constantes de complexation du DTPA[30] avec l'Eu(III) et le La(III). En effet les calculs de spéciation montrent qu'à pH = 2 l'europium est totalement complexé par le DTPA alors que le lanthane reste libre (Figure 64). Les valeurs des constantes de protonation et de complexation utilisées sont données dans les Tableau 3 et Tableau 4. Ces calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux. A pH = 1,5 le lanthane est libre et son taux de rétention est similaire à celui obtenu sans DTPA alors que l'europium commence à être complexé et son taux de rétention est inférieur à celui du mélange Eu(III) / La(III) sans ligand.

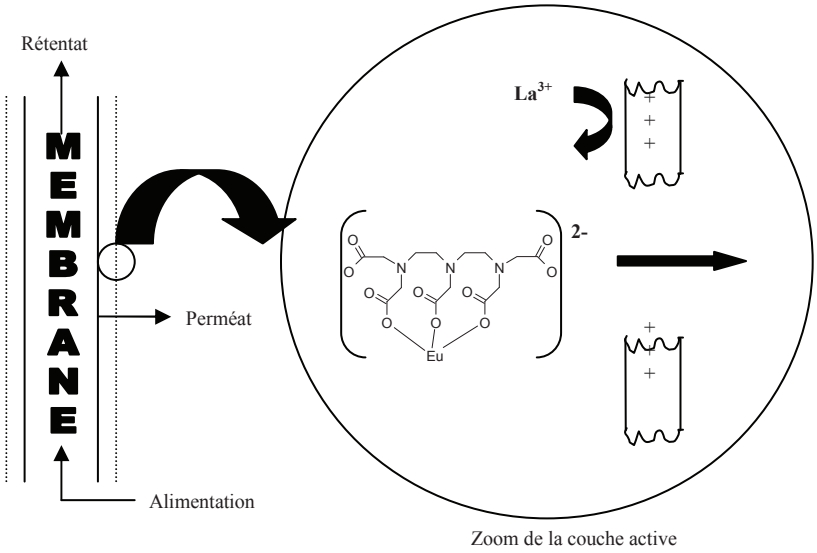


Schéma 16. Principe de séparation Eu^{3+} / La^{3+} avec le ligand DTPA et la membrane CéRAM^{TM} 8kD à pH = 2

Au fur et à mesure que le pH augmente, le pourcentage de métal complexé augmente et la rétention diminue. De ce fait, le facteur de séparation atteint une valeur maximum de 2,5 à pH = 1,9, qui correspond au maximum de différence de rétention, puis diminue jusqu'à 1 quand les deux métaux sont totalement complexés à pH = 2,7. Le décalage de pH des taux de rétention et de la spéciation peut s'expliquer par le fait que les constantes de complexation sont données pour une force ionique de 0,1 mol.L^{-1} en KCl alors que dans les expériences de nanofiltration la force ionique est environ égale à 0,001 mol.L^{-1}. Les constantes de complexation à force ionique très faible doivent être plus fortes ce qui expliquerait ce décalage en pH.

ligand	log Ka_1	log Ka_2	log Ka_3	log Ka_4	log Ka_5
DTPA[a]	2	2,7	4,28	8,4	9,9
[b]	2,06	2,73	4,28	8,65	10,59
EDTA[c]	2,33	3,11	6,42	10,08	x
HEDTA[c]	2,6	5,37	9,81	x	x

Tableau 3. Constantes d'acidité des différents ligands utilisés : [a] selon[86] ; [b] selon[30] ; [c] selon[87].

ligand	$log\beta_{Eu}$	logβLa
DTPA[a]	22,39	19,48
EDTA[b]	19,89	18
HEDTA[c]	15,32	13,56

Tableau 4. Constantes de complexation des différents ligands : [a] selon[30] ; [b] selon[88] ; [c] selon[87]

La rétention négative obtenue avec le DTPA (Figure 63) s'explique par le fait que la concentration du métal dans le perméat est plus élevée que celle dans le rétentat. En effet, le complexe $[LnDTPA]^{2-}$ formé diminue la charge positive de la membrane tout comme le fait un anion divalent tel que SO_4^{2-} pour un métal donné.[16, 17, 89] Ceci peut s'expliquer de façon qualitative par la théorie de DONNAN. L'absorption de l'anion $[LnDTPA]^{2-}$ à la surface de la membrane et la faible charge positive supposée de cette dernière peuvent également expliquer la rétention négative du métal lorsque ce dernier est complexé sous forme anionique.[89]

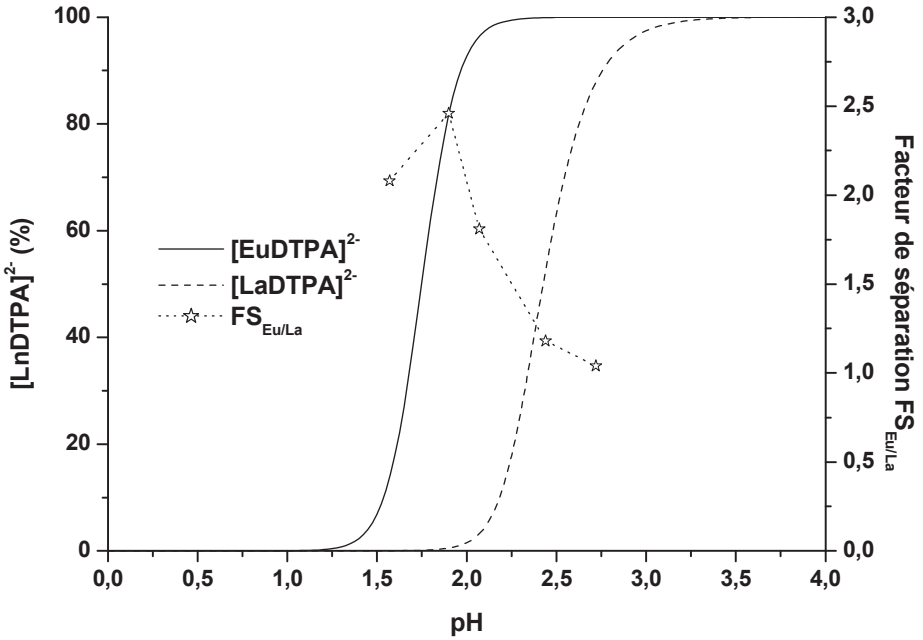


Figure 64. Comparaison entre les courbes de spéciation et le facteur de séparation obtenus avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD pour un mélange équimolaire Eu^{3+}, La^{3+}, DTPA en fonction du pH. Spéciation : logiciel « Species » ($[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $[DTPA] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1}) ; Nanofiltration : $\Delta P = 1$ bar ; U = 150 L.h^{-1} ; $V_t = 1{,}2$ m.s^{-1} ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $[DTPA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $J_V = 35$ L.m^{-2}.h^{-1}

Il est à noter que la spéciation de l'élément complexé et la rétention de ce dernier vont dans des sens opposés. En reportant la spéciation de l'élément libre et la rétention en fonction du pH, il est possible de retrouver des courbes similaires (Figure 65). En effet, plus le pH augmente et plus la quantité de métal complexé augmente. Ceci se traduit par une diminution de la concentration en élément libre du point de vue de la spéciation et par une diminution de la rétention du métal complexé qui passe au travers de la membrane. Le décalage en pH observé vient du fait que les constantes sont données pour une concentration de chlorure de potassium de 0,1 mol.L^{-1} alors que la force ionique est quasiment nulle dans le cas des expériences de nanofiltration. La rétention n'atteint pas 100% car au pH où le métal est libre en présence de DTPA, la membrane ne retient que faiblement les ions (cf paragraphe 1.3.2).

Cette stratégie basée sur l'exclusion électrique nous permet de séparer l'europium(III) et le lanthane(III) avec une membrane minérale. Cependant, il nous faut vérifier si l'effet stérique n'entre pas en jeu dans ce phénomène.

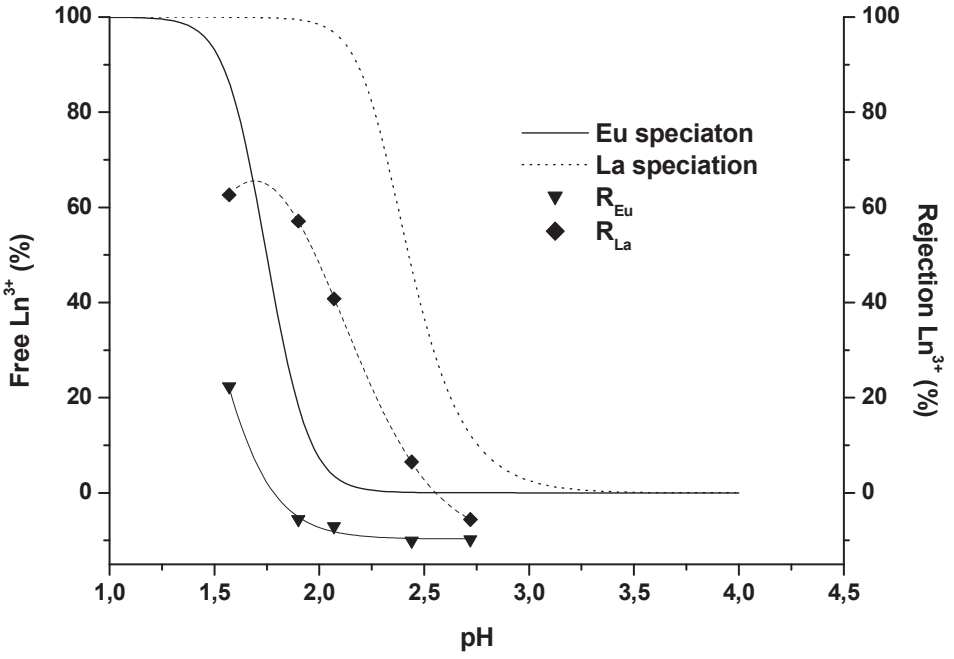


Figure 65. Comparaison entre les rétentions obtenues avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD et la spéciation des éléments libres en fonction du pH pour un mélange équimolaire Eu^{3+}, La^{3+} avec du DTPA en quantité stoechiométrique. Spéciation : logiciel « species » $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; [DTPA] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; Nanofiltration : ΔP = 1 bar ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; [DTPA] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; J_V = 35 L.m^{-2}.h^{-1}

2.1.2 Influence du seuil de coupure

Pour vérifier si le phénomène d'exclusion stérique joue un rôle dans la séparation Eu^{3+} / La^{3+} à l'aide du ligand DTPA, nous avons utilisé des membranes avec différents seuils de coupure appartenant à la gamme CéRAM^{TM}. Les seuils de coupure sont de 1, 3 et 5 kD. Nous nous sommes placés à un pH fixe de 1,9 qui correspond à l'optimum de séparation. Les résultats sont illustrés par la Figure 66. Les taux de rétention des deux lanthanides ainsi que le facteur de séparation sont identiques sur la gamme de seuil de coupure de 1 à 8 kD. L'effet stérique ne semble pas prédominant dans cette gamme de taille de pore de membrane. Les résultats de la thèse d'Antoine SORIN avec une membrane organique de seuil de coupure à 2,5 kD montraient à la fois une influence de l'effet stérique ainsi que de la charge du complexe. Ici la charge du complexe semble être le facteur essentiel. Afin de vérifier cette

hypothèse, d'autres acides polyaminocarboxyliques ont été utilisés pour réaliser la séparation Eu^{3+} / La^{3+}.

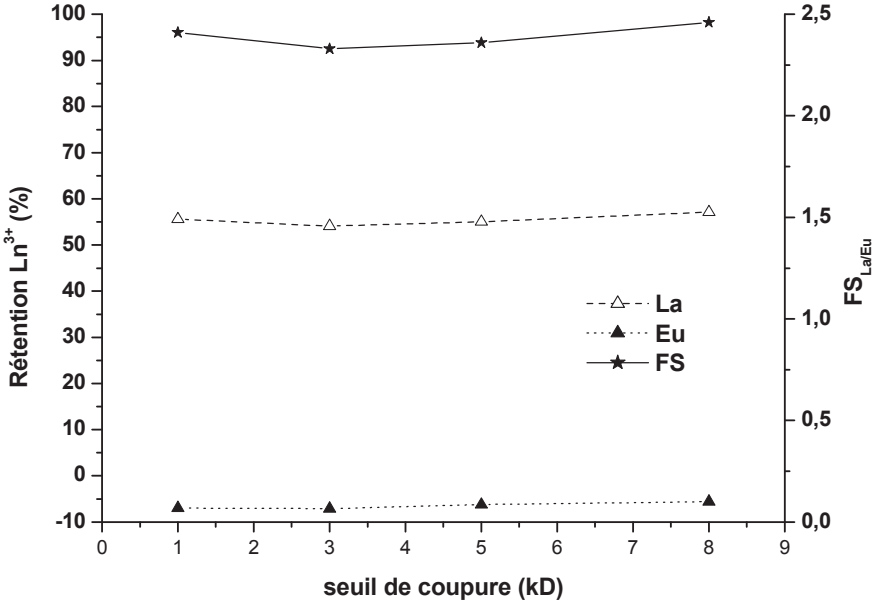


Figure 66. Influence du seuil de coupure sur la séparation Eu^{3+} / La^{3+} avec du DTPA à pH = 1,9. Membranes de la gamme CéRAM^{TM} ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}]$ = 2,5.10^{-4} mol.L^{-1} ; [DTPA] = $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 5.10^{-4} mol.L^{-1} ; J_V = 35 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 8 kD) ; J_V = 25 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 5 kD) ; J_V = 20 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 3 kD) et J_V = 12 L.m^{-2}.h^{-1} (membrane 1 kD).

2.2 Autres ligands type acides polyaminocarboxyliques

2.2.1 L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)

Ce tétra-acide (Figure 71) forme des complexes avec les lanthanides(III) de type $[EDTA\text{-}Ln]^-$ dont les constantes de protonation et de complexation sont connues (Tableau 3 et Tableau 4). Il a été utilisé avec la membrane de seuil de coupure à 8 kD pour séparer un mélange équimolaire d'europium(III) et de lanthane(III) dont les concentrations sont identiques à celles utilisées avec le DTPA. La concentration en EDTA est égale à la somme des concentrations des lanthanides et vaut 5.10^{-4} mol.L^{-1} également. La Figure 67 montre les taux de rétention de l'europium et du lanthane ainsi que la variation du facteur de séparation en fonction du pH. La tendance est similaire à celle du DTPA. Un facteur de séparation de 2,4 est atteint pour un pH optimum de 1,9 et diminue au fur et à mesure que ce dernier augmente s'accompagnant de la diminution des taux de rétention des deux métaux. Ce pH optimum correspond là encore à celui calculé par la spéciation moyennant le décalage dû à la différence

de force ionique (Figure 68). Comme dans le cas du DTPA, nous observons une rétention négative de l'élément complexé.

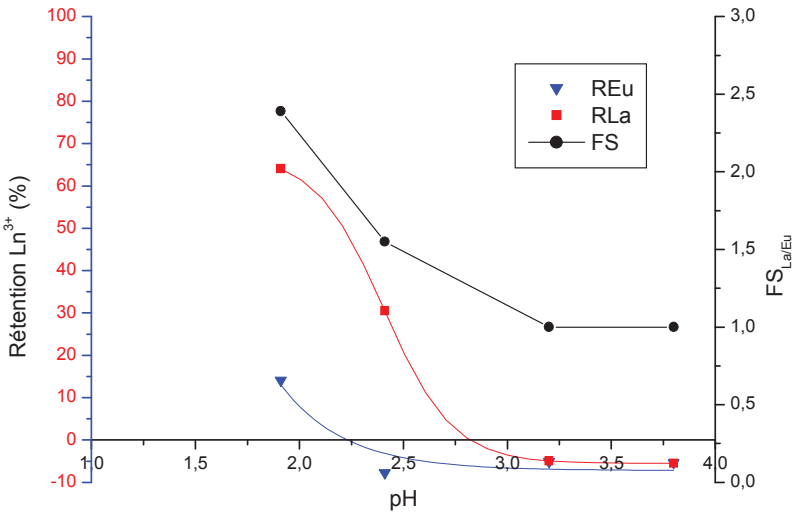


Figure 67. Rétention et séparation Eu^{3+} / La^{3+} à l'aide du ligand EDTA en quantité stoechiométrique avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD. Conditions : U = 150 $L.h^{-1}$; V_t = 1,2 $m.s^{-1}$; ΔP = 1 bar ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[EDTA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; J_V = 33 $L.m^{-2}.h^{-1}$

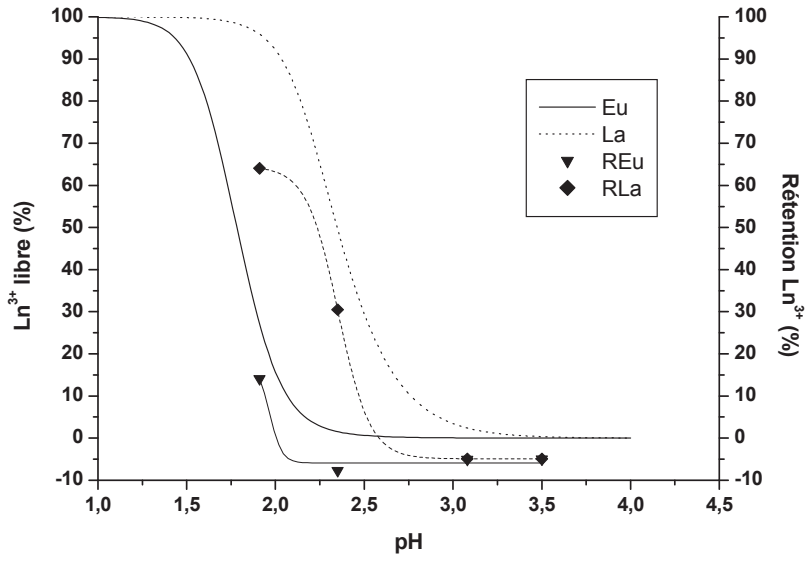


Figure 68 Comparaison entre les rétentions obtenues avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD et la spéciation des éléments libres en fonction du pH pour un mélange équimolaire Eu^{3+}, La^{3+} avec du EDTA en quantité stoechiométrique. Spéciation : logiciel « species » : $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[EDTA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. Nanofiltration : ΔP = 1 bar ; U = 150 $L.h^{-1}$; V_t = 1,2 $m.s^{-1}$; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[EDTA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; J_V = 33 $L.m^{-2}.h^{-1}$

2.2.2 L'acide 2-hydroxyméthyléthylènediaminetriacétique (HEDTA)

Ce triacide (Figure 71) dérivé de l'EDTA forme des complexes neutres avec les lanthanides de type [HEDTA-Ln].[87] Les constantes de protonation et de complexation avec l'europium et le lanthane sont données dans les Tableau 3 et Tableau 4. Avec la même membrane et dans les mêmes conditions, les variations des taux de rétention et du facteur de séparation en fonction du pH sont données sur la Figure 69. L'allure des courbes suit la même tendance qu'avec les autres ligands mais un décalage du pH optimum est observé. Le facteur de séparation atteint une valeur de 7,5 à pH = 2,3 puis décroît ensuite avec l'augmentation du pH. Il est à noter que les courbes de rétention des lanthanides suivent bien mieux la spéciation que pour les autres ligands (Figure 70). La comparaison entre les résultats obtenus avec les différents ligands sera faite dans le paragraphe suivant.

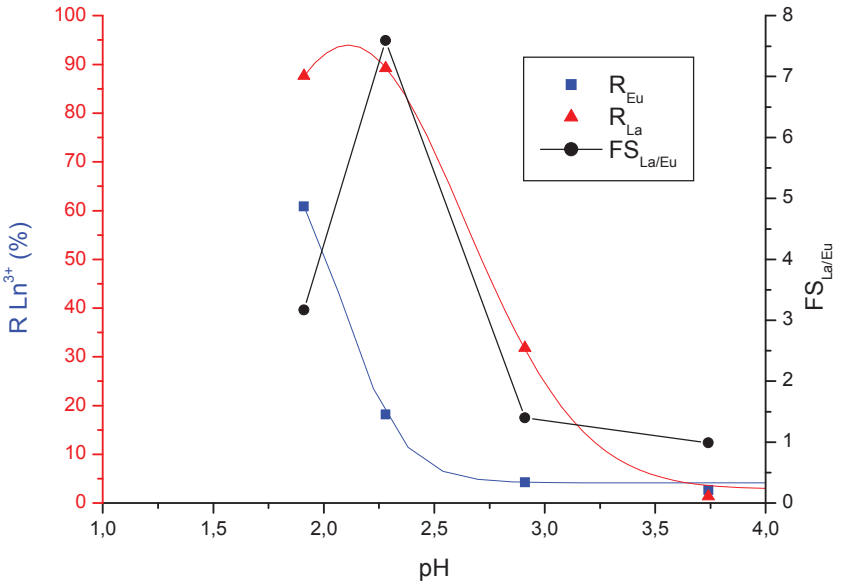


Figure 69. Rétention et séparation Eu^{3+} / La^{3+} à l'aide du ligand HEDTA en quantité stoechiométrique avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD. Conditions : ΔP = 1 bar ; U = 150 $L.h^{-1}$; V_t = 1,2 $m.s^{-1}$; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; $[HEDTA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$; J_V = 35 $L.m^{-2}.h^{-1}$

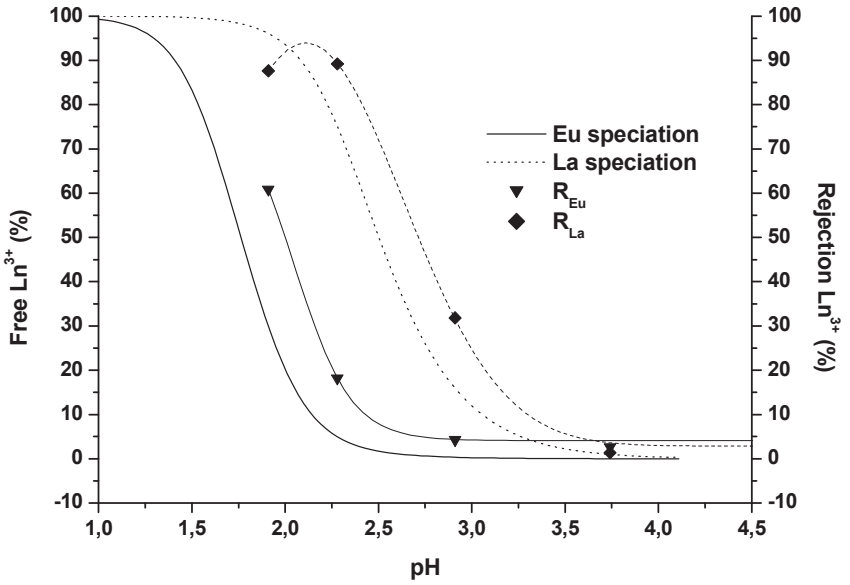


Figure 70. Comparaison entre les rétentions obtenues avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD et la spéciation des éléments libres en fonction du pH pour un mélange équimolaire Eu^{3+}, La^{3+} avec de l'HEDTA en quantité stoechiométrique. Spéciation : logiciel « species » : $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $[HEDTA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1}. Nanofiltration : $\Delta P = 1$ bar ; $U = 150$ L.h^{-1} ; $V_t = 1{,}2$ m.s^{-1} ; $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $[HEDTA] = \Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; $J_V = 35$ L.m^{-2}.h^{-1}

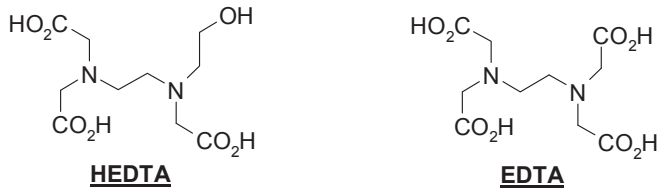


Figure 71. Structure chimique des ligands EDTA et HEDTA

2.2.3 Comparaison des résultats obtenus avec le DTPA, l'EDTA et l'HEDTA

2.2.3.1 Rétention du ligand seul

Le comportement de la membrane vis-à-vis des ligands seuls a été étudié. En effet, il faut nous assurer que la rétention de ces derniers ne gouverne pas celle des lanthanides. Le comportement de la membrane vis-à-vis des ligands en fonction du pH a été étudié dans les conditions de séparation retenues pour le mélange Eu^{3+} / La^{3+} (Figure 72). La force ionique est maintenue constante par ajout de nitrate de sodium à 10^{-3} mol.L^{-1}. Dans la zone de pH

étudiée pour la séparation Eu^{3+} / La^{3+} (2 < pH < 3), la rétention des ligands est très faible voire nulle. En effet, d'après les calculs de la charge moyenne du ligand en fonction du pH, obtenue d'après les Equation 18 et Equation 19, nous voyons que dans cette zone de pH les ligands sont très faiblement chargés négativement. De plus la membrane est chargée positivement ce qui permet le passage du ligand. La masse moléculaire de ce dernier n'entre pas en ligne de compte. Au fur et à mesure de l'augmentation du pH, le ligand devient de plus en plus négatif. La forte charge positive de la membrane diminue également ce qui explique l'augmentation de la rétention. Les profils de rétention correspondent à ceux de la littérature[90]. Ceci montre encore une fois l'influence de la charge sur les mécanismes de rétention. L'influence de la rétention du ligand seul étant éliminée, il nous faut expliquer la légère différence de comportement des ligands.

$$[H_iL^{(n-i)-}] = [L]_0 \times \frac{(\prod_{j=i}^{n} Ka_{n-j}) \times [H^+]^i}{\sum_{i=0}^{n} (\prod_{j=1}^{n} Ka_{n-j}) \times [H^+]^i}$$ **Équation 18**

Avec $[L]_0$ la concentration initiale en acide

$$CM = \sum_{j=0}^{n} [H_jL^{(n-j)-}] \times (j-n)$$ **Équation 19**

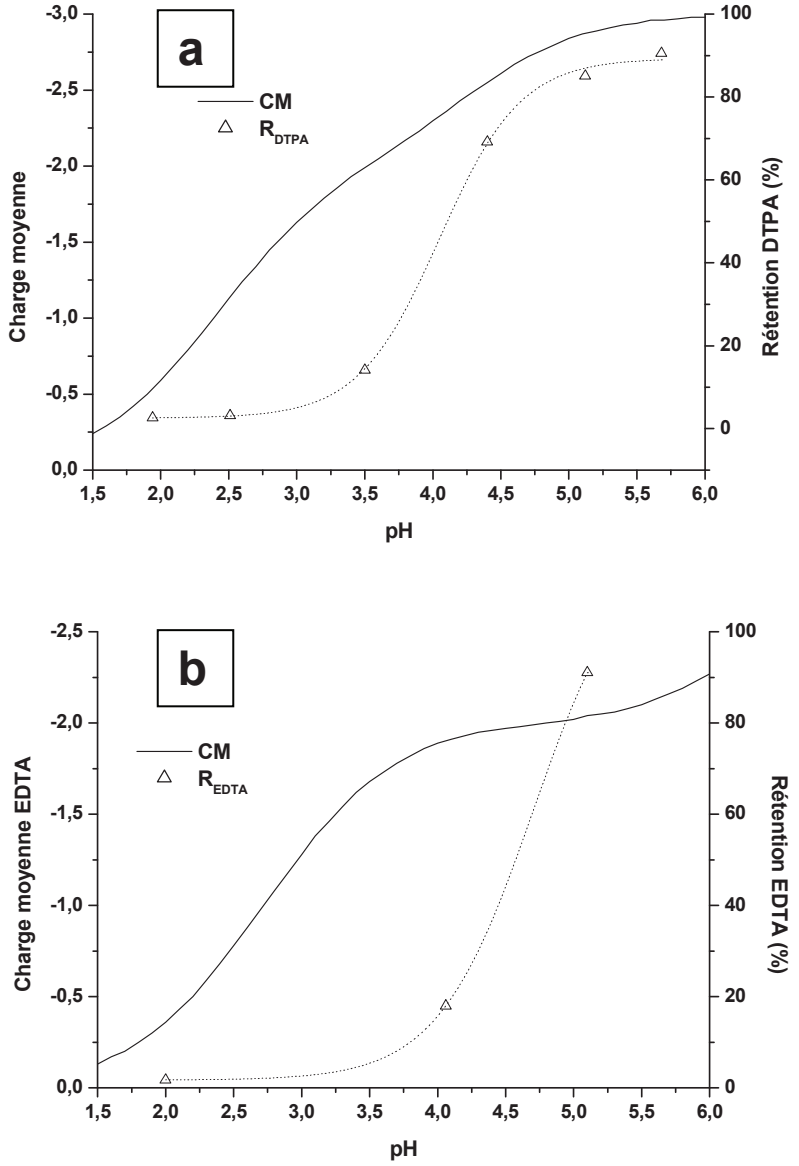


Figure 72 Comparaison entre les rétentions des ligands DTPA et EDTA et leurs charges moyennes en fonction du pH. Membrane CéRAM^{TM} 8 kD ; [Ligand] = 5.10^{-4} mol.L^{-1} ; [$NaNO_3$] = 10^{-3} mol.L^{-1}, ΔP = 1 bar ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; J_V = 35 L.m^{-2}.h^{-1} a) DTPA ; b) EDTA

2.2.3.2 Les rétentions des différents complexes

Nous avons vu que la spéciation permettait d'obtenir un élément de réponse mais elle n'explique pas tout. En effet d'après la Figure 73, la spéciation de l'europium libre est très proche pour les différents ligands alors que la rétention de cet élément est assez différente selon les cas. Cette remarque est valable pour le lanthane également. En plus de la complexation de l'ion par le ligand il y a l'effet de la charge du complexe formé.

La charge négative plus élevée du complexe formé avec le DTPA conduit à la plus faible rétention (R = -5%) car la membrane est chargée positivement à pH = 1,9. La rétention augmente avec la charge du complexe puisque l'europium est plus complexé (R = 14%) avec le ligand EDTA. Le complexe neutre formé entre l'europium et le ligand HEDTA est quant à lui beaucoup plus retenu à pH = 1,9 (R = 61%). Même si le lanthane n'est pas ou très peu complexé à ce pH, sa rétention est influencée par interaction électrostatique avec la charge du complexe d'europium formé. De plus par complexation avec l'europium, le ligand DTPA libère des protons qui vont neutraliser les ions nitrates présents lors de la dissolution du sel de lanthanides. La concentration des nitrates, jouant le rôle de contres ions pour le lanthane libre, diminue. Le complexe peut ainsi jouer le rôle de contre ion. Or il est connu que le contre-ion a une influence sur la rétention de l'ion de même charge que la membrane.[16, 17, 89] Dans le cas de l'HEDTA, le contre-ion du lanthane reste toujours le nitrate car le complexe est neutre. La rétention du lanthane augmente suivant la même règle que l'europium avec des rétentions de 58%, 64% et 88% pour le DTPA, l'EDTA et l'HEDTA respectivement. De plus le facteur de séparation est sensiblement le même (entre 2,5 et 3) à pH =1,9 pour tous les ligands, indiquant ainsi que le phénomène est similaire.

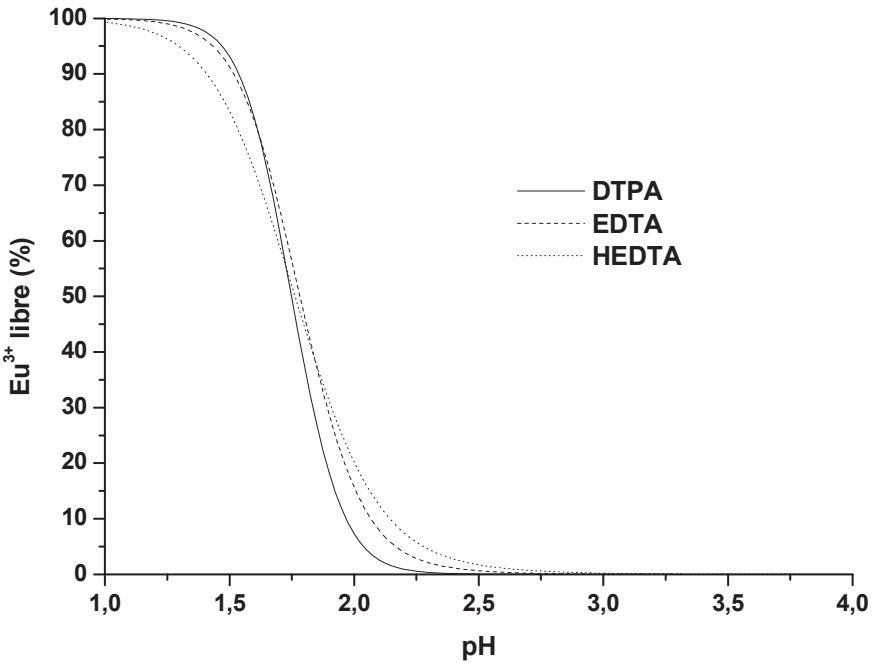


Figure 73. Comparaison de la variation de la concentration en europium libre en fonction du pH pour les ligands DTPA, ETDA et HEDTA. Logiciel « species » $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; [Ligand] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1}

Cependant à pH = 2,3 le ligand HEDTA montre un facteur de séparation de 7,5. Cette valeur est bien plus élevée que celle des autres ligands. La rétention de l'europium diminue quand le pH augmente mais reste supérieure aux rétentions obtenues avec les autres ligands car le complexe [Eu-HEDTA] est neutre. A ce pH le lanthane n'est que très peu complexé et sa rétention demeure importante (R = 85%) grâce à la présence du complexe neutre d'europium. Le contre ion est cette fois seulement composé de nitrate (NO_3^-) comme dans les cas discutés au paragraphe 1.3.2 concernant la rétention des lanthanides(III) par la membrane. De plus à pH = 2,3 le plateau de rétention maximum des lanthanides(III) est atteint ce qui favorise également la forte rétention des ions libres ou faiblement complexés. Ces résultats expliquent le facteur de séparation élevé observé avec le ligand HEDTA. Il y a donc un optimum entre la charge du complexe, celle de la membrane et le pH auquel la séparation a lieu.

2.3 Utilisation d'autres types de membrane

Des membranes de la gamme Filtanium^{TM} ont été utilisées. Elles proviennent du même fabriquant que la gamme CéRAM^{TM}. Elles possèdent une couche active constituée uniquement d'oxyde de titane (TiO_2). Leur longueur est identique mais la géométrie est différente. Elles se présentent sous une forme tubulaire monocanale avec une surface d'échange (S = 0,0047 m^2) deux fois plus faible que celles des membranes à trois canaux de la gamme CéRAM^{TM}. Les seuils de coupure sont 1 ; 5 et 10 kD. Cependant la membrane à 1 kD n'a été utilisée qu'une seule fois car le débit était beaucoup trop faible et les temps de prélèvements étaient tels qu'ils devaient être effectués en plusieurs fois pour ne pas perturber l'équilibre du système. Les autres membranes présentant des seuils de coupure semblables à la première gamme, il nous a paru suffisant de n'utiliser que deux seuils de coupure afin de vérifier l'influence de la nature de la couche filtrante. Les membranes de la gamme Filtanium^{TM} ont été utilisées dans les mêmes conditions que précédemment afin d'observer leur comportement vis-à-vis des lanthanides(III). La Figure 74 nous permet de nous rendre compte qu'avec cette famille de membrane la rétention des ions de degré d'oxydation III est très élevée et qu'elle diminue légèrement pour des pH inférieurs à 2 comme dans le cas des membranes mixtes d'oxyde de titane et de zirconium.

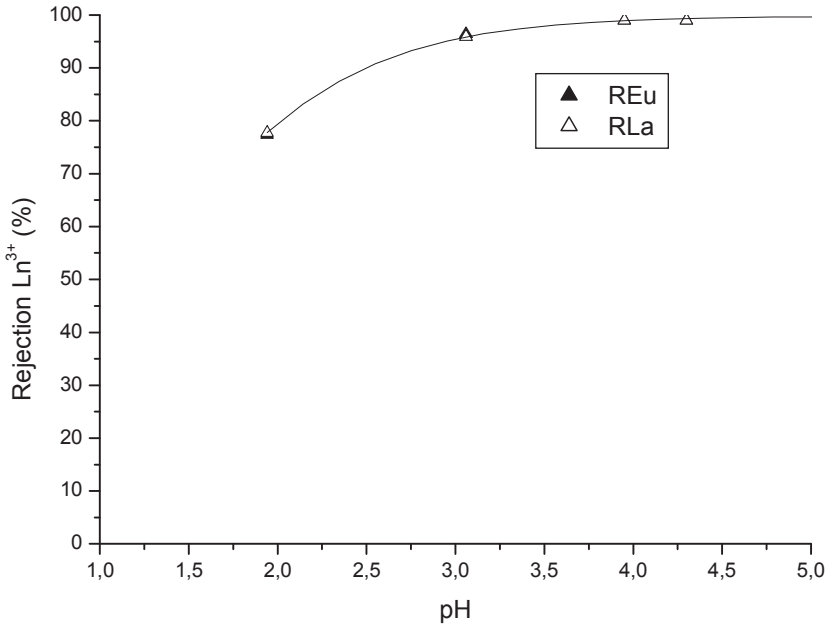


Figure 74. Rétention d'un mélange équimolaire Eu^{3+} / La^{3+} à l'aide d'une membrane inorganique en oxyde de titane de la gamme Filtanium^{TM} de seuil de coupure 10 kD en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}. U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; J_V = 50 L.m^{-2}.h^{-1}.

La membrane à 10 kD de seuil de coupure, proche de celui de 8 kD de la gamme CéRAM^{TM}, a servi de référence. Elle a été utilisée pour la séparation europium(III) / lanthane(III) avec les ligands DTPA et HEDTA. Les résultats obtenus avec l'HEDTA sont représentés sur la Figure 75. Les comportements sont similaires tant du point de vue des taux de rétention que des facteurs de séparation. La même remarque peut être faite dans le cas du DTPA. Ces résultats prouvent que les membranes de nanofiltration inorganiques permettent de séparer un mélange europium(III) / lanthane(III) à l'aide d'une quantité équimolaire d'acide polyaminocarboxylique. En effet, la grande similarité entre le comportement de ces deux types de membrane indique que la séparation est davantage basée sur la perméabilité du complexe à travers la membrane qu'à la nature même de la couche filtrante.

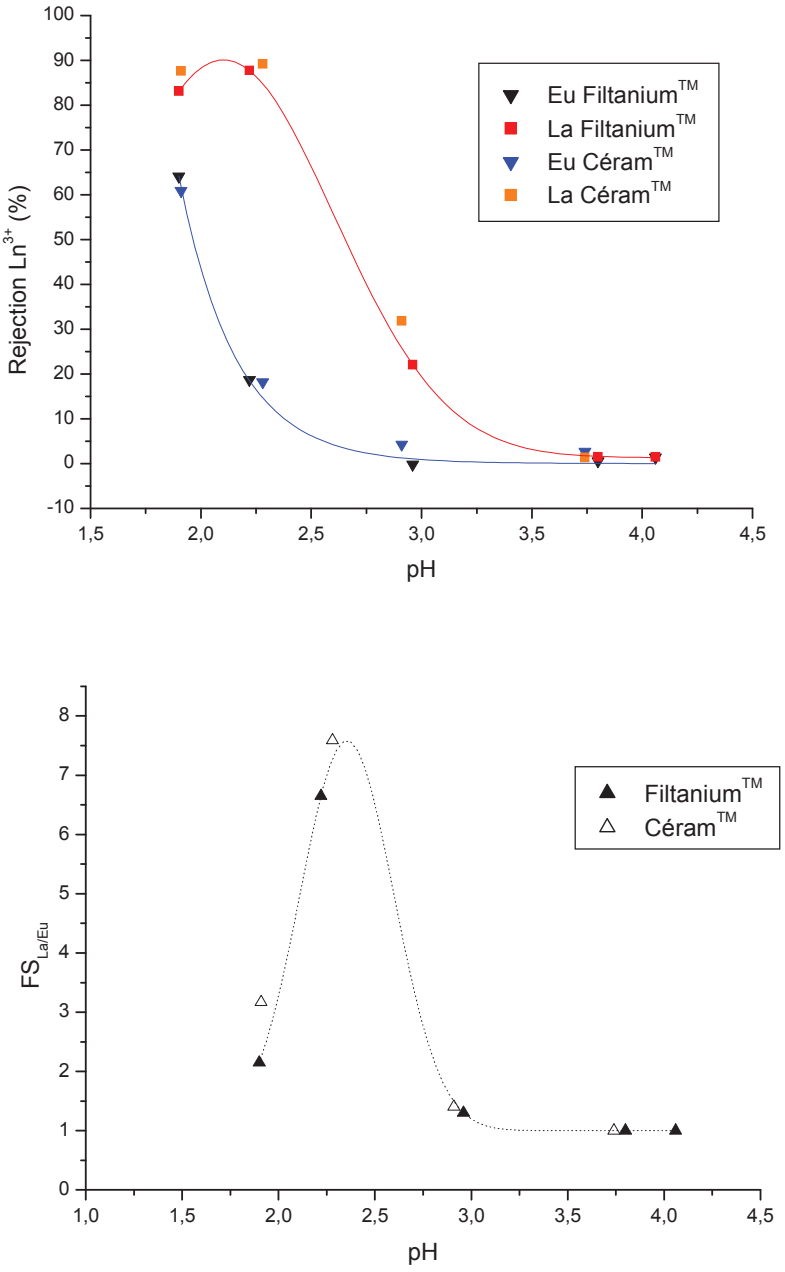


Figure 75. Comparaison des taux de rétentions et des facteurs de séparation entre les membranes CéRAM™ (8 kD) et Filtanium™ (10 kD) pour la séparation Eu^{3+} / La^{3+} avec le ligand HEDTA en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1}. U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; J_V = 48 L.m^{-2}.h^{-1} (Filtanium™) ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; J_V = 35 L.m^{-2}.h^{-1} (CéRAM™) .

3. Effet de l'ajout de l'acide 2,6-pyridine-dicarboxylique (PDCA)

3.1 Variation du taux de rétention des lanthanides(III) avec le pH

Le ligand PDCA est un diacide dont les constantes d'acidité sont données dans le Tableau 2 (chapitre 2). Ce ligand a la propriété de former des complexes de type $[PDCA\text{-}Ln]^{+}$, $[PDCA_2\text{-}Ln]^{-}$ et $[PDCA_3\text{-}Ln]^{3-}$ selon le pH (voir spéciation chapitre 2). Ce ligand a été utilisé afin de séparer le mélange équimolaire europium(III) / lanthane(III) dans les mêmes conditions hydrodynamiques que celles des ligands acides polyaminocarboxyliques. La Figure 76 illustre les résultats obtenus avec le ligand PDCA pour un rapport [PDCA] / ($[Eu^{3+}]$ + $[La^{3+}]$) = 3 avec les membranes de la gamme CéRAM^{TM} formées d'une couche d'oxyde de titane et de zirconium de seuil de coupure à 1 et 8 kD. Il est à noter que les courbes sont identiques montrant là encore que l'effet stérique n'entre pas en compte dans cette gamme de seuil de coupure.

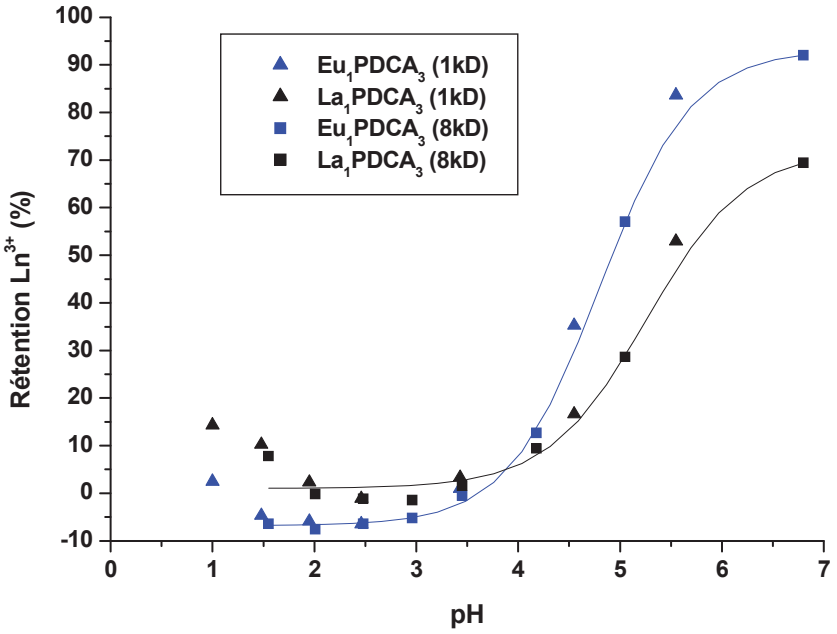


Figure 76. Rétention d'un mélange équimolaire Eu^{3+} / La^{3+} avec les membranes inorganiques CéRAM^{TM} 1 et 8 kD pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; [PDCA] = $\Sigma[Ln^{3+}] = 1{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1} ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar ; J_V = 42 L.m^{-2}.h^{-1}

Cependant l'allure des courbes est totalement différente de celles obtenues précédemment avec les ligands DTPA, EDTA et HEDTA. Une courbe peut être divisée en trois grandes parties. La première allant de pH = 1,5 à 3 où la rétention des deux éléments est faible et diminue lentement. La deuxième partie de pH = 3 à 4 correspond à une zone où la

rétention est à peu près constante. Enfin, dans la troisième partie au-delà de pH = 4, les rétentions augmentent brusquement. La Figure 77, montrant la variation de la charge apparente (CA) des ions en fonction du pH pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 permet de comprendre les trois zones de la Figure 76. La charge apparente de chaque ion est obtenue à l'aide de la spéciation selon l'équation 20. Les concentrations des complexes sont obtenues d'après la spéciation (logiciel « species »).

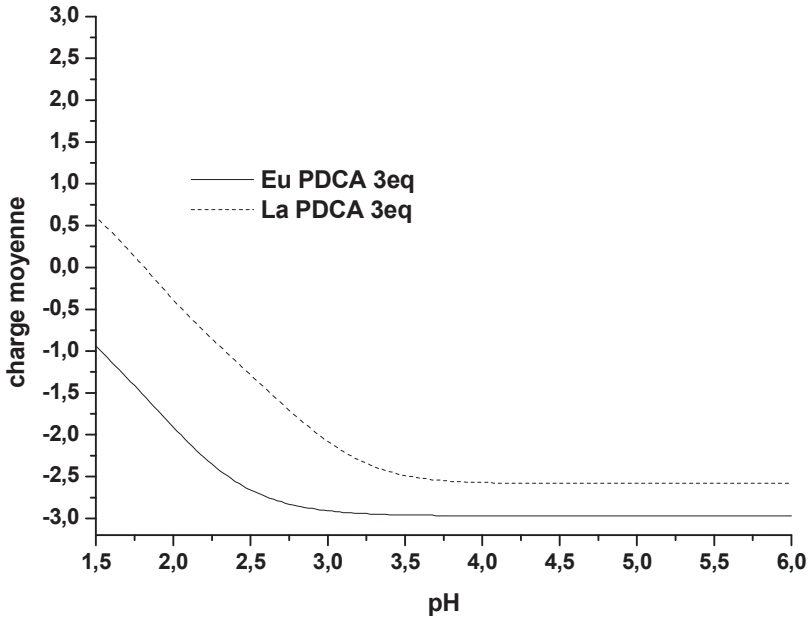


Figure 77. Variation de la charge apparente des lanthanides en fonction du pH pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3.

La charge apparente du lanthane est toujours supérieure à celle de l'europium justifiant la rétention plus forte du lanthane par rapport à l'europium dans les deux premières zones de la courbe où la membrane est positive. Ensuite la membrane change de signe mais la charge du lanthane reste toujours plus grande que celle de l'europium conduisant à une inversion des rétentions. Le facteur de séparation suit également la même loi. La charge finale de l'europium est voisine de -3 à partir de pH = 3,2 alors que celle du lanthane atteint une valeur minimale de -2,6 pour pH = 3,8. Ceci est dû aux valeurs des constantes de complexation et explique pourquoi la rétention du lanthane n'excède pas 80%.

$$CA_{Ln} = \sum_{i=0}^{3} (3-2i) \times [Ln(PDCA)_i]^{(3-2i)+} \qquad \textbf{Équation 20}$$

3.2 Influence du nombre d'équivalents de PDCA

Nous avons vu que la charge apparente de l'ion, fonction des proportions des différents complexes formés à un pH donné, permet d'expliquer l'allure de la courbe de rétention. Nous nous sommes proposés de vérifier cette hypothèse en faisant varier le nombre d'équivalents de PDCA par rapport à la somme des lanthanides afin de modifier les charges apparentes des ions et de jouer ainsi sur la sélectivité.

3.2.1 Influence d'un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}] < 3$

Dans un premier temps nous avons fait varier le rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] entre 1,5 et 2. La Figure 78 compare les rétentions des lanthanides avec ces différents excès de ligands à celles obtenues avec un rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] = 3. Les trois zones sont toujours distinguables.

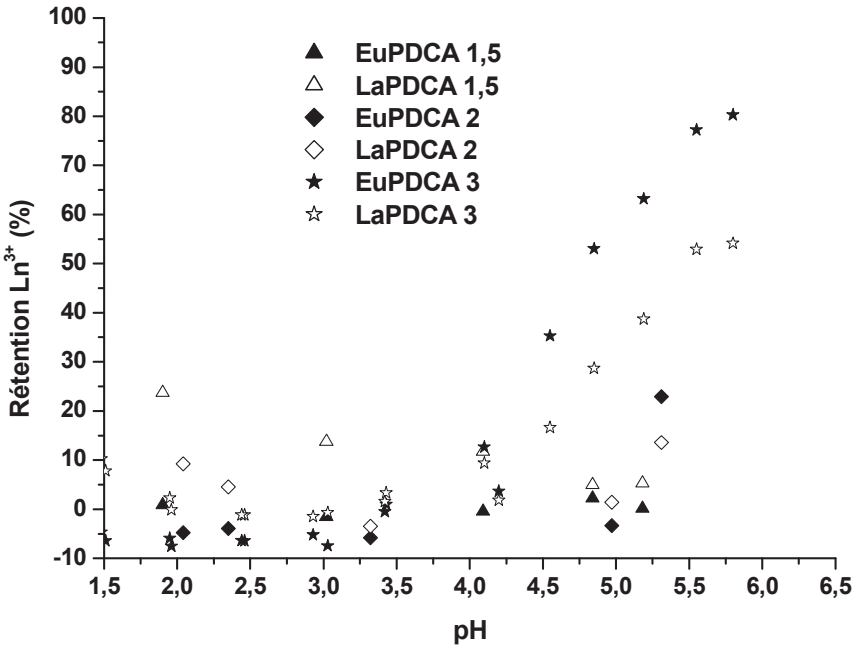


Figure 78. Influence du rapport PDCA / $\Sigma[Ln^{3+}]$ sur la rétention des lanthanides par la membrane CéRAM^{TM} 8 kD en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar

Pour 2 < pH < 4, plus le rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] est faible et plus la rétention est élevée. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une faible proportion de ligand accroît la charge positive apparente du métal (Figure 79). Comme la membrane est positive, la rétention augmente mais reste très inférieure à la rétention des ions seuls car les lanthanides ne sont

jamais libres sous forme Ln^{3+} à ces pH. Dans cette zone de pH, la rétention du lanthane est plus élevée que celle de l'europium. La charge apparente du lanthane complexé est plus grande car la constante de complexation avec le PDCA est plus faible. Ainsi moins de complexes $[PDCA_2La]^-$ et $[PDCA_3La]^{3-}$ se forment et le complexe $[PDCALa]^+$ reste majoritaire. Dans le cas de l'europium la proportion des ligands chargés négativement est plus élevée d'où une charge apparente plus négative et une rétention plus faible. Au-delà de pH = 4, la membrane commence à changer de signe et les rétentions s'inversent. Cependant même si la charge de l'europium est légèrement plus négative que celle du lanthane avec un rapport [PDCA] / Σ $[Ln^{3+}]$ = 1,5 (CA_{Eu} = -0,75 et CA_{La} = 0,5), cette différence n'est pas suffisante pour permettre une bonne séparation.

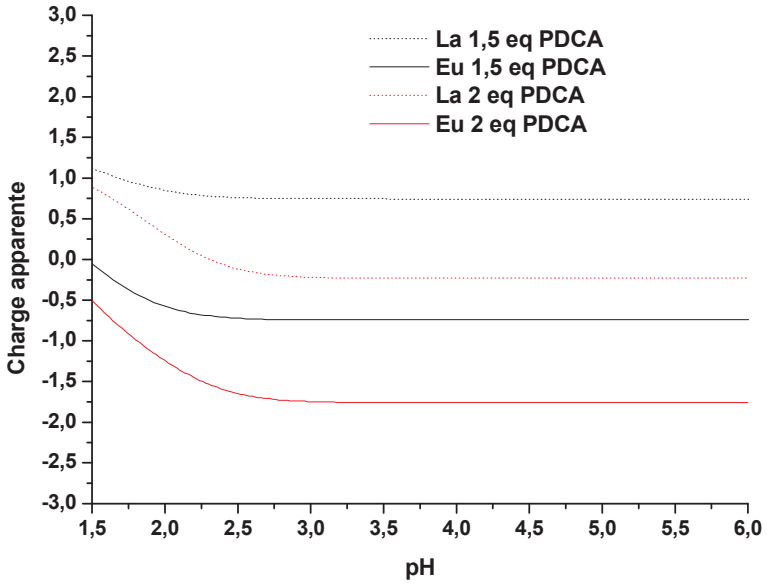


Figure 79. Variation de la charge apparente de l'europium et du lanthane en fonction du pH pour des rapports [PDCA] / Σ$[Ln^{3+}]$ < 3.

Les deux éléments sont tous deux très faiblement retenus par la membrane et le facteur de séparation est faible (Figure 80). Dans le cas du rapport [PDCA] / Σ $[Ln^{3+}]$ = 2, les rétentions augmentent légèrement mais restent inférieures à celles obtenues avec le rapport [PDCA] / Σ $[Ln^{3+}]$ = 3. Même si la différence entre les charges apparentes peut sembler suffisante pour réaliser une séparation (CA_{Eu} = -1,75 et CA_{La} = -0,25), le facteur reste très faible ($FS_{Eu/La}$ = 1,13). Les meilleurs facteurs de séparation sont obtenus avec le rapport [PDCA] / Σ $[Ln^{3+}]$ = 3 car les charges apparentes des éléments sont plus négatives, ce qui a plus d'influence sur la rétention par la membrane comme cela a été discuté dans les paragraphes précédents.

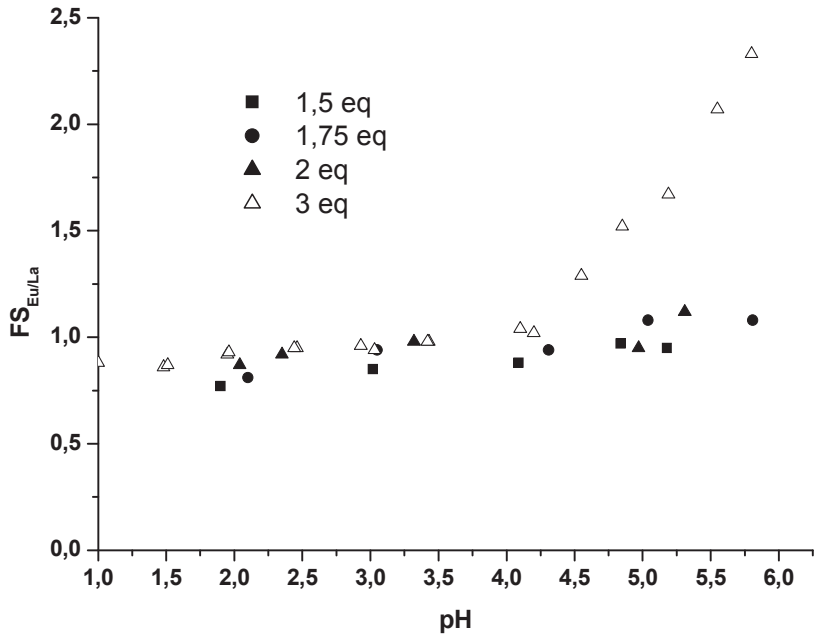


Figure 80. Comparaison des facteurs de séparation obtenus pour différents rapports [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar

3.2.2 Influence du rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] = 6

Afin d'augmenter la charge apparente des ions, le ligand PDCA a été ajouté en excès important. Le rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] vaut six pour être sûr de former une très grande majorité de complexes $[PDCA_3Ln]^{3-}$. Les résultats sont indiqués sur la Figure 81. La rétention des ions est pratiquement identique et du même ordre de grandeur que pour l'europium avec un rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] = 3. En effet pour un rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] = 6, les deux lanthanides ont tous les deux une charge apparente proche de -3 (Figure 82). La légère différence entre les charges (CA_{Eu} = -3 et CA_{La} = -2.93) permet d'expliquer la petite différence de rétention observée. Cependant, les taux de rétentions étant voisins, le facteur de séparation est moins bon que dans le cas du rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] = 3 (Figure 83). Ceci montre encore une fois l'influence de l'effet de charge sur la séparation des espèces.

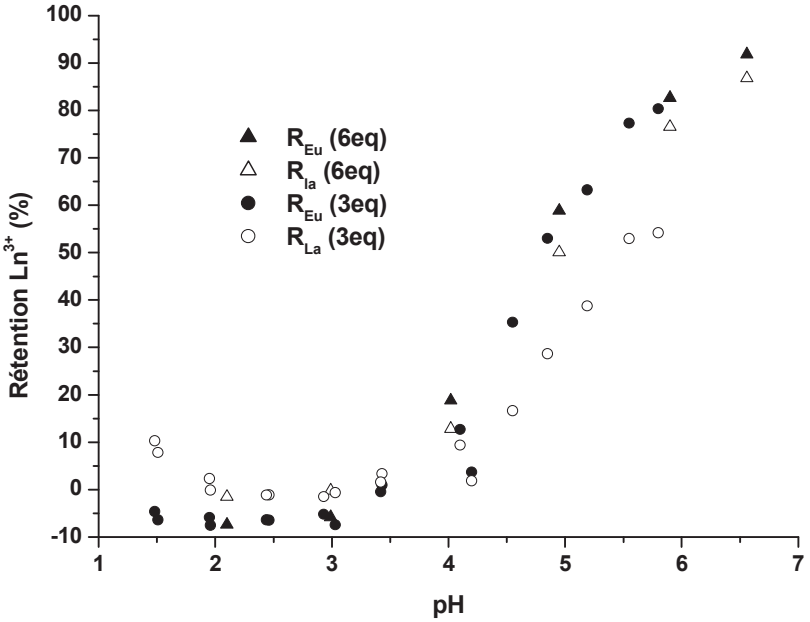


Figure 81. Comparaison des variations des taux de rétention des lanthanides obtenus avec un rapport PDCA / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 ou 6 avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar

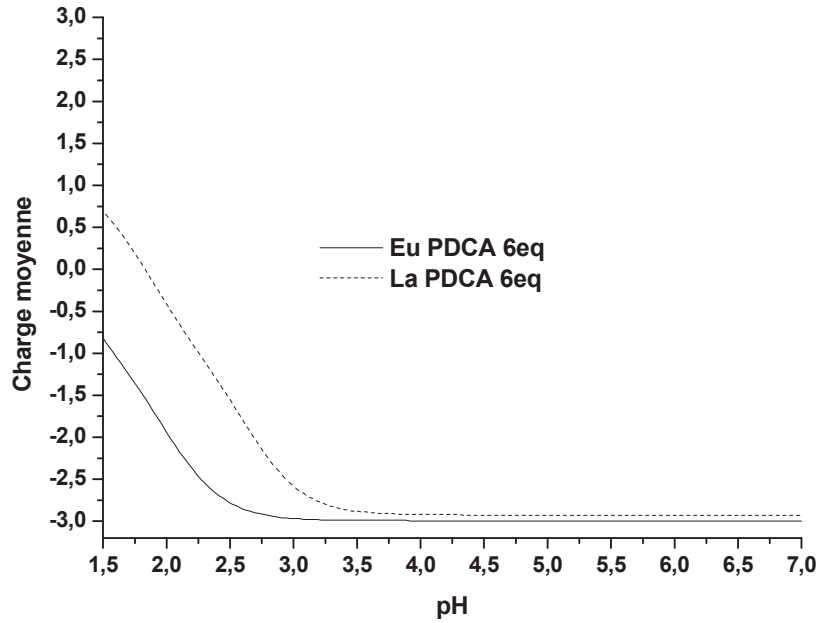


Figure 82 Variation de la charge apparente de l'europium et du lanthane en fonction du pH pour un rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ =6.

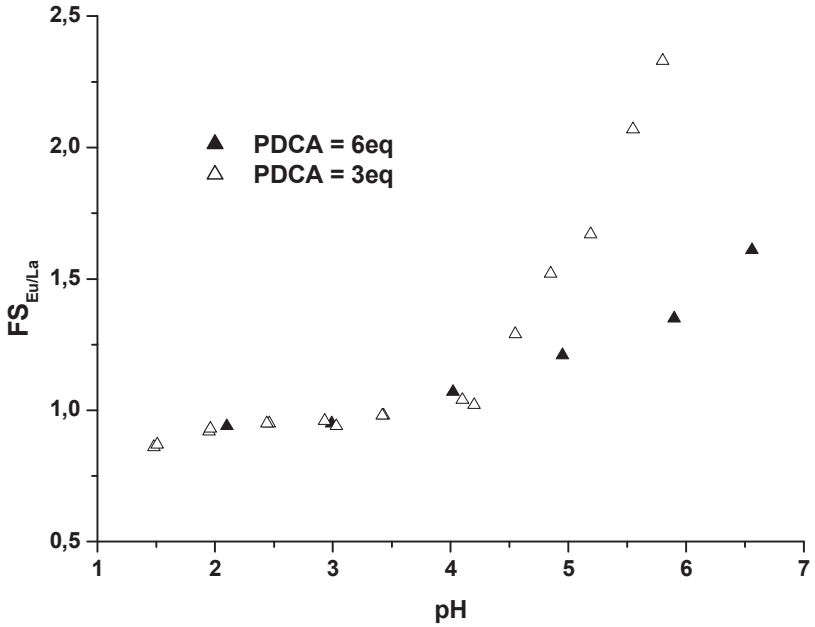


Figure 83. Comparaison des facteurs de séparation obtenus pour des rapports [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 ou 6 avec la membrane CéRAM^{TM} 8 kD en fonction du pH. $[Eu^{3+}] = [La^{3+}] = 2{,}5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; U = 150 L.h^{-1} ; V_t = 1,2 m.s^{-1} ; ΔP = 1 bar

4. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre la forte rétention des ions de degré d'oxydation III par des membranes inorganiques. L'ajout d'un acide polyaminocarboxylique permet de former des espèces chargées négativement ou neutres. La différence entre les diverses constantes de complexation permet d'obtenir une sélectivité entre le métal libre retenu par la membrane et le métal complexé par le ligand formant une espèce négative ou neutre dont la perméabilité lui permet de passer au travers de la membrane chargée positivement. Le principe de nanofiltration-complexation n'est plus applicable de même que la corrélation avec l'extraction liquide-liquide . Il apparaît un optimum entre la charge du complexe, celle de la membrane et le pH auquel la séparation est maximale. Un facteur de séparation $FS_{La/Eu}$ de 7,5 est obtenu avec le ligand HEDTA à pH = 2,3.

L'effet électrique a également été vérifié à l'aide du ligand PDCA qui forme des complexes de stoechiométrie et donc de charge différentes. Pour des pH compris entre 2 et 2,5 la rétention est très faible au vu de la charge apparente des ions en solution. La séparation n'a lieu qu'à partir de pH = 5 où la membrane devient négative tout comme la charge apparente des lanthanides qui le devient de plus en plus. Cependant la séparation étant basée sur une différence de charge, un rapport adéquate de [ligand] / [métal] est nécessaire pour obtenir de bons taux de rétention et facteurs de séparation. Le meilleur résultat est obtenu avec un rapport [PDCA] / Σ [Ln^{3+}] = 3 où les taux de rétention de l'europium et du lanthane valent respectivement 80 % et 54% à pH = 5,8. A ce pH, le facteur de séparation est maximum et vaut 2,35.

La séparation avec les membranes inorganiques est donc principalement gouvernée par l'effet électrique contrairement aux membranes organiques où l'effet stérique était important. Cependant, si la force ionique est trop importante, la membrane perd ses propriétés de rétention. Il est alors envisageable de travailler à des concentrations élevées afin d'écranter les charges ce qui permettrait de pouvoir jouer avec l'effet stérique des ligands. En synthétisant des dérivés du PDCA de masse moléculaire élevée, nous pourrions ainsi utiliser le concept de nanofiltration-complexation avec des membranes minérales dont la stabilité leur permettrait d'être résistantes vis-à-vis de la radiolyse.

Conclusion générale et perspectives

Le chapitre premier traite de la corrélation entre les méthodes de séparation par extraction liquide-liquide et nanofiltration-complexation avec une membrane organique. Nous avons comparé les résultats obtenus avec le ligand DTPA pour ces deux techniques. Nous notons des tendances similaires. Une force ionique élevée en phase aqueuse, nécessaire pour maintenir les ions en phase organique avec l'extractant TODGA, conduit à un décalage vers les pH croissants. Les courbes de nanofiltration et d'extraction ont des allures identiques mais ces dernières sont translatées d'environ 0,5 unité de pH à cause de la diminution des constantes de complexation du DTPA pour une concentration de nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$. En diminuant cette dernière à 1 $mol.L^{-1}$ il est alors possible de faire coïncider les courbes dans le cas de l'europium. Cependant cette dernière teneur en sel de fond n'est pas suffisante pour maintenir le lanthane en phase organique qui se partage alors entre les deux phases en l'absence de ligand. En tenant compte du coefficient de distribution de cet élément nous pouvons recalculer la courbe d'extraction qui se superpose alors à celle obtenue en nanofiltration.

L'américium présente aussi une particularité. Il se partage entre les phases aqueuses et organiques mais de façon moins significative que le lanthane. Cependant un calcul identique à celui effectué pour le lanthane ne permet pas de faire coïncider les deux méthodes. Nous avons alors supposé un nombre non exhaustif d'équilibres qui pourraient influencer ces résultats. En effet, beaucoup de paramètres sont inconnus et les variables sont dépendantes les unes des autres. Dans ces conditions précises où la concentration de ligand est égale à la somme des concentrations des métaux, il n'est pas possible de faire des simplifications. La résolution du système de façon numérique n'est alors pas possible avec le jeu de données expérimentales disponibles. Il serait alors intéressant d'en acquérir de nouvelles et de déterminer les valeurs des différentes constantes d'équilibres. Il serait également judicieux de changer les conditions du procédé d'extraction liquide-liquide, comme par exemple le rapport de volume de phase aqueuse et organique. Ceci nous permettrait de vérifier si l'écart obtenu avec l'américium peut s'expliquer par les différents équilibres mis en jeu ou par un changement de conditions de procédé (volume rétentat >> volume perméat). Néanmoins, les techniques d'extraction liquide-liquide et de nanofiltration-complexation avec une membrane organique restent très proches dans le cas du ligand DTPA.

Cependant nous notons que les facteurs de séparation obtenus en extraction sont supérieurs à ceux obtenus en nanofiltration. Cette différence peut s'expliquer par la sélectivité intrinsèque de l'extractant TODGA vis-à-vis des cations. Le TODGA extrait d'autant mieux les lanthanides que leur numéro atomique augmente. De plus, il est sélectif de l'eurpium par rapport à l'américium ($FS_{Eu/Am}$ = 4,5) . Nous pouvons tout de même conclure à la grande similarité entre les deux techniques car elles mettent en jeu les mêmes équilibres. Seuls les phénomènes aux interfaces sont différents. Il serait intéressant de trouver un autre extractant n'ayant aucune sélectivité vis-à-vis des cations à séparer afin de pouvoir comparer les performances de ces deux méthodes.

Il est possible d'évaluer les propriétés complexantes de nouveaux ligands de type polyaminocarboxylique par extraction liquide-liquide afin d'estimer leur efficacité en nanofiltration-complexation. En effet, la méthode d'extraction liquide-liquide consomme moins de ligands et génère moins d'effluents que la filtration membranaire. Néanmoins, ces effluents pourraient être diminués d'un point de vue laboratoire si le montage pouvait être miniaturisé. Des efforts sont à faire dans ce sens. Cependant, d'un point de vue industriel, la nanofiltration reste intéressante car elle est simple à mettre en œuvre et ne requiert pas l'utilisation de solvant ou d'extractant organiques. Cette méthode de séparation qui permet de traiter de grandes quantités (1700 tonnes de combustibles usés traités par an à la Hague) pourrait être appliquée aux effluents dilués ou de moyenne activité radiologique.

Le chapitre 2 concerne l'utilisation du ligand PDCA et de ses dérivés pour séparer les actinides(III) des lanthanides(III). Dans un premier temps nous avons comparé les résultats d'extraction liquide-liquide et de nanofiltration avec un mélange Eu^{3+} / La^{3+}. Malheureusement il n'est pas possible de corréler les deux méthodes avec ce système physico-chimique. En effet la rétention observée avec la nanofiltration suit la spéciation du complexe $[(PDCA)_3Ln]^{3-}$ en fonction du pH. Or les complexes $[PDCALn]^{+}$ et $[(PDCA)_2Ln]^{-}$ sont aussi susceptibles de se former. L'effet de ces derniers est visible en extraction tandis qu'il ne l'est pas en nanofiltration. En combinant les résultats obtenus avec le chapitre 1 et le chapitre 2, nous pouvons conclure que les techniques d'extraction liquide-liquide et de nanofiltration ne sont comparables que si tous les complexes sont retenus par la membrane. Dès lors que la membrane discrimine certains complexes et que l'extraction liquide-liquide en favorise d'autres, la corrélation n'est plus possible. L'évaluation de nouveaux ligands

synthétiques par extraction liquide-liquide afin de les utiliser en nanofiltration-complexation ne peut se faire qu'en tenant compte de ces remarques.

Nous avons néanmoins utilisé le PDCA pour séparer l'américium(III) des lanthanides(III) en extraction liquide-liquide. Ce ligand présente des performances intéressantes avec un facteur de séparation $FS_{Eu/Am}$ de 10 à une concentration en acide nitrique de 0,1 mol.L^{-1} et une force ionique de 1 mol.L^{-1}. Nous avons obtenu des facteurs de séparation comparables avec une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1}. Ce ligand est sélectif de l'américium. Cependant la séparation lanthane(III) / américium(III) est plus faible. Le facteur de séparation $FS_{La/Am}$ estimé est de 2. Cette faible valeur peut s'expliquer par la moindre affinité du TODGA pour le lanthane. Il serait alors intéressant d'utiliser un autre extractant dans les mêmes conditions pour vérifier que la séparation limitante est bien celle avec le lanthane.

Les dérivés du PDCA, que nous avons synthétisés, ont été testés dans les conditions optimisées avec le PDCA. Nous avons réalisé ces essais pour une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} et une acidité de 0,1 mol.L^{-1}. Les composés comportant des groupements électro-attracteurs en position *para* de l'azote présentent le même comportement que le PDCA au niveau des coefficients de distribution des métaux. Les dérivés électro-donneurs et le dérivé chloré présentent des coefficients de distribution plus élevés pour l'américium et l'europium. Cependant les facteurs de séparation obtenus sont équivalents pour toutes ces molécules signifiant que si la substitution influe sur le pKa des fonctions acides, elle a peu d'effet sur la sélectivité de cette famille de ligands. Par greffage de groupements lipophiles, il est envisageable de synthétiser des ligands susceptibles d'extraire les actinides en phase organique selon les besoins du procédé tout en conservant la sélectivité obtenue en phase aqueuse avec le PDCA. Il serait alors possible de développer par conséquent un procédé de séparation des actinides(III) par extraction liquide-liquide.

Nous avons synthétisé et testé deux autres ligands comportement le motif pyridine – acide carboxylique. Le dérivé H_6TPAEN, issu du PDCA, a montré des résultats très intéressant pour la séparation américium(III) / lanthanides(III). En effet pour une concentration de nitrate de sodium de 1 mol.L^{-1} et une acidité de 0,1 mol.L^{-1}, le facteur de séparation $FS_{Eu/Am}$ est supérieur à 35 même avec un défaut de ligand par rapport aux lanthanides. Ce facteur de séparation augmente jusqu'à 300 pour une concentration de nitrate de sodium de 3 mol.L^{-1} et une acidité de 0,035 mol.L^{-1}. Dans les mêmes conditions nous

notons que le facteur de séparation $FS_{La/Am}$ est de 7. Le lanthane reste, comme dans le cas du PDCA, l'élément le plus difficile à séparer.

Nous avons également utilisé le ligand H_6TPAEN pour la séparation américium(III) / curium(III). Nous notons là aussi une excellente sélectivité pour l'américium(III). En effet, nous avons obtenu un facteur de séparation $FS_{cm/Am}$ supérieur à 3 quelle que soit la teneur en nitrate de sodium. Il est à noter que pour une concentration de nitrate de sodium de 3 $mol.L^{-1}$ et une acidité de 0,035 $mol.L^{-1}$, l'américium peut être récupéré en phase aqueuse tandis que les lanthanides et le curium sont maintenus en phase organique. En effet, dans les mêmes conditions, les facteurs de séparation métal – américium sont de 300 ; 7 et 3,5 pour l'europium, le lanthane et le curium respectivement. Le ligand H_6TPAEN présente donc une très forte affinité pour l'américium(III).

Cependant son homologue H_5TPAEN, pour lequel la fonction acide carboxylique est en position *méta* par rapport à l'azote de la pyridine, ne complexe pas les ions quel que soit le pH. La fonction acide carboxylique participe donc à la complexation et sa position est primordiale.

Le ligand H_6TPAEN semble prometteur. Néanmoins, sa solubilité en phase aqueuse reste son principal défaut. Nous avons remarqué des débuts de précipitation des phases aqueuses de désextraction au bout de quelques jours. Par contre aucune précipitation n'a été observée une fois les métaux complexés par le ligand. Cette cristallisation des solutions mères peut s'expliquer par l'importante concentration de nitrate de sodium nécessaire au bon fonctionnement du TODGA pour maintenir les cations en phase organique. Il serait alors intéressant d'utiliser le système extractant « DMDOHEMA / HDEHP » qui ne requiert pas l'utilisation de sel relarguant. Les efforts se poursuivront avec la synthèse de nouveaux dérivés du H_6TPAEN plus hydrosolubles en tenant compte de l'influence de la substitution sur le noyau pyridine. En effet nous avons montré que l'architecture moléculaire du H_6TPAEN obéit à des règles de conformation précise dont il faut tenir compte dans les synthèses à venir. Cette famille de molécules semble prometteuse pour la récupération de l'américium(III).

Enfin le chapitre 3 est axé sur l'utilisation de membranes inorganiques de nanofiltration pour la séparation Eu^{3+} / La^{3+}. Un mélange équimolaire de lanthanides à 5.10^{-4} $mol.L^{-1}$ a été utilisé en vue d'une éventuelle application de ce concept à la séparation actinides(III) / lanthanides(III). Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés de la membrane.

Cette dernière retient très fortement les cations de degré d'oxydation III sans les séparer. L'ajout de ligands DTPA, EDTA ou HEDTA rend possible la séparation des lanthanides. En effet le complexe, négatif ou neutre, formé sélectivement avec l'europium à un pH donné, passe au travers de la membrane tandis que le lanthane libre reste fortement rejeté. Le seuil de coupure n'a pas d'influence dans la gamme utilisée montrant que la séparation est basée sur l'effet électrique et non stérique. Le principe de la nanofiltration-complexation ne s'applique donc pas et il n'est donc pas possible de corréler ces résultats avec ceux obtenus en extraction liquide-liquide. Les ligands DTPA et EDTA présentent un facteur de séparation maximum $FS_{La/Eu}$ de 2,5 pour un pH voisin de 2. Le ligand HEDTA a montré les meilleurs résultats. Le plus grand facteur de séparation atteint 7,5 à pH = 2,4. Il y a un optimum entre la charge du complexe, celle de la membrane ainsi que le pH auquel à lieu la séparation. Des résultats identiques ont été obtenus avec une autre membrane de seuil de coupure similaire mais dont la nature de la couche filtrante est composée uniquement d'oxyde de titane. Ceci prouve que le phénomène de perméabilité n'est pas lié à la nature de la membrane mais que seul son état de charge compte.

Le ligand PDCA présente un comportement différent car des complexes de stoechiométries et de charges différentes se forment selon le pH. La rétention des cations a été corrélée à leur charge apparente. Le rapport [PDCA] / $\Sigma[Ln^{3+}]$ permet de moduler la charge apparente des ions et donc leur rétention selon le pH du milieu et la charge de la membrane. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un rapport PDCA / $\Sigma[Ln^{3+}]$ = 3 à pH = 5,8. Le facteur de séparation $FS_{Eu/la}$ est alors de 2,5. Cependant ce ligand ne semble pas adapté à la séparation actinides(III) / lanthanides(III) à cause du pH élevé de séparation qui pourrait conduire à la précipitation des actinides(III). De plus à ces fortes valeurs de pH, tous les métaux sont totalement complexés par le PDCA et leur charge apparente est identique. Le procédé de séparation basée sur l'effet électrique devient inefficace dans ce cas précis.

Ce chapitre a montré la forte influence de l'effet électrique sur la séparation. Cependant, l'augmentation de la force ionique limite les performances de la membrane. Ainsi, dans les conditions décrites dans ce chapitre, ces membranes minérales pourraient être utilisées dans la purification des eaux ultimes où les éléments sont présents à l'état de trace. Pour utiliser les membranes minérales dans les procédés plus en amont, il faudrait se placer dans des conditions où l'effet électrique n'est plus prépondérant (voir perspectives ci-dessous).

En perspective de ce travail, nous pouvons envisager les points suivants :

- Synthèse de nouveaux dérivés du DTPA ou de ligands formant un seul complexe avec les ions M^{3+} puis évaluation de ces derniers en extraction liquide-liquide avant de les tester en nanofiltration avec une membrane organique.

- Ajout de groupements lipophiles en *para* de l'azote du PDCA afin d'utiliser ce ligand pour extraire les actinides en phase organique tout en conservant la sélectivité du PDCA.

- Synthèse de dérivés du ligand H_6TPAEN plus hydrophiles.

- Ajout d'une forte concentration en sel de fond ou augmentation de la concentration des éléments à séparer afin d'écranter les charges et de retrouver le principe de nanofiltration-complexation avec les membranes inorganiques. Dans ce contexte, des dérivés du PDCA très hydrophiles et de masse moléculaire élevée pourraient être synthétisés.

- Des études de tenue des membranes à la radiolyse et de démonstration de sélectivité sur une composition multi élémentaires seraient également intéressantes.

Partie expérimentale

1. Mode opératoire général de séparation par nanofiltration

1.1 Photographie et principe du pilote de filtration membranaire

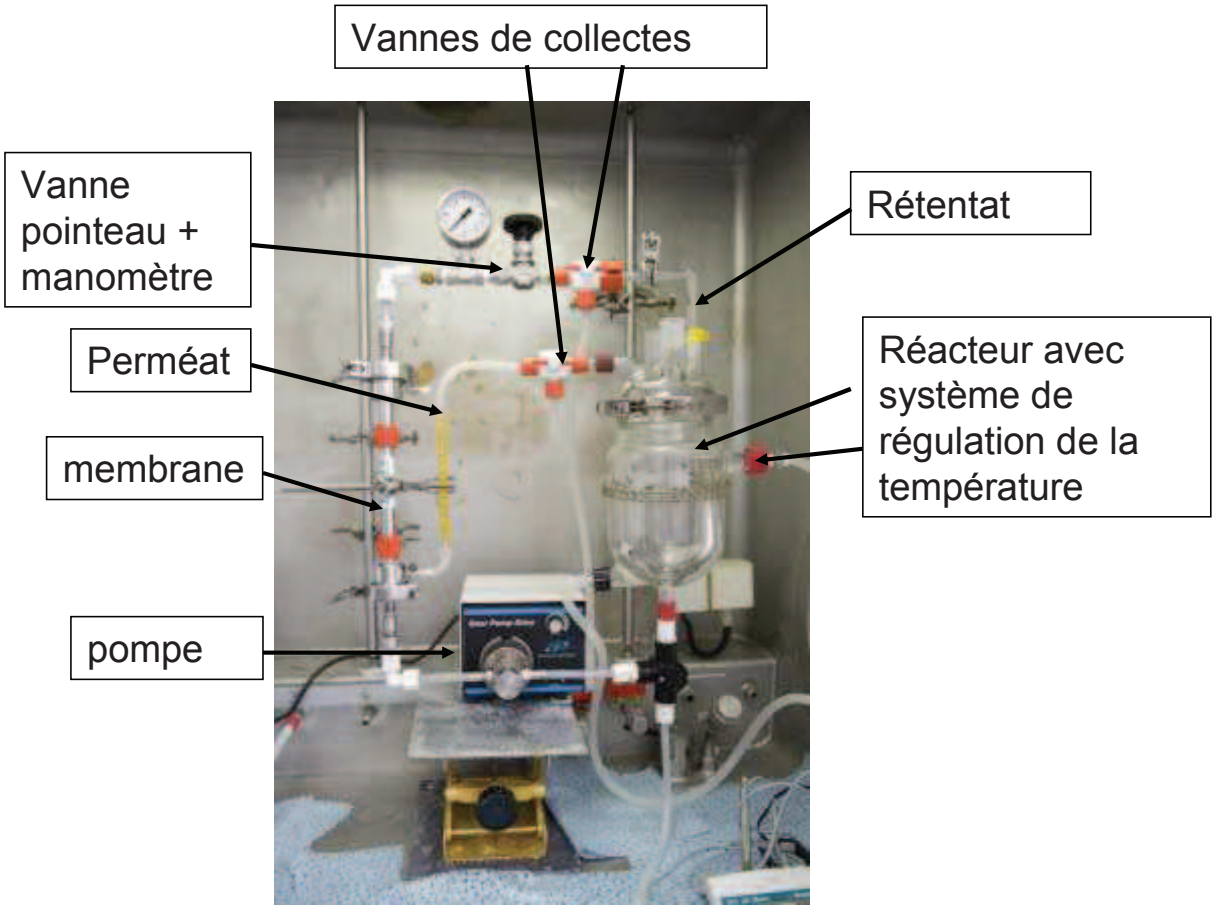


Figure 84. Photographie du montage de nanofiltration.

Le liquide contenant le mélange des lanthanides et du ligand au pH de travail se trouve au sein du réacteur. Ce dernier est muni d'une double enveloppe permettant la circulation d'un fluide caloporteur pour réguler la température. Une pompe aspire le liquide et l'envoie au travers d'une membrane se trouvant dans un carter métallique. Le système est isolé par des joints en téflon souple. Le liquide passant au travers des pores de la membrane constitue le perméat. La mesure du débit est faite en temps réel par un débimètre. La collecte du perméat est réalisée à l'aide d'une vanne trois voies. Lors de la collecte, une valeur précise du débit est obtenue par mesure de la masse de liquide collectée pendant un temps donné. Le liquide ne

traversant pas les pores de la membrane correspond au rétentat. Une vanne, pointeau permettant de réguler la contre-pression appliquée au système, se trouve en sortie de la membrane. Un manomètre permet la mesure en temps réel de la pression au sein du système. Le rétentat est collecté avant recyclage dans le réacteur à l'aide d'une vanne trois voies. Le rétentat et le perméat sont recyclés de manière à limiter la quantité de matière nécessaire mise en jeu. Le circuit est donc en boucle fermé. Avant chaque collecte de perméat et de rétentat, le système est laissé 30 minutes à l'équilibre. Une fois les phases collectées, la valeur du pH ou de la contre-pression est modifiée et le système reste en équilibre 30 minutes avant le nouveau prélèvement. Pour une même expérience, 5 prélèvements sont réalisés au maximum de façon à ne pas modifier la composition du système suite au prélèvement. La photographie du montage est donnée en Figure 84 tandis que les clichés des membranes sont représentés sur la Figure 85.



Figure 85. Photographie des différentes géométries de membranes utilisées.

1.2 Expériences en présence de lanthanides et / ou de ligands

Dans une fiole d'un litre, 197 mg (5.10^{-4} mol) de DTPA sont dissous dans 800 mL d'eau ultra-pure (milliQ) et 50µL de NaOH = 1M (5.10^{-4} mol) sont ajoutés afin de faciliter la dissolution du ligand. Des quantités précises de nitrate d'europium et de lanthane sont pesés afin d'obtenir $2.5.10^{-4}$ moles de chaque élément (107 mg pour $Eu(NO_3)_3.5H_2O$ et 108 mg pour $La(NO_3)_3.6H_2O$). De l'acide nitrique concentré et de l'eau sont ajoutés pour obtenir un pH initial compris entre 5 et 6. L'expérience a lieu à l'équilibre et pour cela la vitesse de la pompe est réglée 150 $L.h^{-1}$ correspondant à une vitesse tangentielle de 1,2 $m.s^{-1}$ sous une contre-pression (ΔP) de 1 bar et une température de 20°C. La composition d'alimentation est maintenue constante grâce à un recyclage total du perméat et du rétentat dans le réacteur. Des prélèvements du perméat et du rétentat sont effectués toutes les 30 minutes afin de ne pas

perturber les conditions d'équilibre à chaque palier de pH. Le pH est ajusté par ajout d'acide nitrique concentré (entre 3 et 15 mol.L^{-1} selon le pH afin de minimiser le volume ajouté). Le pH et les débits de perméat et de rétentat sont également mesurés à chaque palier. La concentration en lanthanides dans le perméat et le rétentat est analysée par ICP-AES (JOBIN YVON ACTIVA-M) sans dilution.

Le détail des pesées ainsi que les valeurs des débits de perméat pour chaque type d'expérience sont donnés dans le Tableau 5.

ligand	m ligand (mg)	M (g/mol)	[ligand] / $\Sigma[Ln^{3+}]$	membrane	J_v ($L.m^{-2}.h^{-1}$)
DTPA	198	393	1	CéRAM 8kD	30 à pH = 2
					35 à pH = 5
				CéRAM 5kD	25 à pH = 2
				CéRAM 3kD	20 à pH = 2
				CéRAM 1 kD	12 à pH = 2
EDTA	186	372	1	CéRAM 8kD	30 à pH = 2
					38 à pH = 5
HEDTA	139	276	1	CéRAM 8 kD	31 à pH = 2
					37 à pH = 5
				Filtanium 10 kD	47 à pH = 2
					55 à pH = 5
PDCA	126	167	1,5	CéRAM 8 kD	42 à pH = 2
					36 à pH = 6
	169		2	CéRAM 8 kD	44 à pH = 2
					40 à pH = 6
	255		3	CéRAM 8 kD	47 à pH = 2
					43 à pH = 6
	505		6	CéRAM 8 kD	36 à pH = 2
					30 à pH = 6

Tableau 5. Pesée des ligands pour la séparation Eu^{3+} / La^{3+}. Conditions expérimentales : Source Eu^{3+}, $Eu(NO_3)_3.5H_2O$, m = 107 mg ; Source La^{3+}, $La(NO_3)_3.6H_2O$, m = 108 mg ; $\Sigma[Ln^{3+}] = 5.10^{-4}$ mol.L^{-1} ; V = 1L ; ΔP = 1 bar ; T = 20°C, U = 150 L.h^{-1}, V_t = 1,2 m.s^{-1}.

1.3 Expérience de mesure de seuil de coupure et de rétention des ligands

Dans une fiole d'un litre, une quantité précise de ligand ou de polyéthylène glycol est pesée de telle sorte que le nombre de moles soit voisin de 5.10^{-4} (Tableau 6). Dans le cas des ligands acides carboxyliques, 50µL de NaOH = 1M (5.10^{-4} mol) sont ajoutés afin de faciliter la dissolution. De l'acide nitrique concentré et de l'eau sont ajoutés pour atteindre un pH initial compris entre 5 et 6. Les polyéthylènes glycol se dissolvent dans l'eau et le pH est de 6. Les expériences ont lieu à l'équilibre et pour cela la vitesse de la pompe est réglée à 150 $L.h^{-1}$ correspondant à une vitesse tangentielle de 1,2 $m.s^{-1}$ sous une contre-pression (ΔP) de 1 bar et une température de 20°C. La composition d'alimentation est maintenue constante grâce au recyclage total du perméat et du rétentat dans le réacteur. Des prélèvements du perméat et du rétentat sont effectués toutes les 30 minutes afin de ne pas perturber les conditions d'équilibre à chaque palier de pH. Le pH est modifié par ajout d'acide nitrique concentré (entre 3 et 15 $mol.L^{-1}$ selon le pH afin de minimiser le volume ajouté). Le pH et les débits de perméat et de rétentat sont également mesurés pour chaque point. La concentration des solutés organiques est déterminée dans le perméat et le rétentat par mesure du carbone organique total à l'aide d'un COT-mètre de type SHIMADSU TOC_V CPH/CPN. La dilution est précisée dans le Tableau 6.

soluté	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	dilu perméat	dilu rétentat
DTPA	393	0,0005	0,197	4 si pH < 3	4
				3 si pH > 3	
EDTA	372	0,0005	0,186	4 si pH < 3	4
				3 si pH > 3	
PDCA	167	0,0015	0,255	4 à pH =2	5
				3 si 3 < pH < 5	
				2 si pH > 6	
PEG	1000	0,0005	0,51	10	10
	3000	0,0005	1,52	20	20
	6000	0,0005	3,02	15	40
	8000	0,0005	4,03	10	50
	10000	0,0005	5,01	5	100

Tableau 6. Pesées et dilution des solutés pour les expériences de rétention de ces derniers par la membrane Conditions expérimentales : membrane CéRAM^{TM} 8 kD, V = 1L ; ΔP = 1 bar ; T = 20°C, U = 150 $L.h^{-1}$, V_t = 1,2 $m.s^{-1}$.

2. Mode opératoire général de désextraction

2.1 Préparation des solutions

Afin de réaliser plusieurs expérimentations avec le même solvant, une solution de TODGA à 0,1 mol.L^{-1} nommée ORG_0 est préparée au préalable. Une masse de 1,452 g de TODGA est pesée dans une fiole de 25 mL complétée au trait de jauge avec du TPH. Nous agitons manuellement 1 minute et laissons la solution s'homogénéiser pendant 30 minutes. Pour les mêmes raisons nous préparons les solutions mères de lanthanides AQ_{i1} et AQ_{i2} contenant respectivement soit de l'europium seul soit un mélange équimolaire europium / lanthane en présence de [$NaNO_3$] = 3 mol.L^{-1} et à pH = 2. Le détail des pesées et des concentrations est décrit dans le Tableau 7. Ces solutions sont dosées par ICP-AES après une dilution d'un facteur 10 pour rester dans la gamme de mesure de l'appareil.

Toutes les phases aqueuses de désextraction, notées AQ_d, sont préparées selon le même protocole. La solution mère d'arginine est identique et sa concentration vaut 0,5 mol.L^{-1}. La préparation de cette dernière est donnée dans le Tableau 7. Les ligands hydrosolubles sont également issus d'une solution mère (Tableau 7). La concentration en ligand est vérifiée par mesure du carbone organique total à l'aide d'un COT-mètre après dilution.

Nom phase	Composition	masse (g)	C (mol/L)	volume (mL)
arginine 0,5 M	arginine	1,81	0,5	25
AQ_{i1}	$Eu(NO_3)_3.5H_2O$	$2,81.10^{-2}$	$1,3.10^{-3}$ (ICP)	50
	$NaNO_3$	12,76	3	
	pH = 2			
AQ_{i2}	$Eu(NO_3)_3.5H_2O$	$1,41.10^{-2}$	$6,4.10^{-4}$ (ICP)	50
	$La(NO_3)_3.6H_2O$	$1,42.10^{-2}$	$6,43.10^{-4}$ (ICP)	
	$NaNO_3$	12,75		
	pH = 2			
DTPA	DTPA	$9,83.10^{-2}$	$1,01.10^{-2}$ (COT)	25
PDCA	PDCA	$4,18.10^{-2}$	$1,02.10^{-2}$ (COT)	25
PDCA-Cl	molécule n°18	$2,74.10^{-2}$	$4,51.10^{-3}$ (COT)	25
PDCA-OCH_3	molécule n°17	$2,69.10^{-2}$	$5,19.10^{-3}$ (COT)	25
PDCA-CH_2OH	molécule n°3	$2,46.10^{-2}$	$4,43.10^{-3}$ (COT)	25
PDCA-C_2H_5	molécule n°9	$2,44.10^{-2}$	$4,46.10^{-3}$ (COT)	25
PDCA-C(O)Et	molécule n°11	$3,24.10^{-2}$	$5,34.10^{-3}$ (COT)	25
PDCA-CO_2H	molécule n°14	$2,64.10^{-2}$	$4,40.10^{-3}$ (COT)	25
H_6TPEN	molécule n°22	$8,38.10^{-2}$	$4,99.10^{-3}$(COT)	25
ORG_0	TODGA	1,452	0,1	25 (TPH)

Tableau 7. Composition et concentration des solutions mères de référence aqueuses et organiques.

Dans une fiole de 5 mL, une masse de nitrate de sodium est pesée de façon à obtenir la concentration désirée. Nous ajoutons alors 1 mL d'eau ultra pure de type milliQ ainsi que 2 mL de la solution mère d'arginine à 0,5 mol.L^{-1}. Un volume précis de solution mère de DTPA est ajouté ainsi que de l'acide nitrique concentré pour ajuster le pH. Nous complétons à l'eau milliQ jusqu'au trait de jauge et remesurons le pH au bout de 15 minutes une fois la solution équilibrée.

Dans le cas des expériences avec les ligands PDCA et H_6TPAEN, le protocole reste identique sauf que l'arginine n'est pas présente. Un volume précis d'acide nitrique à 3 mol.L^{-1} est ensuite ajouté mais le pH n'est pas mesuré. Nous réalisons un dosage acido-basique avec de la soude à 0,1 mol.L^{-1} pour déterminer la quantité de protons. Ce dosage se fait de façon reproductible avec des appareils automatiques METRHOM 808 TITRANDO et METRHOM 716 DMS TIITRINO en boîte à gants et hors boîte à gants respectivement. Les conditions de préparation des solutions aqueuses de désextraction sont résumées dans les Tableau 8 et Tableau 9.

$[NaNO_3]$ = 1M		m = 425 mg			
ligand	$[ligand]_0$ (mol/L)	V prélevé (µL)	$[Ligand]_{extract}$ (mol/L)	V ariginine 0,5 M	pH
DTPA	$1,01.10^{-2}$	655	$1,31.10^{-3}$	2 mL	1 à 2,5
	$[ligand]_0$ (mol/L)	V prélevé (µL)	$[Ligand]_{extract}$ (mol/L)	$V_{HNO3\ 3M}$	$[HNO_3]$
PDCA	$1,02.10^{-2}$	655	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
		655	$1,31.10^{-3}$	100	0,06
		1965	$3,93.10^{-3}$	167	0,1
		500	1.10^{-3}	167	0,1
		250	5.10^{-4}	167	0,1
		50	1.10^{-4}	167	0,1
PDCA-Cl	$4,51.10^{-3}$	1455	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
PDCA-OCH_3	$5,19.10^{-3}$	1260	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
PDCA-CH_2OH	$4,43.10^{-3}$	1480	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
PDCA-C_2H_5	$4,46.10^{-3}$	1470	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
PDCA-C(O)Et	$5,34.10^{-3}$	1230	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
PDCA-CO_2H	$4,40.10^{-3}$	1490	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
H_6TPEN	$4,99.10^{-3}$	655	$6,55.10^{-4}$	200	0,12
		655	$6,55.10^{-4}$	167	0,1
		655	$6,55.10^{-4}$	133	0,08
		1310	$1,31.10^{-3}$	167	0,1
		983	$9,83.10^{-6}$	167	0,1
		328	$3,28.10^{-4}$	167	0,1
		131	$1,31.10^{-4}$	167	0,1

Tableau 8. Conditions expérimentales de préparation des phases aqueuses de désextraction quand $[NaNO_3]$ = 1 mol.L^{-1}. Le volume des solutions est de **5 mL**.

$[NaNO_3]$ = 3M		m = 1,275 g			
ligand	$[ligand]_0$ (mol/L)	V prélevé (µL)	$[Ligand]_{extract}$ (mol/L)	V ariginine 0,5 M	pH
DTPA	$1,02.10^{-2}$	655	$1,31.10^{-3}$	2 mL	1 à 2,5
	$[ligand]_0$ (mol/L)	V prélevé (µL)	$[Ligand]_{extract}$ (mol/L)	$V_{HNO3\ 3M}$	$[HNO_3]$ (mol/L)
PDCA	$1,02.10^{-2}$	655	$1,31.10^{-3}$	58	0,035
		655	$1,31.10^{-3}$	67	0,04
		655	$1,31.10^{-3}$	83	0,05
		655	$1,31.10^{-3}$	100	0,06
H_6TPEN	$4,99.10^{-3}$	655	$6,55.10^{-4}$	42	0,025
		655	$6,55.10^{-4}$	50	0,03
		655	$6,55.10^{-4}$	58	0,035
		655	$6,55.10^{-4}$	60	0,037
		655	$6,55.10^{-4}$	75	0,045

Tableau 9. Conditions expérimentales de préparation des phases aqueuses de désextraction quand $[NaNO_3]$ = 3 $mol.L^{-1}$. Le volume des solutions est de **5 mL**.

2.2 Protocole général de désextraction

La phase organique ORG_0 contenant le TODGA à 0,1 $mol.L^{-1}$ est équilibrée avec un volume identique de nitrate de sodium à 1 $mol.L^{-1}$ à pH = 2 pendant 15 minutes. L'agitation se fait sur une plaque vibrante IKA VIBRA VXR Basic à une fréquence de vibration de $2000.min^{-1}$. Le mélange est alors centrifugé pendant 5 minutes à 4000 $tr.min^{-1}$ à l'aide d'une centrifugeuse de type BIOBLOCK SIGMA. Les phases sont alors séparées et la phase organique ORG_1 ainsi récupérée est contactée avec un volume égal d'une phase aqueuse mère de lanthanides AQ_{i1} ou AQ_{i2}. Dans le cas des expériences avec des radiotraceurs, la phase AQ_{i1} est dopée avec un faible volume de radioéléments (Tableau 10). La modification de volume et donc de concentration en lanthanides peuvent être considérées comme négligeables. Après 15 minutes de mise en contact par agitation comme lors de l'équilibrage du solvant, le mélange est centrifugé durant 5 minutes à 4000 $tr.min^{-1}$. Les phases aqueuses et organiques, AQ_f et ORG_i, respectivement sont séparées. Le traitement des échantillons et le dosage de la concentration en métaux diffèrent selon les cas. (voir paragraphe concernant les dosages)

Un volume de 700 µL de phase organique chargée en cations ORG_i est mis en contact avec un volume équivalent de phase aqueuse de désextraction AQ_d pendant 15 minutes à 2000.min^{-1}. Après centrifugation pendant 5 minutes à 4000 tr.min^{-1}, 600 µL de chacune des phases sont récupérés. Nous obtenons alors les phases organiques et aqueuses notées ORG_f et AQ_{ex} respectivement. Le pH ou la concentration de protons de la phase aqueuse AQ_{ex} est mesurée selon le cas. Le dosage en métaux dans les phases ORG_f et AQ_{ex} est détaillé dans les paragraphes suivants. Nous réalisons un bilan matière à l'aide de toutes ces valeurs mesurées. Dans chaque cas, ce bilan matière est satisfaisant avec un écart compris entre 3 et 5%.

élément	activité (GBq/mL)	activité (Bq/g)	$[élément]_0$ (mol/L)	V (µL)	[élément] (mol/L)
Eu	7	$6,448.10^{12}$	$7,14.10^{-6}$	15,4	$1,1.10^{-8}$
Am	2,1	$1,2696.10^{11}$	$6,86.10^{-5}$	65,6	$4,5.10^{-7}$
Cm	38,9	$2,99262,10^{12}$	$5,33.10^{-5}$	3,6	$1,92.10^{-8}$

Tableau 10. Volumes de solutions de traceurs nécessaires pour le dopage de **10 mL** de solution AQ_{i1}.

2.2.1 Dosage des concentrations en lanthanides dans le cas de la séparation Eu^{3+} / La^{3+}

Les phases AQ_{i1} et AQ_{i2} sont diluées d'un facteur 10 et analysées par ICP-AES. Les phases aqueuses AQ_f et AQ_{ex} sont également diluées par un facteur 10 et dosées par ICP-AES. 500 µL de phases organiques ORG_i et ORG_f sont désextraites avec 5 mL d'acide nitrique à 10^{-2} mol.L^{-1}. L'avantage d'un rapport de volumes aqueux / organiques de 10 est de garantir une désextraction quantitative et de permettre la dilution de la solution de façon à se trouver dans la bonne gamme de dosage par ICP-AES.

2.2.2 Dosage des traceurs dans le cas de la séparation Eu^{3+} / Am^{3+}

Toutes les phases aqueuses et organiques sont dosées sans dilution par spectrométrie GAMMA à l'aide d'un spectromètre gamma CANBERRA EURISYS. La sensibilité de l'appareil permet de mesurer les échantillons sans traitement particulier. La mesure de la concentration en protons est réalisée après la mesure par spectrométrie gamma en prélevant 400 µL de phase aqueuse AQ_{ex}.

2.2.3 Dosage des traceurs dans le cas de la séparation Eu^{3+} / Am^{3+} / Cm^{3+}

Les mesures de spectrométrie gamma se font sans dilution comme dans le cas précédents. L'analyse par spectrométrie alpha pour le dosage du curium est réalisée à l'aide d'un spectromètre alpha CANBERRA EURISYS. Les échantillons nécessitent une préparation préalable avant le comptage : 10 µL de phase aqueuse ou organique sont déposés sur un disque métallique.

- Le disque est d'abord déposé sur un épiradiateur chauffé à plus de 100°C pour permettre l'évaporation du solvant.

- Le disque est ensuite calciné complètement après dépôt sur un second épiradiateur afin que la matière soit totalement fixée.

Les phases organiques sont déposées sans dilution. Deux à trois dépôts différents sont réalisés afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Cependant, la forte concentration de nitrate de sodium, nuit à la reproductibilité des mesures. Les phases aqueuses sont alors diluées par 15 avant d'être déposées. L'américium, dosé par spectrométrie gamma, sert d'étalon interne. Nous vérifions cependant que la valeur mesurée en spectrométrie alpha ne s'écarte pas de plus de 10% de la valeur déterminée par spectrométrie gamma. Nous déterminons ainsi un facteur correctif pour l'américium. Les valeurs du curium sont recalculées à l'aide de ce facteur correctif.

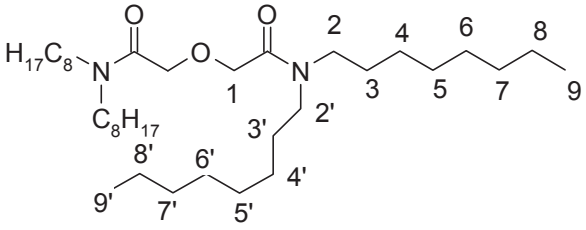
3. Synthèse des ligands

Tous les réactifs et solvant commerciaux utilisés pour la synthèse n'ont pas été purifiés au préalable (voir annexe). Les purifications des molécules par chromatographie sur gel silice ont été réalisées avec un gel de silice commercial (Merck Si 60 silica gel (40-63) µm). Les spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type BRUKER DRX-300 (^{1}H : 300 MHz ; ^{13}C : 75 MHz). Les déplacements chimiques sont en ppm par rapport à une référence de Tétraméthylsilane (TMS). Le signal résiduel du solvant deutéré est de 7,26 ppm pour le $CDCl_3$, 4,79 ppm pour D_2O et 2,50 ppm pour le $DMSO_{d6}$ dans le cas des spectres ^{1}H. Les spectres ^{13}C n'ont été enregistrés qu'avec le $CDCl_3$ pour lequel le pic du solvant est de 77,2 ppm. Les abbréviations utilisées dans la nomenclature des pics sont : s, singulet ; d, doublet ; dd, doublet de doublet ; t, triplet ; q, quadruplet ; m, multiplet ; ms, massif.

Synthèse du N,N,N',N'-tétra-n-octyl-diglycolamide (TODGA)

Dans un bicol équipé d'un bulleur, 2,69 g (n = 2.10^{-2} mol) d'acide diglycolique sont mis en suspension dans 100 mL de CH_2Cl_2. Un volume de 4 mL (n = $4{,}8.10^{-2}$ mol) de chlorure d'oxalyle est ajouté ainsi que 500 µL de DMF. La solution devient homogène au bout d'une heure. L'agitation est maintenue 3 h à température ambiante correspondante à la fin du bullage d'HCl dans le piège. Le solvant est alors évaporé puis 20 mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés et réévaporés. Le résidu à sec est dissous dans 100 mL de CH_2Cl_2. Des volumes de 12,7 mL (n = $4{,}2.10^{-2}$ mol) de di-n-octylamine et de 8,35 mL (n = 6.10^{-2} mol) de triéthylamine sont dilués dans 100 mL de CH_2Cl_2. Cette solution est ajoutée pendant 10 minutes à la solution précédente. Le mélange est agité à température ambiante toute la nuit. Le mélange réactionnel est lavé avec 100 mL d'eau puis 100 mL d'HCl 0,1 M. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée pour obtenir une huile orange foncée (m = 11,4 g)

Le brut est purifié en deux lots identiques de 5,7 g par chromatographie sur gel de silice (m_{silice} = 150 g ; éluant Cyclohexane / AcOEt : 75 / 25). Nous récupérons un huile jaune (m = 5,03 g, Rdt = 90%).



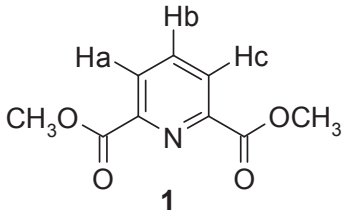
RMN ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 4,33 (s, 4H, H_1) ; 3,31 (t, J = 7,53 Hz, 8H H_2) ; 3,20 (t, J = 7,53 Hz, 8H, H_2') ; 1,54 (ms, 8H, H_3 et H_3') ; 1,29 (ms, 40H ; H_4, H_4' – H_8, H_8') ; 0,90 (m, 12 H, H_9 et H_9')

3.1 Synthèse des dérivés du PDCA

3.1.1 Synthèse du 2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**1**)

Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un montage à reflux, sont introduits 5,2 g de PDCA (n = $3{,}1.10^{-2}$ mol) en suspension dans 20 mL de méthanol anhydre. 900 µL d'acide sulfurique à 97% sont ajoutés et le mélange est porté au reflux pendant 16 h. Après refroidissement, le méthanol est évaporé sous vide pour obtenir un solide blanc. Du

bicarbonate de sodium saturé est ajouté jusqu'à pH = 7 soit environ 200mL. Un volume égal de dichlorométhane (CH_2Cl_2) est alors utilisé pour réaliser une première extraction. La phase aqueuse est ré-extraite avec 100 mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées et lavées avec 50 mL de chlorure de sodium saturé. La phase organique finale est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Le solvant est évaporé sous vide pour obtenir 5,3 g de produit (**1**) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

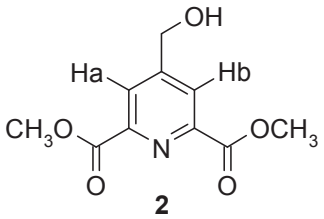


1

RMN ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,25 (d, J = 7,3 Hz, 2H, H_1 et H_3) ; 7,97 (t, J = 7,3 Hz, 1H, H_2) ; 3,96 (s, 6H, *CH_3*)

3.1.2 Synthèse du 4-hydroxyméthyl-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**2**)

Dans un tricol de 250 mL, nous introduisons 5,1g (n = $2,6.10^{-2}$ mol) de **1** en suspension dans 30 mL de méthanol et 70 mL d'H_2SO_4 à 30% massique. L'agitation se fait en présence d'un bain froid à 10°C. 40 mL d'H_2O_2 30% (n = $3,5.10^{-1}$ mol) et 50 mL de $FeSO_4.7H_2O$ (m = 7,23 g ; n = $2,6.10^{-2}$ mol ; 1eq) sont introduits simultanément goutte à goutte à l'aide de deux ampoules de coulée pendant environ 1 heure. Une fois l'addition terminée, la solution est agitée pendant 15 minutes à température ambiante. Le milieu est alors brun orangé. Un volume de 50 mL d'une solution saturée de K_2CO_3 est ajouté pour atteindre un pH de 2. La phase aqueuse est extraite avec 200 mL d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse est ré-extraite avec 2 fois 100 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur Na_2SO_4 anhydre. Nous récupérons alors 5,1 g d'une poudre de couleur beige orangée qui sera purifiée par chromatographie sur gel de silice en deux lots de 2,55 g (m_{Silice} = 175 g ; éluant CH_2Cl_2 / CH_3OH : 96 / 4). Nous récupérons 600 mg de **2** sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 20%.

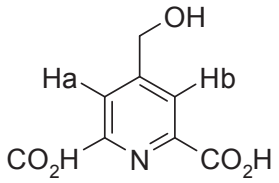


2

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,34 (s, 2H, H_a et H_b); 4,93 (s, 2H, *CH_2*OH) ; 4,04 (s, 6H, *CH_3*)

3.1.3 Synthèse de l'acide 4-hydroxyméthyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**3**)

633 mg de **2** sont mis en suspension dans 10 mL de [LiOH] = 1M. La dissolution est quasi immédiate à température ambiante et l'agitation est maintenue 3 h. Nous ajoutons alors du HCl 37% jusqu'à pH = 2. Le précipité qui se forme est filtré, lavé avec 2 fois 3 mL d'eau puis séché sous vide à 40°C jusqu'à masse constante. La durée de séchage est d'environ 6 h. Le produit **3** est obtenu sous forme de solide blanc. (m = 436 mg ; Rdt = 65%).



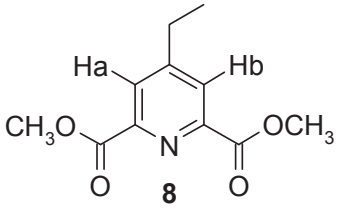
3

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,10 (s, 2H ; H_a et H_b) ; 4,68 (s, 2H, *CH_2*OH)

3.1.4 Synthèse du 4-éthyl-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**8**)

Dans un tricol de 100 mL surmonté de 2 ampoules de coulée, 1 g de produit **1** (n = $5{,}12.10^{-3}$ mol) est mis en suspension dans 31 mL d'H_2SO_4 30%. Un volume de 1,12 mL de propanal (n = $15{,}3\ .10^{-3}$ mol) est ajouté au milieu. La solution homogène est agitée à 0°C. 1 mL d'H_2O_2 30% (n = $1{,}02.10^{-2}$ mol) et 2 mL de $FeSO_4.7H_2O$ (m = 570 mg ; n = $2{,}05.10^{-3}$ mol) sont ajoutés simultanément goutte à goutte pendant 10 minutes. L'agitation est maintenue à 0°C pendant 15 minutes. Le milieu devient brun. Un volume de 20 mL de K_2CO_3 saturé est ajouté pour obtenir un pH égal à 2. Le produit est extrait avec 50 mL d'AcOEt. La phase aqueuse est réextraite avec 2 fois 20 mL d'AcOEt. Les phases organiques sont

regroupées et séchées sur du Na_2SO_4 anhydre. Nous obtenons 1,4 g d'huile orange qui cristallise au bout de quelques minutes. Cette huile est purifiée par chromatographie sur gel de silice (m_{Silice} = 100 g ; éluant Cyclohexane / AcOEt : 1 / 1) pour obtenir 550 mg de **8** sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 45%.

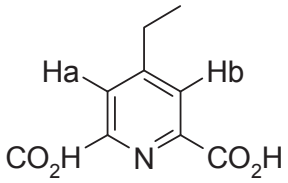


8

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8.17 (s, 2H, H_a et H_b) ; 4,03(s, 6H, $CO_2\mathit{CH_3}$) ; 2,84 (q, J = 7,7 Hz, 2H, $\mathit{CH_2}CH_3$); 1,34 (t, J = 7,7 Hz, 3H, $CH_2\mathit{CH_3}$)

3.1.5 Synthèse de l'acide 4-éthyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**9**)

817 mg de **8** sont mis en suspension dans 10 mL de [LiOH] = 1M. Le milieu devient homogène au bout de quelques instants d'agitation. La solution jaune est agitée pendant 4 h à température ambiante. Nous ajoutons alors d'HCl 37% jusqu'à pH = 2. Le précipité formé est filtré, lavé avec 2 fois 3 mL d'eau puis séché sous vide à 40°C jusqu'à masse constante. La durée de séchage est d'environ 3 h. Le produit **9** est obtenu sous forme de solide blanc. (m = 320 mg ; Rdt = 45%).



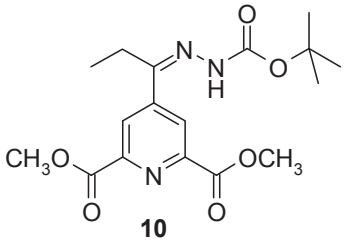
9

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,11 (s, 2H, H_a et H_b) ; 2,81 (q, J = 7,53 Hz, 2H, $\mathit{CH_2}CH_3$) ; 1,23 (t, J = 7,53 Hz, 3H, $CH_2\mathit{CH_3}$)

3.1.6 Synthèse du 4-[1-(tert-Butoxycarbonyl-hydrazono)-propyl]-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**10**)

Dans un bicol, le produit **1** (m = 4 g ; n = 2.10^{-2} mol), le $FeSO_4.7H_2O$ (m = 5,56 g ; n = 2.10^{-2} mol), ainsi que de l'eau (V = 3,2 mL), de l'H_2SO_4 97% (V = 3,2 mL) et du propanal (V = 2,9 mL ; n = 4.10^{-2} mol) sont mis en suspension dans 4,8 mL d'acide acétique. Le milieu peu homogène est agité vivement. A 0°C, le tBuOOH 70% (V = 5,48 mL ; n = 4.10^{-2} mol)

dilué dans 2,4 mL d'acide acétique, est ajouté goutte à goutte pendant 5 minutes. Le milieu devient brun. Après introduction de l'oxydant, le milieu est agité 2 minutes à température ambiante et versé ensuite dans 40 mL d'eau. Une coloration rouge apparaît. Le brut réactionnel est extrait avec 50 mL d'éther. La phase aqueuse est réextraite avec 50 mL d'éther également. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur du Na_2SO_4 anhydre. Nous obtenons 7 g d'huile jaune qui cristallise au bout de quelques instants. Ce produit est redissous dans 6 mL de THF et ajouté goutte à goutte pendant 2 minutes à un milieu contenant 3,3 g de tert-butyl carbazate (n = $2{,}5.10^{-2}$ mol ; 1,25 eq) dilué dans 3,5 mL de THF. Au bout de 2 heures, un précipité blanc apparaît. Après une nuit sans agitation, un solide blanc est déposé au fond du ballon. Ce solide est filtré et recristallisé dans l'éthanol absolu (V = 25 mL environ). Nous obtenons 730 mg de **10** avec un rendement de 10%.

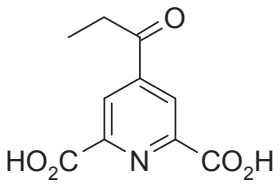


10

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,64 (s, 2H, H_{aro}) ; 8,12 (s, 1H, NH) ; 4,04 (s, 6H, $CO_2\mathit{CH_3}$) ; 2,73 (q, J = 7,72 Hz, 2H, $\mathit{CH_2}CH_3$); 1,59 (s, 9H, $OC(CH_3)_3$) ; 1,24 (t, J = 7,7 Hz, 3H, $CH_2\mathit{CH_3}$)

3.1.7 Synthèse de l'acide 4-propionyl-2,6-pyridine dicarboxylique (**11**)

300 mg de **10** sont mis au reflux avec 3 mL d'HCl 6M pendant 3h. Le milieu devient orange. Après retour à température ambiante, un précipité apparaît. Il est filtré et lavé à l'eau puis séché sous vide 4h à 40°C. Nous obtenons 150 mg de produit **11** avec un rendement de 60%.

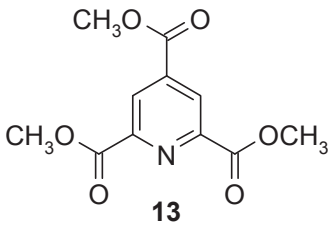


11

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,53 (s, 2H, H_{aro}) ; 3,21 (q, J = 6,96 Hz, 2H, $\mathit{CH_2}CH_3$) ; 1,11 (t, J = 6,96 Hz, 3H, $CH_2\mathit{CH_3}$)

3.1.8 Synthèse du 2,4,6-pyridine carboxylate de triméthyle (**13**)

Dans un ballon de 50 mL équipé d'un réfrigérant, 2 mL (n = $1{,}5.10^{-2}$ mol) de 2,4,6-triméthyl pyridine sont dissous dans 30 mL d'eau. Le milieu trouble est chauffé à 50°C et devient jaune pâle. 19g (n = $1{,}2.10^{-1}$ mol) de $KMnO_4$ sont additionnés en trois portions identiques pendant 30 minutes. Une coloration rose noire apparaît. L'agitation est maintenue pendant 18 h à 50°C. Le milieu est filtré à chaud et lavé 2 fois à l'eau chaude. Le filtrat est acidifié à pH = 2 avec HCl 12M et concentré sous vide pour obtenir 5g de solide blanc qui sera séché sous vide pendant 6h à 40°C. La masse finale du brut réactionnel est de 4,7 g. Ce brut est mis en suspension dans 15 mL de méthanol et 500 µL d'H_2SO_4 97% sont ajoutés. Le mélange est mis au reflux pendant 18 h. Une partie du solide ne se dissout pas. Il s'agit probablement de sels minéraux résiduels. Le solvant est évaporé et un solide blanc est obtenu. Du bicarbonate de sodium saturé est ajouté jusqu'à pH = 7 et un volume équivalent de CH_2Cl_2 est utilisé pour réaliser l'extraction. La phase aqueuse est réextraite deux fois avec le même volume de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont lavées avec du NaCl saturé et séchées sur Na_2SO_4 anhydre. Nous récupérons 600 mg de solide blanc désiré quasiment pur. Afin d'éliminer les dernières impuretés, le solide est recristallisé dans le toluène. Le produit **13** est obtenu sous forme d'une poudre blanche. (m = 350 mg ; Rdt = 10%).

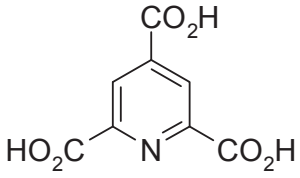


13

RMN ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,83 (s, 2H, H_{aro}) ; 4,07 (s, 6H, $N{=}C(CO_2\mathit{CH_3})_2$); 4,04 (s, 3H, CO_2CH_3)

3.1.9 Synthèse de l'acide 2,4,6-pyridine tricarboxylique (**14**)

625 mg de **13** sont mis en suspension dans 10 mL de [LiOH] = 1M. Au bout de quelques minutes le milieu devient homogène. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 4 h. Le pH est amené à 2 avec de l'HCl 37% et un précipité blanc se forme. Le milieu est refroidi à 0°C et une cristallisation s'opère. Le solide est filtré à froid et séché sous vide à 40°C pendant 5 h. Le produit **14** est obtenu sous forme d'un solide blanc (m = 500 mg ; Rdt = 95%).

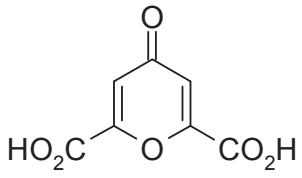


14

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,49 (s, 2H, H_{aro})

3.1.10 Synthèse de l'acide chélidonique (**15**)

Dans un tricol d'un litre, 69,4 g (n = 1,02 mol) de EtONa sont mis en suspension dans 300 mL d'éthanol. La solubilisation nécessite 45 minutes à 60°C. Un mélange d'acétone (V = 38 mL ; n = 0,5 mol) et d'oxalate d'éthyle (V = 144 mL ; n = 1,04 mol) est ajouté goutte à goutte pendant 1 h. Le chauffage est maintenu à 60°C pendant 14 h. Le milieu prend en masse à température ambiante. 230 mL d'HCL 37% et 100 mL d'eau sont ajoutés. L'agitation a lieu à 50°C et la solution passe de la couleur orange à rouge. Au bout de 24 h la moitié de l'éthanol est mis à évaporer. 300 mL d'eau et 60 mL d'HCl 37% sont rajoutés puis l'agitation est maintenue à 50°C pendant 20 h. Le milieu devient brun et un précipité apparaît. Le solide est filtré puis lavé à l'eau et à l'acétone avant d'être recristallisé dans l'eau en présence de charbon actif. Une fois tout le produit solubilisé, le filtrat est récupéré après filtration à chaud. En revenant à température ambiante, des cristaux blancs se forment dans le filtrat. Après séchage sous vide, le produit **15** est obtenu sous forme d'un solide blanc (m = 42,3 g ; Rdt = 46%).



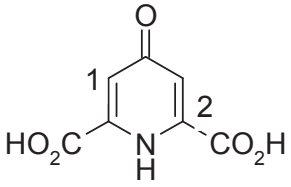
15

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 6,98 (s, 2H, H_{aro})

3.1.11 Synthèse de l'acide chélidamique (**16**)

Dans un bicol d'un litre, 425 mL de NH3 aq 30% sont ajoutés goutte à goutte à 0°C sur 41,8 g de **15** (n = 0,21 mol) pendant 1 h. Le milieu devient beige. L'agitation à température ambiante est maintenue pendant 48 h après la fin de l'addition. Le milieu s'homogénéise et

devient marron. L'excès d'ammoniac est évaporé pour donner 54,11 g de solide beige – jaune. Ce solide est mis au reflux de 50 mL d'eau avec du charbon actif. Après filtration à chaud, le filtrat collecté de couleur rouge est acidifié avec HCl 37% jusqu'à pH = 1. Nous obtenons alors un solide blanc qui prend en masse. Après filtration et lavage à l'eau froide, le solide est séché sous vide pendant 16 h. Nous obtenons 42 g de **16** sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98%.



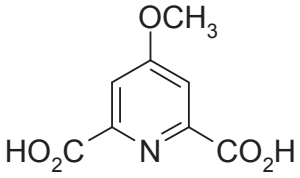
16

RMN ^{1}H (D_2O, NaOD, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 6,97 (s, 2H, H_{aro})

RMN ^{13}C (D_2O, NaOD, 300 MHz, 298K), δ (ppm) :176,1 (C=0) ; 174,9 (CO_2H) ; 154,5 (C_2) ; 116,8 (C_1)

3.1.12 Synthèse du 4-méthoxy-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**17**)

Dans un tricol de 250 mL, 2,62 g (n = $1,43.10^{-2}$ mol) de produit **17** sont mis en suspension dans 105 mL de DMF sous atmosphère d'argon. 13,04g de K_2CO_3 (n = $9,45.10^{-2}$ mol) puis 5,88 mL de CH_3I (n = $9,45.10^{-2}$ mol) sont ajoutés et le milieu est mis à chauffer à 35°C. Au bout de 24 h, le mélange est filtré sur célite et rincé avec du CH_2Cl_2. Le filtrat est concentré et repris avec 150 mL de CH_2Cl_2 puis 200 mL d'eau sont ajoutés. Après extraction, la phase aqueuse est réextraite avec deux fois 50 mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'HCl 1M et du NaCl saturé puis séchées sur Na_2SO_4. Après évaporation du solvant nous obtenons 1,16 g de poudre jaune. Cette dernière est mise en suspension dans 20 mL d'eau et 1 g de LiOH est ajouté. L'agitation à température ambiante dure 3h30. Les insolubles sont filtrés et le filtrat est acidifié avec de l'HCl 37% jusqu'à pH = 1. Le précipité blanc formé est filtré et séché sous vide pendant 4h pour obtenir le produit **17** sous forme d'une poudre blanche. (m = 623 mg ; Rdt = 22%).

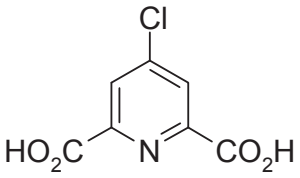


17

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 7,72 (s, 2H, H_{aro}) ; 3,97 (s, 3H, OCH_3)

3.1.13 Synthèse du 4-chloro-2,6-pyridine carboxylate de diméthyle (**18**)

Dans un bicol de 100 mL, 2,5 g (n = $1{,}24.10^{-2}$ mol) de **16** sont mis en suspension dans 30 mL de $CHCl_3$. 10,6 g (n = $5{,}1.10^{-2}$ mol) de PCl_5 sont ajoutés et le mélange est mis au reflux pendant 3 jours. Une fois refroidi à 0°C, 20 mL de méthanol sont ajoutés lentement et un dégagement gazeux est observé. La solution est agitée 2h à température ambiante puis concentrée. Le pH est amené à 7 avec du $NaHCO_3$ saturé. Les insolubles sont filtrés et conservés. La phase aqueuse est extraite avec 200 mL d'AcOEt. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et évaporée. Les insolubles précédemment filtrés sont ajoutés au concentrat de la phase organique d'extraction. Le tout est dissous dans l'AcOEt et évaporé pour obtenir 2,05 g d'un solide blanc. Ce produit est mis en suspension dans 20 mL de [NaOH] = 0,1 M et le mélange est chauffé à 80°C pendant 3h. Le milieu est refroidi à 0°C puis acidifié à pH = 2 avec de l'HCl 2M. Un solide blanc prend alors en masse. Après filtration, lavage à l'eau et séchage sous vide à 40°C pendant 5h, le produit **18** est obtenu sous forme d'un solide blanc (m = 1,21 g ; Rdt = 50%).



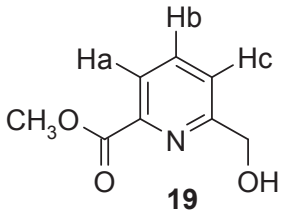
18

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,18 (s, 2H, H_{aro})

3.2 Synthèse de H_5TPAEN et H_6TPAEN

3.2.1 Synthèse du 6-hydroxyméthyl-2-pyridine carboxylate de méthyle (**19**)

Dans un ballon de 250 mL, 2 g (n = 10^{-2} mol) de **1** sont mis en suspension dans 90 mL de méthanol. Le milieu est refroidi à 0°C puis 590 mg de $NaBH_4$ (n = $1{,}56.10^{-2}$ mol) sont ajoutés en trois fois à cette température. La solution devient limpide et le milieu est agité à température ambiante pendant 24h. Le pH est amené à 3 avec de l'HCl 37%. Le solvant est évaporé puis le solide est remis en suspension avec 100 mL d'eau et du $NaHCO_3$ saturé pour obtenir un pH de 7. L'extraction du produit en phase organique est réalisée à l'aide de 100 mL de CH_2Cl_2. La phase aqueuse est réextraite avec la même quantité de solvant. Les phases organiques sont regroupées et séchées sur Na_2SO_4. Le produit **19** est obtenu sous forme d'un solide blanc. (m = 1,41 g ; Rdt = 82%)



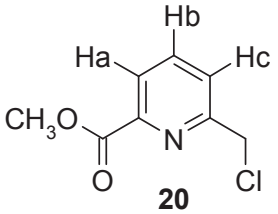
19

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,04 (dt, J = 7,7 Hz, J = 0,6 Hz, 1H, H_a) ; 7,86 (t, J = 7,7 Hz, 1H, H_b) ; 7,57 (dt, J = 7,7 Hz, J = 0,6 Hz, 1H, H_c) ; 4,88 (s, 2H, CH_2OH) ; 3,99 (s, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C, DEPT 135, ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 138,1 (C_a) ; 124,5 (C_b) ; 124,2 (C_c) ; 65,1 (CH_2OH) ; 53,3 (CH_3)

3.2.2 Synthèse du 6-chlorométhyl-2-pyridine carboxylate de méthyle (**20**)

2,25 g de produit **19** (n = $1{,}28.10^{-2}$ mol) sont mis à réagir à 0°C avec 4,5 mL de $SOCl_2$ (n = $6{,}1.10^{-2}$ mol ; 4,5 eq) servant à la fois de réactif et de solvant. La réaction a lieu à 0°C pendant 1 h. L'excès de $SOCl_2$ est évaporé sous vide à température ambiante et du méthanol est ajouté jusqu'à qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Au bout de 5 minutes la solution est évaporée sous vide. L'huile jaune est reprise avec 100mL de toluène et lavée avec deux fois 50 mL de $NaHCO_3$ 10% froid. Les phases aqueuses sont réextraites avec 100mL de toluène. Les phases organiques sont regroupées, lavées et séchées avec du NaCl saturé. Nous obtenons le produit **20** sous forme d'une huile jaune qui cristallise (m = 2,32 g ; Rdt = 90%).



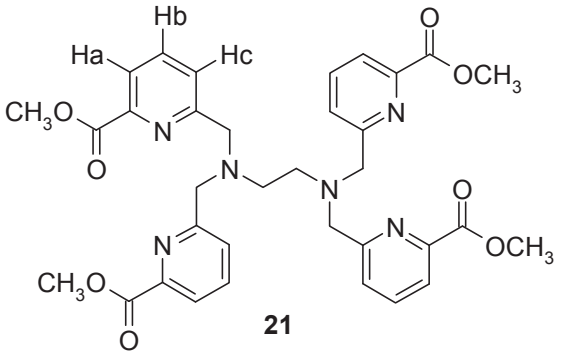
20

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,10 (d, J = 7,71 Hz, 1H, H_a) ; 7,92 (t, J = 7,71 Hz, 1H, H_b) ; 7,75 (d, J = 7,71 Hz, 1H, H_c) ; 4,79 (s, 2H, CH_2Cl) ; 4,03 (s, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C, DEPT 135, ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 138,6 (C_a) ; 126,6 (C_b) ; 124,9 (C_c) ; 53,5 (CH_3) ; 40,7 (CH_2Cl)

3.2.3 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(6-carboxyméthylpyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine (**21**)

Dans un tricol équipé d'un système réfrigérant, 2 g (n = $1,08.10^{-2}$ mol) de **20** sont introduits. Le montage est purgé par balayage d'un courant d'argon. 36 mL de CH_3CN anhydre sont ajoutés puis après dissolution du produit, 175 µL (n = $2,63.10^{-3}$ mol) d'éthylène diamine puis 1,49 g (n = $1,08.10^{-2}$ mol) de K_2CO_3 sont ajoutés. Le mélange est mis en reflux pendant 14h et la solution devient orange. Le solvant est évaporé pour obtenir une huile qui cristallise. Cette dernière est reprise avec 100 mL de CH_2Cl_2. La phase organique est lavée avec deux fois 40 mL d'eau puis séchée sur Na_2SO_4. Nous obtenons 2,48 g d'un solide orange qui est recristallisé dans l'isopropanol. Nous récupérons le produit **21** sous forme d'un solide beige (m = 700 mg ; Rdt = 40%).



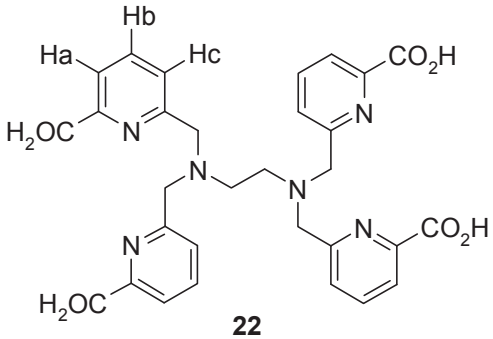
21

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 7,97 (dd, J = 6,96 Hz, J = 1,68 Hz, 1H, H_a) ; 7,71 (massif, 2H, H_b et H_c) ; 3,98 (s, 12H, CH_3) ; 3,89 (s, 8H, PyCH_2N) ; 2,78 (s, 4H, NCH_2CH_2)

RMN ^{13}C, DEPT 135, ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 137,8 (C_a) ; 126,3 (C_b) ; 124,0 (C_c) ; 60,9 (NCH_2Py) ; 53,3 (CH_3) ; 52,9 (NCH_2CH_2)

3.2.4 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(6-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine H_6TPAEN (**22**)

825 mg du produit **21** sont mis en suspension dans 4,5 mL d'HCl 6M. Le mélange est mis au reflux pendant 14h et un précipité brun apparaît à température ambiante. Ce solide est filtré, lavé avec deux fois 2 mL d'eau, puis séché sous vide à température ambiante pendant 14h. Nous obtenons alors le ligand H_6TPAEN (**22**) sous forme d'une poudre beige. (m = 690 mg ; Rdt = 80%).

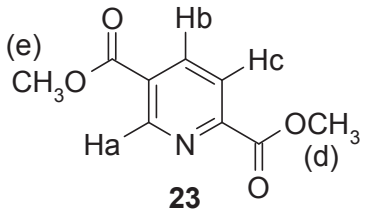


22

RMN ^{1}H ($DMSO_{d6}$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 7,91 (massif, 2H, H_a et H_b) ; 7,67 (massif, 1H, H_c) ; 4,51 (s, 8H, Py*CH_2*N) ; 3,70 (s, 4H, N*CH_2CH_2)*

3.2.5 Synthèse du 2,5-pyridine carboxylate de méthyle (**23**)

Dans un ballon monocol de 100 mL équipé d'un montage à reflux, sont introduits 5,2 g d'acide 2,5-pyridine dicarboxylique (n = $3{,}1.10^{-2}$ mol) en suspension dans 20 mL de méthanol anhydre. 900 µL d'acide sulfurique à 97% sont ajoutés et le mélange est porté au reflux pendant 16 h. Après refroidissement, le méthanol est évaporé sous vide pour obtenir un solide blanc. Du bicarbonate de sodium saturé est ajouté jusqu'à pH = 7 soit environ 200mL. Un volume égal de CH_2Cl_2 est alors utilisé pour réaliser une première extraction. La phase aqueuse est ré-extraite avec 100 mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées et lavées avec 50 mL de chlorure de sodium saturé. La phase organique finale est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Le solvant est évaporé sous vide pour obtenir 5,3 g de produit (**23**) sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 90%.

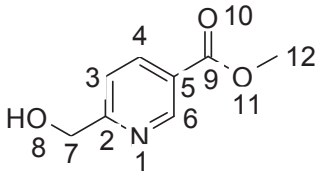


23

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 9,24 (d, J = 1,89 Hz, 1H, H_a) ; 8,38 (dd, J = 8,2 Hz, J = 1,89 Hz, 1H, H_b) ; 8,15 (d, J = 8,2 Hz, 1H, H_c) ; 3,97 (s, 3H, C_d) ; 3,92 (s, 3H, C_e)

3.2.6 Synthèse du 5-hydroxyméthyl-2-pyridine carboxylate de méthyle (**24**)

Dans un mélange THF / EtOH : 1 / 2 (55 mL de THF et 110 mL d'EtOH), des masses de 5,12 g (n = $2{,}63.10^{-2}$ mol) de **23** et 11,67 g (n = $1{,}05.10^{-1}$ mol) de $CaCl_2$ sont ajoutées. Le mélange est refroidi à 0°C et 2,48 g (n = $6{,}56.10^{-2}$ mol) de $NaBH_4$ sont introduits par portion. Le milieu est maintenu sous agitation à 0°C pendant 8h. Le pH est ajusté à 3 avec de l'HCl 37% puis le solvant est évaporé. Le milieu est repris dans 50 mL d'eau puis le pH est amené à 7 avec $NaHCO_3$ saturé. La solution devient rose. Le produit est extrait avec 100 mL de CH_2Cl_2. La phase aqueuse est réextraite avec 2 fois 50 mL de solvant. Les phases organiques sont regroupées puis séchées sur Na_2SO_4. Le composé **24** est obtenu sous forme d'un solide jaune après évaporation. (m = 2,12 g ; Rdt = 48%).



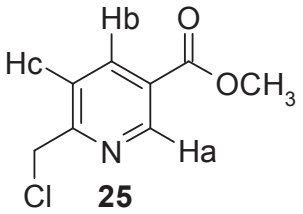
24

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 9,10 (d, J = 1,89 Hz, 1H, H_6) ; 8,26 (dd, J = 8,28 Hz, J = 1,89 Hz, 1H, H_4) ; 7,40 (d, J = 8,28 Hz, 1H, H_3); 4,81 (s, 2H, H_7) ; 4,34 (s, 1H, OH) ; 3,93 (s, 3H, H_{12})

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 166.0 (C_9) ; 164,5 (C_2) ; 150,3 (C_6) ; 138,2 (C_4) ; 125,2 (C_5) ; 120,5 (C_3) ; 64,8 (C_7) ; 52,8 (C_{12})

3.2.7 Synthèse du 2-chlorométhyl-5-pyridine carboxylate de méthyle (**25**)

2,1 g de produit **19** (n = 1,2.10^{-2} mol) sont mis à réagir à 0°C avec 4,5 mL de $SOCl_2$ (n = 6,1.10^{-2} mol) servant à la fois de réactif et de solvant. La réaction a lieu à 0°C pendant 1 h. L'excès de $SOCl_2$ est évaporé sous vide à température ambiante et du méthanol est ajouté jusqu'à qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Au bout de 5 minutes la solution est évaporée sous vide. L'huile jaune est reprise avec 100mL de toluène et lavée avec deux fois 50 mL de $NaHCO_3$ 10% froid. Les phases aqueuses sont réextraites avec 100mL de toluène. Les phases organiques sont regroupées lavées et séchées avec du NaCl saturé. Nous obtenons le produit **20** sous forme d'une huile jaune qui cristallise. (m = 2,13 g ; Rdt = 95%).



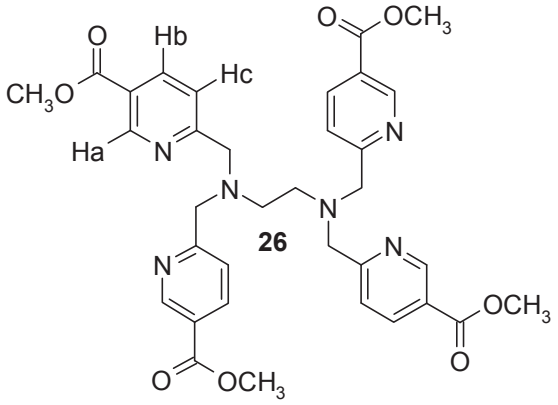
25

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 9,18 (d, J = 2,25 Hz, 1H, H_a) ; 8,35 (dd, J = 8,10 Hz, J = 2,25 Hz, 1H, H_b) ; 7,60 (d, J = 8,10 Hz, 1H, H_c); 4,73 (s, 2H, CH_2Cl) ; 3,98 (s, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C, DEPT 135, ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 150,9 (C_a) ; 138,6 (C_b) ; 122,7 (C_c) ; 52,9 (CH_3) ; 46,5 (CH_2Cl)

3.2.8 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(5-carboxyméthylpyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine (**26**)

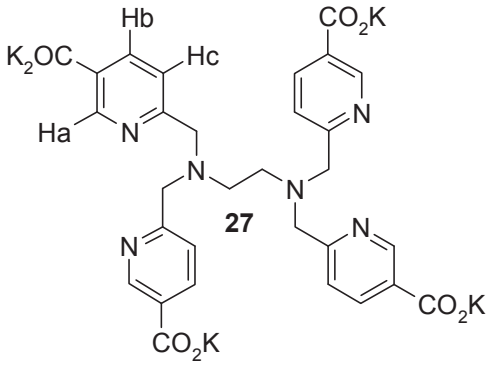
Dans un tricol équipé d'un système réfrigérant, 3,52 g (n = 1,85.10^{-2} mol) de **20** sont introduits. Le montage est purgé par balayage d'un courant d'argon. 30 mL de DMF anhydre sont ajoutés puis après dissolution du produit, 320 µL (n = 4,74.10^{-3} mol) d'éthylène diamine, puis 2,62 g (n = 1,85.10^{-2} mol) de K_2CO_3 sont ajoutés. Le mélange est porté à 60°C pendant 14h. Le solvant est évaporé pour obtenir une huile noire. Cette dernière est reprise avec 150 mL de CH_2Cl_2. La phase organique est lavée avec deux fois 40 mL de $NaHCO_3$ saturé. Les phases aqueuses sont réextraites avec deux fois 75 mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont regroupées puis séchées sur Na_2SO_4. Nous obtenons 2,63 g d'un solide orange qui est recristallisé dans l'isopropanol. Nous récupérons le produit **26** sous forme d'un solide brun orangé (m = 650 mg ; Rdt = 21%).



RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 9,10(s, 1H, H_a) ; 8,20 (d, J = 8,10 Hz, 1H, H_b) ; 7,51 (d, J = 8,10 Hz, 1H, H_c); 3,97 (s, 12H, CH_3) ; 3,86 (s, 8H, PyCH_2N) ; 2,80 (s, 4H, NCH_2CH_2)

3.2.9 Synthèse du N,N,N',N'-tétrakis[(5-carboxypyridin-2-yl)méthyl]éthylènediamine H_5TPAEN (**27**)

150 mg de produit **26** sont mis en suspension dans 2,5 mL de KOH de concentration à 2M dans le méthanol. Le solide ne se dissout pas complètement. Le milieu est porté au reflux pendant 14h. La solution est alors homogène. Après refroidissement à température ambiante, un précipité jaune apparaît. Ce solide est filtré et lavé avec du méthanol puis séché sous vide pendant 4h pour obtenir le composé **27,** sel de potassium du ligand H_5TPAEN, sous forme d'une poudre jaune (m = 98 mg ; Rdt = 70%).



RMN ^{1}H (D_2O, 300 MHz, 298K), δ (ppm) : 8,66 (d, J = 2,28 Hz, 1H, H_a) ; 7,98 (dd, J = 8,10 Hz, J = 2,28 Hz, 1H, H_b) ; 7,31 (d, J = 8,10 Hz, 1H, H_c) ; 3,67 (s, 8H, PyCH_2N) ; 2,63 (s, 4H, NCH_2CH_2)

Annexe 1. Les différents produits chimiques commerciaux

Lanthanides

Ln	Formule	Origine	Pureté	M (g/mol)
Eu	$Eu(NO_3)_{3.5}H_2O$	ALDRICH	99,9%	428,07
La	La(NO3)3.6H2O	ALDRICH	99,9%	433,01

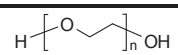
Traceurs

Traceurs	activité (GBq/L)	activité (Bq/g)	Emission	Energie	Période
^{152}Eu	7	$6,448.10^{12}$	e^-, β^-, X, γ	γ : 121,78 keV γ : 1,408 MeV	13,5 ans
^{241}Am	2,1	$1,2696.10^{11}$	α, X, γ	α : 5,486 MeV γ : 59, 54 keV	432,7 ans
^{244}Cm	38,9	$2,99262,10^{12}$	α	α : 5,804 MeV	18,1 ans

Ligands

Ligand	Origine	Formule	Pureté	M (g/mol)
DTPA	MERCK	$C_{14}H_{23}N_3O_{10}$	99%	393,35
EDTA	FLUKA	$C_8H_{18}N_2O_8.2H_2O$	> 98%	328,25
HEDTA	FLUKA	$C_8H_{18}N_2O_7$	99%	278,26
PDCA	ALFA AESAR	$C_7H_5NO_4$	99%	167,12

Polyéthylène glycols (PEG)

PEG	
Origine	M_n ($g.mol^{-1}$)
FLUKA	950-1050
FLUKA	2700-3300
ALDRICH	5000-7000
ALDRICH	8000
FLUKA	8500-11500

Annexe 2. Les différents appareils d'analyses

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Plasma)

Cette technique a été utilisée pour doser les lanthanides lors des expériences de nanofiltration et d'extraction liquide-liquide sans traceurs radioactifs. Nous avons utilisé un appareil de type JOBIN YVON ACTIVA-M pour réaliser le dosage. Le principe de la méthode est le suivant. Le liquide contenant le ou les éléments à doser, est aspiré à l'aide d'une pompe. Le liquide circule dans des tuyaux très fins avant d'arriver au nébuliseur. Un gaz plasmagène, généralement de l'argon, est injecté parallèlement au liquide de façon à produire un spray en sortie du nébuliseur. Ce mélange nébulisé arrive dans la chambre de nébulisation puis est envoyé vers le plasma constitué d'argon et dont la température est voisine de 10000 K. L'échantillon est alors ionisé et les atomes sont excités au cours de cette ionisation au centre du plasma. Le retour à l'état fondamental se fait par émission de photons de longueur d'onde caractéristique de l'élément. Un système optique composé d'un réseau de capteurs CCD permet de récupérer la longueur d'onde choisie pour le dosage de l'élément. L'intensité lumineuse détectée permet de remonter à la concentration. En effet, une droite d'étalonnage est obtenue au préalable à l'aide d'échantillons dont la concentration en élément est connue. L'appareil relie la concentration à l'intensité lumineuse et permet de déduire la concentration d'un échantillon contenant l'élément à doser. Cette méthode permet de doser des concentrations comprises entre 0,5 et 100 mg/L dans la plupart des cas. L'avantage majeur de l'ICP est sa capacité à doser un mélange de plusieurs éléments si les longueurs d'onde de ces derniers n'interfèrent pas entre elles. Une calibration et un réglage préalable des longueurs d'onde permettent de doser simultanément un mélange d'éléments. Il est ainsi possible de consommer peu de volume de solution.

La matrice des échantillons a une importance capitale pour l'exactitude du dosage. Nous avons utilisé l'ICP-AES pour doser l'europium et le lanthane dans le cas des expériences d'extraction liquide-liquide et de nanofiltration. La présence de nitrate de sodium à forte concentration en extraction liquide-liquide est pénalisante pour le dosage. Il n'est pas possible d'obtenir des résultats fiables si les étalons ne sont pas préparés dans les mêmes conditions que les solutions à doser. Nous avons donc préparé une série d'étalons contenant de l'europium et du lanthane ainsi que du nitrate de sodium à concentration fixée. Deux séries d'étalons sont alors nécessaires pour établir les droites d'étalonnage. La concentration en

lanthanides varie de 0 à 20 mg/L préparée en diluant des étalons commerciaux dont la concentration est 1 g/L. La première série d'étalons est composée des points : 0, 1, 5, 10 et 20 mg/L en lanthanides avec [$NaNO_3$] = 1 M dans chaque fiole. La deuxième est identique mais avec [$NaNO_3$] = 3 M. Afin d'assurer une bonne ionisation, la puissance du plasma est réglée à 1200W. De plus l'argon arrivant dans le nébuliseur est préalablement humidifié pour empêcher la cristallisation du nitrate de sodium concentré et éviter l'obstruction du nébuliseur.

Dans le cas de la nanofiltration où la teneur en sel de fond est négligeable, les étalons sont simplement dilués dans l'eau. Les concentrations préparées sont de 0, 5, 10, 20 et 40 mg/L. La puissance du plasma est réglée à 1000W. Cette puissance est suffisante pour détruire les complexes avec les ligands.

Une nouvelle droite d'étalonnage est réalisée pour chaque nouveau dosage en vérifiant que le coefficient de corrélation est supérieur à 0,999.

Le schéma de l'appareil est donné en Figure 86. Le principe de l'introduction de l'échantillon dans le plasma est représenté sur la Figure 87.

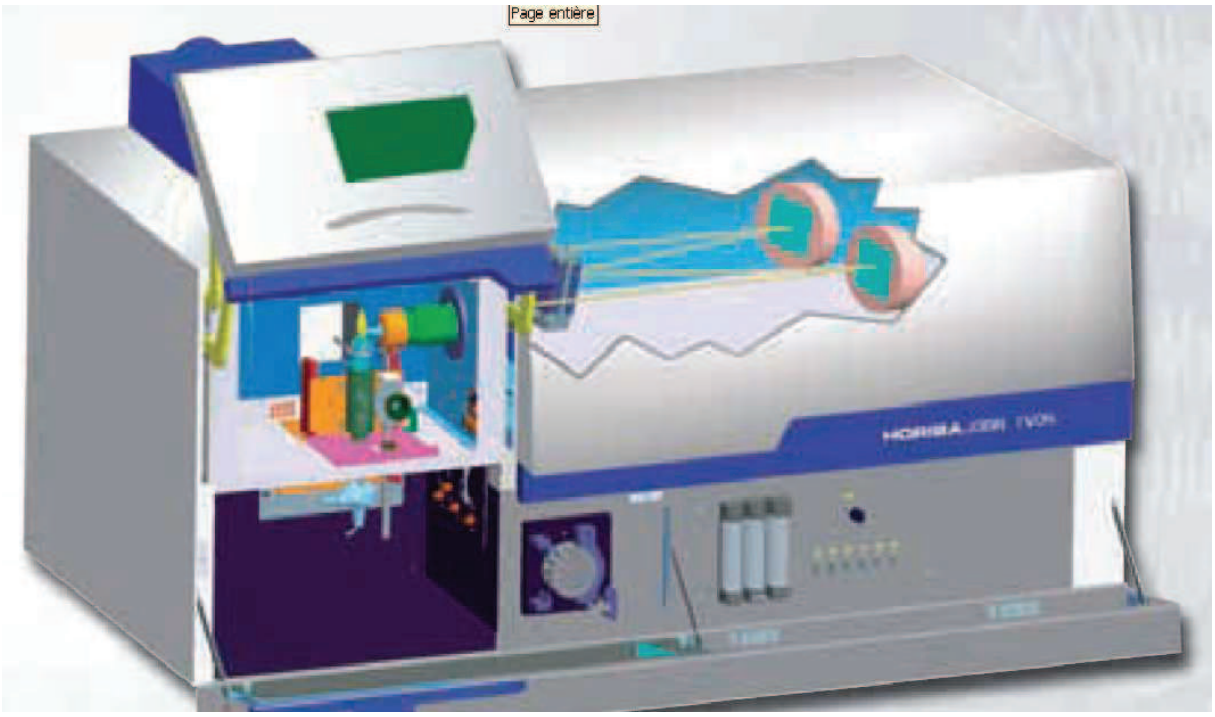


Figure 86. Schéma de l'appareil d'ICP-AES

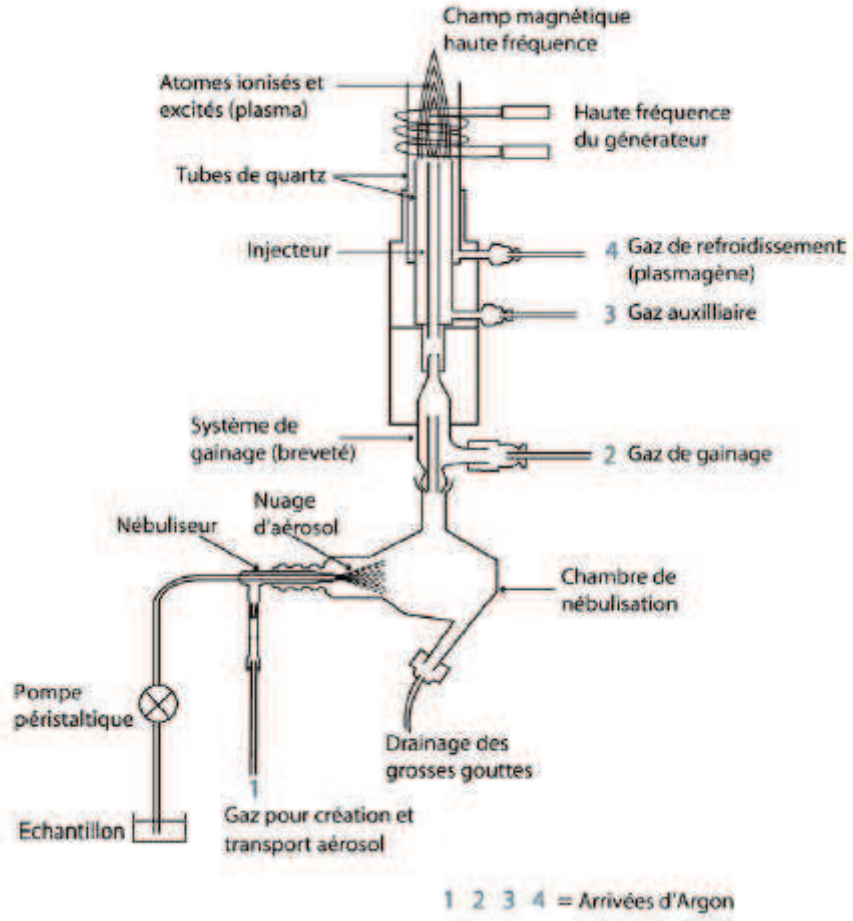


Figure 87. Schéma d'introduction de l'échantillon dans le plasma via la chambre de nébulisation.

Le COT-mètre (mesure du Carbone Organique total)

Ces études sont réalisées pour la mesure du seuil de coupure des membranes ainsi que pour la mesure des rétentions des ligands par la membrane. La concentration des ligands dans les phases aqueuses de désextraction a également été déterminée par mesure du carbone organique total. Les mesures ont été effectuées sur un appareil de type SHIMADZU TOC_V CPH/CPN. Le principe du dosage repose sur l'oxydation des carbones de la molécule en CO_2. L'analyse se déroule en deux étapes. A la première, l'échantillon est acidifié avec de l'acide chlorhydrique à un pH inférieur à 1 et purgé avec de l'oxygène pour éliminer le dioxyde de carbone. L'échantillon ne contient plus alors que le carbone organique dissous comme source de carbone. Un volume précis d'échantillon est injecté dans un four chauffé à 680°C contenant un catalyseur au platine. Le carbone est oxydé sous forme de CO_2 à l'aide d'oxygène qui est également le gaz vecteur. Ce gaz entraine le CO_2 formé le long d'un circuit

en éliminant l'eau par refroidissement ainsi les éventuels halogènes. Le CO_2 passe dans un détecteur infra-rouge qui détermine sa concentration via une droite d'étalonnage préalablement effectuée (Figure 88). Les concentrations en carbone organique dissout varient de 0 à 100 mg/L La droite est constituée de 8 points : 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 et 100 mg/L en carbone organique dissous correspondant à des solutions préparées à partir d'uns solution mère de d'hydrogénophtalate de potassium (Schéma 17) dont la concentration en carbone organique total est de 1g/L.

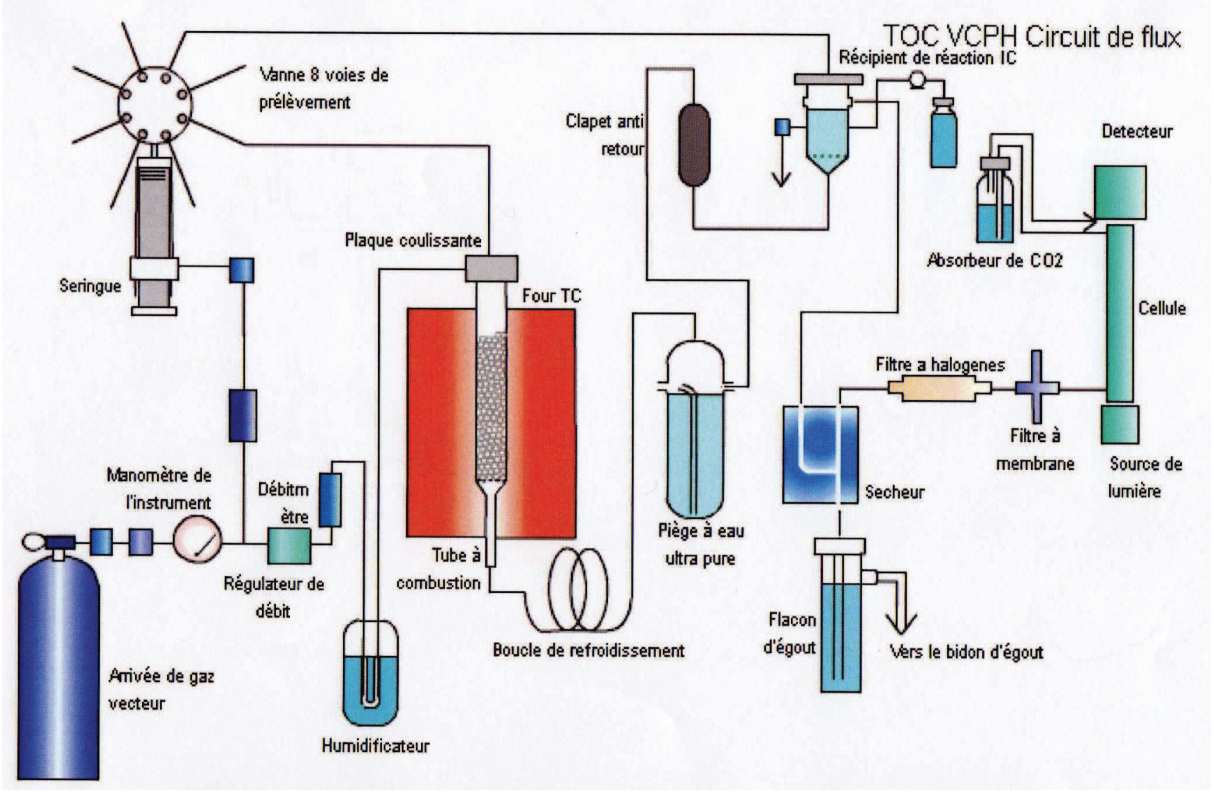


Figure 88. Principe de fonctionnement et circulation des gaz dans un COT-mètre

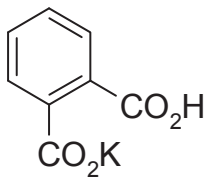


Schéma 17. Formule de l'hydrogénophtalate de potassisum

La spectrométrie gamma

Les mesures ont été effectuées sur un appareil de type CANBERRA EURISYS équipé du logiciel de traitement de spectres Génie 2000. Nous avons eu recours à cette technique pour doser le ^{152}Eu et le ^{241}Am. La géométrie du flacon d'analyse requiert un volume précis de 500 µL de solution. Les différents échantillons, une fois conditionnés, sont disposés sur un carrousel. L'appareil est constitué d'un détecteur coaxial type P au germanium pur, dont l'efficacité relative est de 20%. Le principe de la détection des photons γ est le suivant. Un photon cède une partie ou la totalité de son énergie à un ou plusieurs électrons du germanium du détecteur selon différents mécanismes (Figure 89).

Les électrons vont créer des lacunes électroniques notées h^+ dans le semi-conducteur dont la quantité est proportionnelle à l'énergie cédée par le photon γ. Les charges alors crées sont rapidement collectées sur une capacité qui se décharge au travers d'une résistance. La tension aux bornes de celle-ci produit une impulsion dont l'intégrale est proportionnelle à l'énergie initiale du photon γ. Ce signal est ensuite amplifié et mise en forme pour obtenir une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon (Figure 90). La hauteur de cette impulsion est ensuite convertie en valeur numérique appelé numéro de canal. Le spectre est obtenu en additionnant les valeurs des 4096 canaux correspondant à des énergies différentes. Afin d'obtenir une bonne résolution en énergie, les semi-conducteurs au germanium sont refroidis avec de l'azote liquide.

$$\gamma + Ge \longrightarrow Ge^+ + e^- \quad \text{(effet photoélectrique)}$$

$$\gamma + e^- \longrightarrow \gamma + e^- \quad \text{(diffusion Compton)}$$

$$\gamma + Ge \longrightarrow Ge + e^+ + e^- \quad \text{(Création de paire } e^-e^+)^*$$

* Si $E_{photon} > 2\, m_e c^2$ (soit 1022 keV)

Figure 89. Les différents mécanismes de détection des photons γ

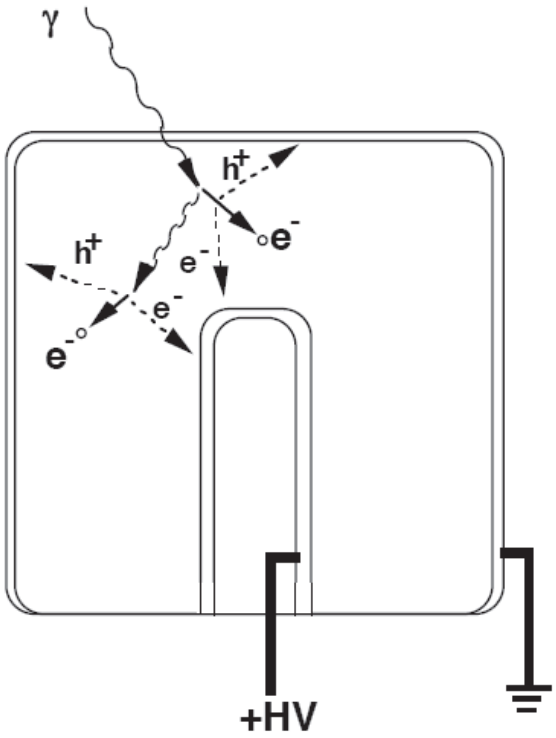


Figure 90. Schéma de principe de détection d'un spectromètre gamma au Germanium

La spectrométrie alpha

Cette méthode de dosage a été utilisée pour déterminer les concentrations de ^{244}Cm. Ce dernier n'est pas un émetteur gamma donc il ne peut pas être analysé par spectrométrie gamma. Le ^{241}Am, également émetteur alpha, est aussi dosé au cours de cette analyse. Il sert alors d'étalon interne en permettant de se recaler sur les résultats de la spectrométrie gamma qui reste plus précise comme méthode d'analyse.

Les mesures de spectrométrie alpha sont effectuées sur un spectromètre CANBERRA EURISYS ENERTEC 7184 équipé d'un détecteur au silicium à jonction implantée et passivée. Ces détecteurs minces à haut pouvoir de résolution sont utilisés car les particules alpha possèdent une très faible pénétration dans la matière. Le détecteur est formé par la juxtaposition d'un semi-conducteur de type P avec un semi-conducteur de type N.

Les lacunes électroniques h^+ sont majoritaires dans la région P et se dirigent vers la région N. Les atomes négatifs restent alors dans la région P, correspondant à la partie négative. L'effet inverse se produit dans la région N où les électrons diffusent vers la région P. Les charges positives restent dans la région N qui devient la partie positive. Loin de la

jonction, les régions sont électriquement neutres. Au niveau de la jonction, les charges positives et négatives sont bien séparées et un champ électrique est créé et s'oppose à la diffusion des porteurs de charge afin d'obtenir un équilibre. Une particule ionisante de type alpha apporte de l'énergie aux électrons du milieu ce qui augmente temporairement le nombre de porteurs de charge au niveau de la jonction. Un circuit extérieur relié à une résistance impose un champ électrique qui permet de collecter l'accumulation de charge et de mesurer ainsi l'impulsion électrique résultante, proportionnelle à l'activité de l'échantillon à analyser. Le signal recueilli est amplifié et envoyé à un ordinateur qui reconstruit le spectre selon l'amplitude du signal (Figure 91).

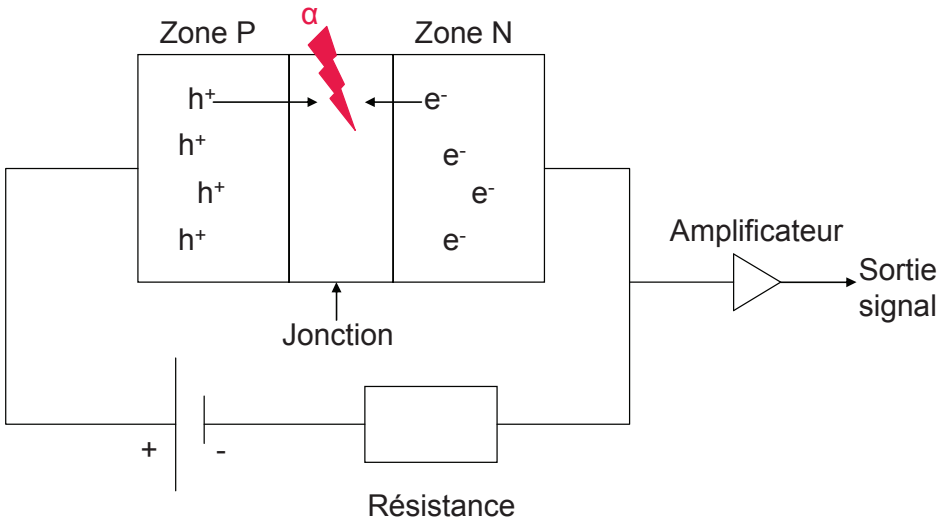


Figure 91. Principe de mesure d'un spectromètre alpha

Afin d'éviter toute interférence, le radionucléide émetteur α doit être séparé du reste de la matrice car le libre parcours d'une particule α est très court. Pour cela l'échantillon est déposé et calciné sur un disque métallique. Le dépôt de l'échantillon sur ce disque doit être parfaitement homogène et centré. La calcination des 10 µL sur le disque n'est pas toujours identique du fait des possibles diffusion de la solution pendant l'évaporation du solvant. En effet, la température n'est jamais totalement uniforme sur tout le disque et la solution peut diffuser par effet de bore. Ces effets sont encore plus marqués dans le cas des phases organiques très visqueuses. C'est pourquoi cette technique reste cependant moins précise que la spectrométrie gamma. Malgré tout, les résultats restent reproductibles à 10% près et l'utilisation du ^{241}Am comme étalon interne permet de déterminer la valeur réelle du ^{244}Cm dans l'échantillon selon l'équation 21.

$$F_{cor} = \frac{Am_\gamma}{Am_\alpha}$$
$$Cm = F_{cor} \times Cm_\alpha$$

Équation 21

Avec F_{cor} le facteur correctif ; Am_α et Am_γ les activités d'américium dosées en spectrométrie alpha et gamma respectivement ; Cm_α l'activité de curium déterminée par spectrométrie alpha et Cm l'activité réelle du curium.

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS)

La spectrométrie de masse est une méthode analytique consistant à séparer des molécules, préalablement ionisées et transférées en phase gazeuse, en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le spectromètre BRUCKER ESQUIRE LC utilisé dans le cadre de ce travail dispose d'une source d'ionisation électrospray, d'un analyseur de type piège à ions quadripolaire (ou trappe ionique) qui assure la séparation des ions suivant leur rapport m/z, et d'un détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion (Figure 92).

La technique d'ionisation par électronébulisation (électrospray ionisation ou ESI) est considérée comme une méthode d'ionisation douce qui permet d'analyser des complexes en solution en préservant les interactions métal-ligand. Cette technique est maintenant couramment utilisée pour étudier les complexes métal-ligand en solution.

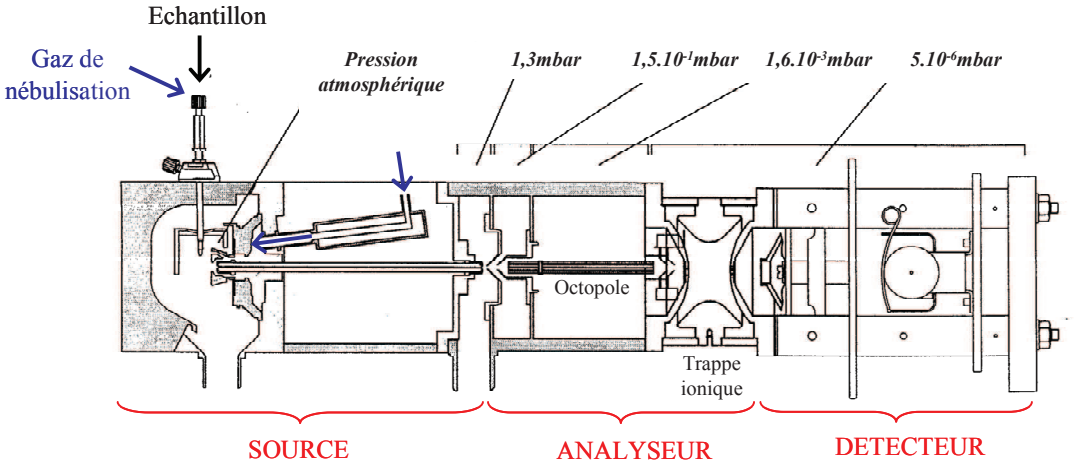


Figure 92. Schéma de principe du spectromètre de masse BRUCKER ESQUIRE LC

L'électrospray est un mode d'ionisation à pression atmosphérique. L'échantillon est introduit au moyen d'un pousse seringue dans l'appareil par l'intermédiaire d'une aiguille qui

est portée à un potentiel de plusieurs kV (de 3 à 5kV pour la détection d'ions positifs et inversement pour les ions négatifs). Le champ électrique intense appliqué à la sortie de l'aiguille de nébulisation provoque la formation d'un nuage de gouttelettes chargées. Celui-ci est canalisé par une contre-électrode et traverse simultanément un gradient de champ électrique et un gradient de pression lors de son passage vers l'interface de l'analyseur (Figure 93).

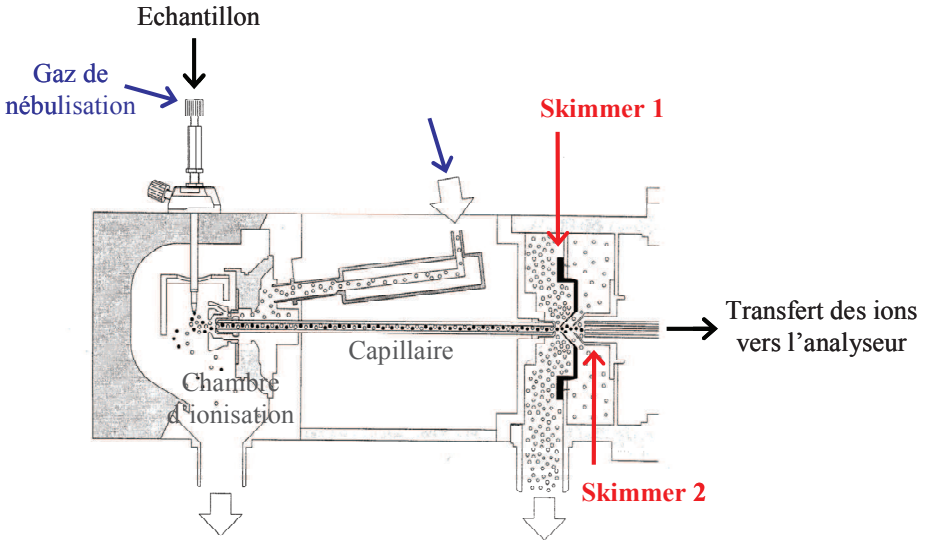


Figure 93. Schématisation de l'interface électrospray du spectromètre de masse Brucker Esquire LC

L'application d'un champ électrique élevé à la pointe de l'aiguille de l'électrospray produit une séparation partielle des ions positifs et négatifs. En mode positif, les ions positifs sont accumulés à la surface du liquide alors que les ions négatifs sont amassés à l'intérieur. Les répulsions des ions positifs à la surface ainsi que le champ électrique régnant entre les charges positives augmentent la tension de surface du liquide pour former des gouttelettes chargées.

Une schématisation du mécanisme d'ionisation par électronébulisation est présentée en Figure 94. La nébulisation de la solution est liée à la fois au champ électrique et à un flux d'azote chaud coaxial au capillaire. Ce flux permet également de faciliter la désolvatation des espèces chargées. L'évaporation du solvant entraîne la diminution de la taille des gouttelettes et augmente leur densité de charge. Lorsque les répulsions coulombiennes sont prédominantes sur la tension de surface de la gouttelette, cette dernière explose en de plus petites gouttelettes et ainsi de suite sur plusieurs générations.

Lorsque le champ électrique est suffisant, la désorption des ions se produit. Les ions ainsi formés sont ensuite guidés à l'aide de potentiels électriques appliqués sur deux cônes d'échantillonnage successifs, appelés skimmers. Durant ce parcours à pression élevée, les ions

subissent de multiples collisions avec les molécules de gaz et de solvant, ce qui complète leur désolvatation.

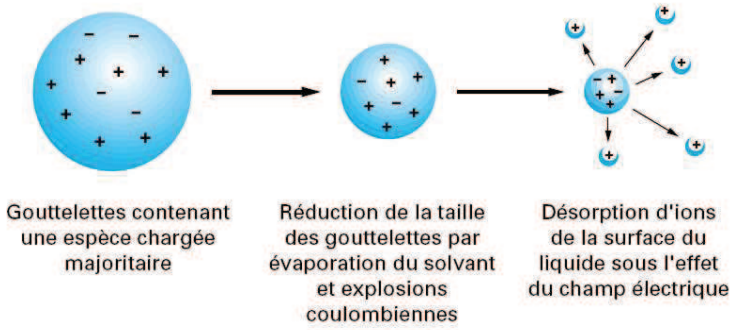


Figure 94. Schématisation du mécanisme d'ionisation en électrospray

Le piège à ions quadripolaire est constitué d'une électrode d'entrée et d'une électrode de sortie, appelées électrodes chapeaux, ainsi que d'une électrode annulaire et va permettre de piéger des ions, de mesurer la masse des ions accumulés, d'isoler un ion et de le fragmenter (Figure 95). Des spectres de masse simple et des spectres de collision peuvent ainsi être obtenus.

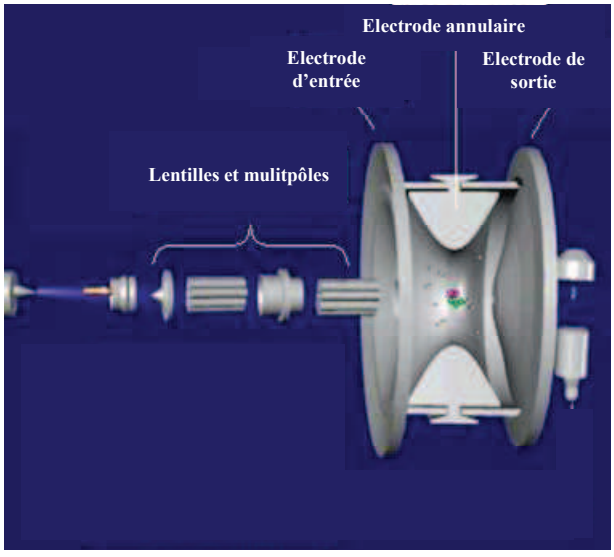


Figure 95. Schéma de l'analyseur piège à ions type quadripolaire

Le détecteur du spectromètre de masse transforme un courant ionique très faible (de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-17} A) arrivant de l'analyseur en un signal mesurable. Le courant ionique est donc amplifié par un multiplicateur d'électrons, constitué d'une série de plaques appelées dynodes.

Les spectres de masse ont été obtenus en mode d'ionisation positif avec une tension de 4 kV appliquée au capillaire. Un débit d'azote de 5 L/min a été utilisé à la fois pour la désolvatation et pour la nébulisation avec une pression de 0,34 bar. Les solutions aqueuses ([Ligand] = [métal] = 10^{-3} mol.L^{-1} ; [HNO_3] = 0,1 mol.L^{-1}) ont été diluées par un facteur 10 dans un mélange acétonitrile/eau (50/50) avant analyse. Les échantillons ont été injectés avec un débit de 60 µL/h dans la source électrospray à l'aide d'un pousse seringue (Cole Palmer). La température de la source était de 250 °C et la tension de cône comprise entre 20 et 90 V. Les spectres ont été acquis sur une gamme de rapport m/z variant de 45 à 2100.

La microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique est basée sur l'interaction des électrons avec la matière. Elle permet d'atteindre de très forts grossissements et de voir les surfaces des matériaux à des échelles de l'ordre du µm. L'échantillon à analyser est bombardé par un faisceau très fin d'électrons de haute énergie. L'interaction de ces électrons dits primaires avec la matière génère des électrons dits secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique qui dépend de deux facteurs :

- La nature de l'échantillon au point considéré qui va déterminer le rendement en électrons secondaires.

- La topographie de l'échantillon au point d'impact.

Il est alors possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Le schéma de principe est représenté sur la Figure 96.

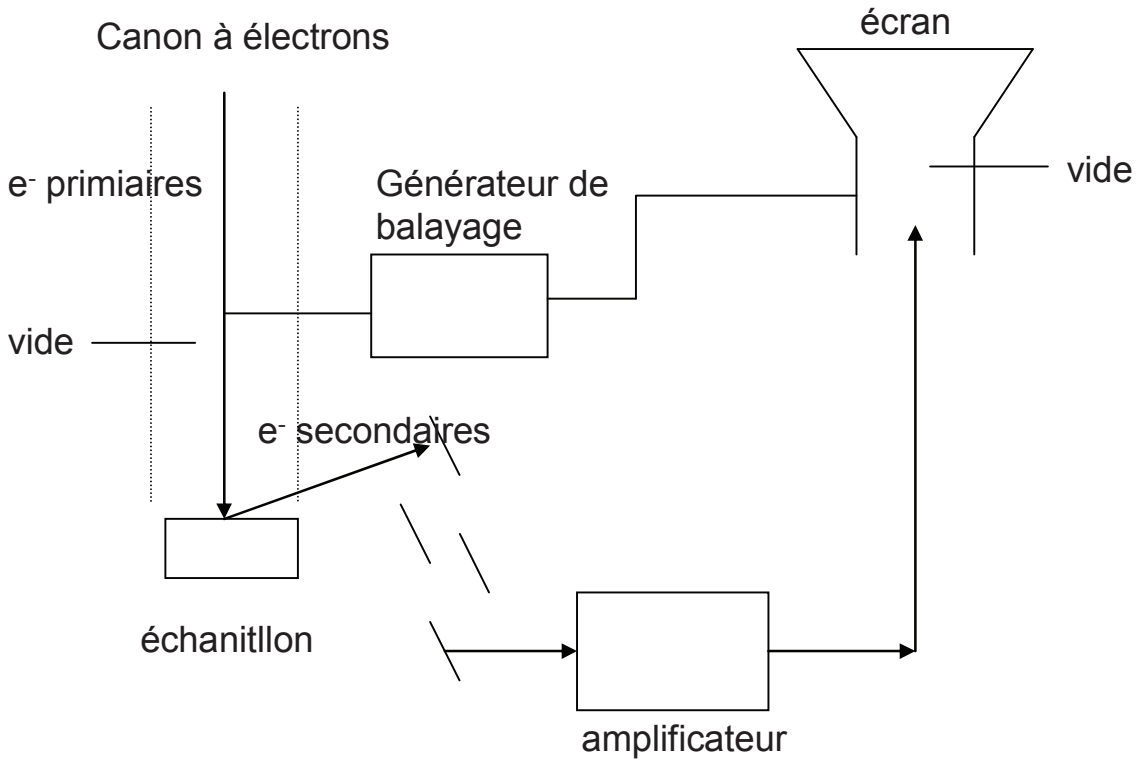


Figure 96. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)

La mesure est réalisée sous vide (de 10^{-3} à 10^{-4} Pa). L'échantillon doit être conducteur afin d'éviter l'accumulation des électrons secondaires en surface qui conduit à une surbrillance de l'image. Un dépôt de platine peut être électrodéposé sur l'échantillon si ce dernier n'est pas assez conducteur ou dans le cas d'une mesure en mode dit environnement où le vide est plus faible. Les membranes ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type FEI QUANTA 200 ESEM FEG en mode environnemental sous un vide d'environ 100 Pa. Après section de la membrane selon sa longueur, un film de platine a été électrodéposé de manière à augmenter la résolution.

Bibliographie

[1] *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : la séparation des actinides - Application à la gestion des déchets,* Editions du Moniteur, Paris, **2008**.

[2] C. Madic, C. Hill, Une "clé en or" dans le trousseau des séparations chimiques, *Clefs CEA,* **2002**, *46*, 24.

[3] J. J. Fardy, J. M. Pearson, Solvent extraction of trivalent actinides and lanthanides from a mixture of carboxylic and aminopoly(acetic acids), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* **1973**, *35*, 2513.

[4] G. T. Seaborg, Overview of the actinide and lanthanide (the f) elements, *Radiochimica acta,* **1993**, *61*, 115.

[5] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcognides, *Acta Crystallographica,* **1976**, *A32*, 751.

[6] F. David, B. Fourest, Structure of trivalent lanthanide and actinide aquo ions, *New Journal of Chemistry,* **1997**, *21*, 167.

[7] B. Boullis, Les radionucléides à vie longue triés à volonté, *Clefs CEA,* **2002**, *46*, 18.

[8] A. Sorin, séparation actinides(III)/lanthanides(III) par nanofiltration assistée par complexation, Thèse, Université Lyon1, **2006**, n° d'ordre 01-2006.

[9] B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration, *Water Research,* **2002**, *36*, 1360.

[10] P. Berg, G. Hagmeyer, R. Gimbel, Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, *Desalination,* **1997**, *113*, 205.

[11] D. C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chemical Reviews,* **1947**, *41*, 441.

[12] M. Sbaï, Détermination du potentiel électrocinétique de membranes poreuses : méthodes tangentielles et trans-membranaire, Thèse, Université de Franche Comté (Dijon), **2004**, n° d'ordre 1036.

[13] V. Sasidhar, E. Ruckenstein, Anomalous effects during electrolyte osmosis across charged porous membranes, *Journal of Colloid and Interface Science,* **1982**, *85*, 332.

[14] M. D. Afonso, M. N. de Pinho, Transport of $MgSO_4$, $MgCl_2$, and Na_2SO_4 across an amphoteric nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science,* **2000**, *179*, 137.

[15] V. Jacquet Violleau, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant: Application au Lactoserum, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse **1999**, n° d'ordre 1627

[16] S. Condom, A. Larbot, S. Alami Younssi, M. Persin, Use of ultra- and nanofiltration ceramic membranes for desalination, *Desalination,* **2004**, *168*, 207.

[17] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO2 membranes, *Journal of Membrane Science,* **2002**, *209*, 379.

[18] J. M. M. Peeters, J. P. Boom, M. H. V. Mulder, H. Strathmann, Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science,* **1998**, *145*, 199.

[19] T. Toshinori, T. Hirohiko, A. Masashi, Ion separation by porous silica-zirconia nanofiltration membranes, *AIChE Journal,* **1998**, *44*, 765.

[20] A. Sorin, A. Favre-Reguillon, S. Pellet-Rostaing, M. Sbai, A. Szymczyk, P. Fievet, M. Lemaire, Rejection of Gd(III) by nanofiltration assisted by complexation on charged organic membrane: Influences of pH, pressure, flux, ionic strength and temperature, *Journal of Membrane Science,* **2005**, *267*, 41.

[21] A. Favre-Réguillon, A. Sorin, S. Pellet-Rostaing, G. Bernier, M. Lemaire, Nanofiltration assisted by complexation: A promising process for the separation of trivalent long-lived minor actinides from lanthanides, *Comptes Rendus Chimie,* **2007**, *10*, 994.

[22] A. Guy, J. Foos, M. Lemaire, F. Chitry, S. Pellet-Rostaing, C. Gozzi, Method for separating lanthanides and/or actinides in an aqueous medium by combined complexing-nanofiltration, and novel complexing agents therefor, WO0073521.

[23] F. Chitry, S. Pellet-Rostaing, A. Guy, J. Foos, M. Lemaire, Separation of americium(III) from lanthanides(III) by nanofiltration-complexation in aqueous medium, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* **2002**, *251*, 155.

[24] F. Chitry, S. Pellet-Rostaing, C. Gozzi, M. Lemaire, Separation of lanthanides(III) by nanofiltration-complexation in aqueous medium, *Separation Science and Technology,* **2001**, *36*, 605.

[25] G. Bernier, J. M. Adnet, A. Favre-Reguillon, J. Foos, G. LeBuzit, M. Lemaire, S. Pellet-Rostaing, A. Sorin, Aqueous-medium separation method of at least one actinide element from lanthanide elements by complexation and membrane filtration, WO2007085659.

[26] S.-H. Lin, T.-Y. Wang, R.-S. Juang, Metal Rejection by Nanofiltration from Diluted Solutions in the Presence of Complexing Agents, *Separation Science and Technology,* **2005**, *39*, 363.

[27] C. R. Tavares, M. Vieira, J. C. C. Petrus, E. C. Bortoletto, F. Ceravollo, Ultrafiltration/complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater, *Desalination,* **2002**, *144*, 261.

[28] L. Karmazin, Chimie de coordination des éléments f avec des ligands donneurs mous : application à la séparation sélective actinides(III) / lanthanides (III), Université Joseph Fournier, Grenoble **2003**, n° d'ordre 1009

[29] X. Herès, 2007, communication personnelle.

[30] A. E. Martell, R. M. Smith, *Crtical Stability Constants, Vol 1 : Amino acids, New York and London,* Plenium Press,**1974**.

[31] R. D. Baybarz, Dissociation constants of the transplutonium element chelates of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and the application of DTPA chelates to solvent extraction separations of transplutonium elements from the lanthanide elements, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,* **1965**, *27*, 1831.

[32] G. R. Choppin, P. Thakur, J. N. Mathur, Thermodynamics and the structure of binary and ternary complexation of Am^{3+} Cm^{3+} and Eu^{3+} with DTPA and DTPA + IDA, *Comptes Rendus Chimie,* **2007**, *10*, 916.

[33] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, The novel extractant, diglycolamides, for the extraction of acitinides and lanthanides in HNO_3 / n-dodecane system, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2001**, *19*, 91.

[34] Z.-X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki, T. Kimura, Cumulative study on solvent extraction of elements by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane, *Analytica Chimica Acta,* **2004**, *527*, 163.

[35] Y. Sasaki, P. Rapold, M. Arisaka, M. Hirata, T. Kimura, C. Hill, G. Cote, An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2007**, *25*, 187.

[36] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, T. Kimura, A method for the determination of extraction capacity and its application to N,N,N',N'-tetraalkylderivatives of diglycolamide-monoamide/n-dodecane media, *Analytica Chimica Acta,* **2005**, *543*, 31.

[37] Y. Sasaki, Z.-X. Zhu, Y. Sugo, T. Kimura, Extraction of Various Metal Ions from Nitric Acid to n-dodecane by Diglycolamide (DGA) Compounds, *Journal of Nuclear Science and Technology,* **2007**, *44*, 405.

[38] S. Tachimori, Y. Sasaki, S. Suzuki, Modification of TODGA-n-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III), *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2002**, *20*, 687.

[39] A. Apichaibukol, Y. Sasaki, Y. Morita, Effect of DTPA on the Extractions of Actinides(III) and Lanthanides(III) from Nitrate Solution into TODGA / n-dodecane, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2004**, *22*, 997.

[40] M. Nilsson, K. L. Nash, Review Article: A Review of the Development and Operational Characteristics of the TALSPEAK Process, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2007**, *25*, 665.

[41] M. P. Jensen, T. Yaita, R. Chiarizia, Reverse-Micelle Formation in the Partitioning of Trivalent f-Element Cations by Biphasic Systems Containing a Tetraalkyldiglycolamide, *Langmuir,* **2007**, *23*, 4765.

[42] W. W. Schulz, R. A. Penneman, *The Chemistry of the acitinides elements, 2nd edition,* J.J. Kats, L.R.Morss, G.T. Seaborg, **1986**.

[43] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version 2005,* CRC Press, **2005**.

[44] R. Shelkov, A. Melman, Free-radical approach to 4-substituted dipicolinates, *European Journal of Organic Chemistry,* **2005**, 1397.

[45] L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski, Synthesis of ubiquinone and menaquinone analogs by oxidative demethylation of alkenylhydroquinone ethers with argentic oxide or ceric ammonium nitrate in the presence of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid, *Tetrahedron,* **1980**, *36*, 123.

[46] G. Horvath, C. Rusa, Z. Kontos, J. Gerencser, P. Huszthy, A new efficient method for the preparation of 2,6-pyridinedimethyl ditosylates from dimethyl 2,6-pyridinedicarboxylates, *Synthetic Communications,* **1999**, *29*, 3719.

[47] S. Bhattacharya, K. Snehalatha, V. P. Kumar, Synthesis of New Cu(II)-Chelating Ligand Amphiphiles and Their Esterolytic Properties in Cationic Micelles, *Journal of Organic Chemistry,* **2003**, *68*, 2741.

[48] H. Kurosaki, R. K. Sharma, S. Aoki, T. Inoue, Y. Okamoto, Y. Sugiura, M. Doi, T. Ishida, M. Otsuka, M. Goto, Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of three novel pentadentate copper(II) complexes related to the metal-chelating inhibitors against DNA binding with HIV-EP1, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* **2001**, 441.

[49] G. Anderegg, E. Hubmann, N. G. Podder, F. Wenk, Pyridine derivatives as complexing agents. XI. Thermodynamics of metal complex formation with bis-, tris- and tetrakis[(2-pyridyl)methyl]amines, *Helvetica Chimica Acta,* **1977**, *60*, 123.

[50] E. Kawabata, K. Kikuchi, Y. Urano, H. Kojima, A. Odani, T. Nagano, Design and Synthesis of Zinc-Selective Chelators for Extracellular Applications, *Journal of the American Chemical Society,* **2005**, *127*, 818.

[51] G. Anderegg, F. Wenk, Pyridine derivatives as complexing agents. VIII. Preparation of a new quadridentate and a new hexadentate ligand, *Helvetica Chimica Acta,* **1967**, *50*, 2330.

[52] M. P. Jensen, L. R. Morss, J. V. Beitz, D. D. Ensor, Aqueous complexation of trivalent lanthanide and actinide cations by N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl) ethylenediamine, *Journal of Alloys and Compounds,* **2000**, *303-304*, 137.

[53] K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano, M. Watanabe, Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN, *Hydrometallurgy,* **2003**, *70*, 63.

[54] S. S. Gunatilleke, R. E. Norman, N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridiniomethyl) ethylenediamine tetraperchlorate, *Acta Crystallographica,* **2003**, *E59*, o269.

[55] C. A. Blindauer, M. T. Razi, S. Parsons, P. J. Sadler, Metal complexes of N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN): Variable coordination numbers and geometries, *Polyhedron,* **2006**, *25*, 513.

[56] K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano, M. Watanabe, Extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with Cyanex 301 and aqueous nitrogen-donor ligand TPEN, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2004**, *22*, 203.

[57] L. R. Morss, R. D. Rogers, Syntheses and crystal structures of $[M(NO_3)_2(tpen)][NO_3].3H_2O$ (M = La, Tb), rare earth complexes with strong M-N bonds, *Inorganica Chimica Acta,* **1997**, *255*, 193.

[58] T. Matsumura, K. Takeshita, Extraction separation of Am(III) and Eu(III) with TPEN isomers and decanoic acid, *ACS Symposium Series,* **2006**, *933*, 261.

[59] R. Mirvaliev, M. Watanabe, T. Matsumura, S. Tachimori, K. Takeshita, Selective separation of Am(III) from Ln(III) with a novel synergistic extraction system, N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-ethylenediamine (TPEN) and carboxylic acid in 1-octanol, *Journal of Nuclear Science and Technology,* **2004**, *41*, 1122.

[60] M. Watanabe, R. Mirvaliev, S. Tachimori, K. Takeshita, Y. Nakano, K. Morikawa, T. Chikazawa, R. Mori, Selective Extraction of Americium(III) over Macroscopic Concentration of Lanthanides(III) by Synergistic System of TPEN and D2EHPA in 1-Octanol, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2004**, *22*, 377.

[61] T. Matsumura, K. Takeshita, Extraction behavior of Am(III) from Eu(III) with hydrophobic derivatives of N, N, N', N'-tetrakis(2-methylpyridyl)ethylenediamine (TPEN), *Journal of Nuclear Science and Technology,* **2006**, *43*, 824.

[62] M. Heitzmann, F. Bravard, C. Gateau, N. Boubals, C. Berthon, J. Pécaut, M.-C. Charbonnel, P. Delangle, Comparison of Two Tetrapodal N,O Ligands: Impact of the Softness of the Heterocyclic N-Donors Pyridine and Pyrazine on the Selectivity for Am(III) over Eu(III), *Inorganic Chemistry,* **2009**, *48*, 246.

[63] N. Chatterton, Y. Bretonniere, J. Pecaut, M. Mazzanti, An efficient design for the rigid assembly of four bidentate chromophores in water-stable highly luminescent lanthanide complexes, *Angewandte Chemie, International Edition,* **2005**, *44*, 7595.

[64] L. Huang, J. C. Quada, Jr., J. W. Lown, Design, Synthesis, and Sequence Selective DNA Cleavage of Functional Models of Bleomycin. 1. Hybrids Incorporating a Simple Metal-Complexing Moiety of Bleomycin and Lexitropsin Carriers, *Bioconjugate Chemistry,* **1995**, *6*, 21.

[65] N. E. A. El-Gamel, G. G. Mohamed, Synthesis, spectral and thermal characterization of 6-hydroxymethylpyridine-2-carboxylic acid methyl ester and its complexes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* **2005**, *81*, 111.

[66] C. Gemel, K. Folting, K. G. Caulton, New Approach to Ru(II) Pincer Ligand Chemistry. Bis(tert-butylaminomethyl)pyridine Coordinated to Ruthenium(II), *Inorganic Chemistry,* **2000**, *39*, 1593.

[67] R. Fornasier, D. Milani, P. Scrimin, U. Tonellato, Functional micellar catalysis. Part 8. Catalysis of the hydrolysis of p-nitrophenyl picolinate by metal-chelating micelles containing copper(II) or zinc(II), *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999),* **1986**, 233.

[68] H.-S. Chong, S. V. Torti, R. Ma, F. M. Torti, M. W. Brechbiel, Synthesis and potent antitumor activities of novel 1,3,5-cis,cis-triaminocyclohexane N-pyridyl derivatives, *Journal of Medicinal Chemistry,* **2004**, *47*, 5230.

[69] N. Boubals, M. G. B. Drew, C. Hill, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, M. L. Russell, T. G. A. Youngs, Americium(III) and europium(III) solvent extraction studies of amide-substituted triazine ligands and complexes formed with ytterbium(III), *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* **2002**, 55.

[70] M. J. Hudson, M. R. St, J. Foreman, C. Hill, N. Huet, C. Madic, Studies on the Parallel Synthesis and Evaluation of New Heterocyclic Extractants for the Partitioning of Minor Actinides, *Solvent Extraction and Ion Exchange,* **2003**, *21*, 637.

[71] P. Y. Cordier, C. Hill, P. Baron, C. Madic, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, Am (III)/Eu (III) separation at low pH using synergistic mixtures composed of carboxylic acids and neutral nitrogen polydendate ligands, *Journal of Alloys and Compounds,* **1998**, *271-273*, 738.

[72] M. G. B. Drew, P. B. Iveson, M. J. Hudson, J. O. Liljenzin, L. Spjuth, P. Y. Cordier, A. Enarsson, C. Hill, C. Madic, Separation of americium(III) and europium(III) with tridentate heterocyclic nitrogen ligands and crystallographic studies of complexes formed by 2,2' : 6',2''-terpyridine with the lanthanides, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* **2000**, 821.

[73] G. Modolo, R. Odoj, Method for separatin trivalent americium from trivalent curium, US2007/0009410 A1.

[74] S. Bouranene, A. Szymczyk, P. Fievet, A. Vidonne, Influence of inorganic electrolytes on the retention of polyethyleneglycol by a nanofiltration ceramic membrane, *Journal of Membrane Science,* **2007**, *290*, 216.

[75] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, F. Thomas, C. Simon, A. Vidonne, J. Pagetti, A. Foissy, A comparison of membrane charge of a low nanofiltration ceramic membrane determined from ionic retention and tangential streaming potential measurements, *Desalination,* **2002**, *147*, 223.

[76] P. Blanc, A. Larbot, J. Palmeri, M. Lopez, L. Cot, Hafnia ceramic nanofiltration membranes. Part I. Preparation and characterization, *Journal of Membrane Science,* **1998**, *149*, 151.

[77] J. Schaep, C. Vandecasteele, B. Peeters, J. Luyten, C. Dotremont, D. Roels, Characteristics and retention properties of a mesoporous gamma-Al_2O_3 membrane for nanofiltration, *Journal of Membrane Science,* **1999**, *163*, 229.

[78] S. Singh, K. C. Khulbe, T. Matsuura, P. Ramamurthy, Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy, *Journal of Membrane Science,* **1998**, *142*, 111.

[79] P. Puhlfürß, A. Voigt, R. Weber, M. Morbé, Microporous TiO_2 membranes with a cut off < 500 Da, *Journal of Membrane Science,* **2000**, *174*, 123.

[80] M. D. Afonso, G. Hagmeyer, R. Gimbel, Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions, *Separation and Purification Technology,* **2001**, *22-23*, 529.

[81] X. Bernat, A. Pihlajamäki, A. Fortuny, C. Bengoa, F. Stüber, A. Fabregat, M. Nyström, J. Font, Non-enhanced ultrafiltration of iron(III) with commercial ceramic membranes, *Journal of Membrane Science,* **2009**, *334*, 129.

[82] P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, C. Magnenet, C. Labbez, A. Vidonne, A New Tangential Streaming Potential Setup for the Electrokinetic Characterization of Tubular Membranes, *Separation Science and Technology,* **2004**, *39*, 2931.

[83] A. Szymczyk, M. Sbai, P. Fievet, A. Vidonne, Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter, *Langmuir* **2006**, *22*, 3910.

[84] M. R. Teixeira, M. J. Rosa, M. Nystrom, The role of membrane charge on nanofiltration performance, *Journal of Membrane Science,* **2005**, *265*, 160.

[85] A. Lastra, D. Gomez, J. Romero, J. L. Francisco, S. Luque, J. R. Alvarez, Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economic feasibility, *Journal of Membrane Science,* **2004**, *242*, 97.

[86] A. E. Martell, R. M. Smith, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Version 8.0, 2004.

[87] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants, Vol.5 : first supplement : New York and London,* Plenium Press, **1982**.

[88] A. E. Martell, R. M. Smith, ***1998***, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Texas A&M University.

[89] C. Labbez, P. Fievet, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, J. Pagetti, Analysis of the salt retention of a titania membrane using the DSPM model: effect of pH, salt concentration and nature, *Journal of Membrane Science,* **2002**, *208*, 315.

[90] A. Sorin, A. Favre-Reguillon, S. Pellet-Rostaing, G. Bernier, M. Lemaire, Polyaminocarboxylic acids rejection by charged nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science,* **2006**, *279*, 446.