



**HAL**  
open science

# Traitement d'effluents aqueux par complexation en milieu micellaire et précipitation par voie sol-gel

Cyril Lavaud

► **To cite this version:**

Cyril Lavaud. Traitement d'effluents aqueux par complexation en milieu micellaire et précipitation par voie sol-gel. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT : 2013MON20112 . tel-01023177

**HAL Id: tel-01023177**

**<https://theses.hal.science/tel-01023177>**

Submitted on 11 Jul 2014

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

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

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

**Délivré par UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

Préparée au sein du CEA Marcoule et de l'Ecole  
doctorale Sciences chimiques (ED 459)  
Et de l'unité de recherche UMR 5257  
CEA/CNRS/UM2/ENCSM

Spécialité : **Chimie Physique**

Présentée par **Cyril LAVAUD**

**Traitement d'effluents aqueux par  
complexation en milieu micellaire et  
précipitation par voie sol-gel**

**Soutenue le 03/12/2013 devant le jury composé de**

Mr Patrick LACROIX-DESMAZES, Directeur de Recherche, ENSCM	Président
Mme Fabienne TESTARD, Chercheur, CEA Saclay	Rapporteur
Mr Marc HEBRANT, Professeur 1 <sup>ère</sup> classe, Université de Lorraine	Rapporteur
Mr Bruno FOURNEL, Chef de projet, CEA Marcoule	Examineur
Mme Agnès GRANDJEAN, Chercheur, ICSM	Directeur de thèse
Mr Jérémy CAUSSE, Chercheur, ICSM	Codirecteur
Mr Frédéric GOETTMANN, Chercheur, CEA Marcoule	Invité



## Remerciements

Après trois ans et quelques mois, voici que s'achève ce projet de recherche réalisé au CEA de Marcoule et qui m'a permis d'obtenir le grade tant convoité de Docteur. « Ah, tu travailles à l'Hôpital ? » me disait un jour une personne, « et non ! » répondis-je aussitôt, « car je suis Docteur oui ! mais en Chimie Physique... ». Bref, après ce dialogue rigolo et drôle à souhait, je me dois de remercier toutes les personnes qui ont permis de près ou de loin un dénouement heureux à ce projet de thèse.

Alors bien évidemment, je souhaite remercier comme il se doit les personnes qui m'ont supervisé, encadré et chapeauté pendant ces trois ans. Je veux parler bien sûr de vous mes chers encadrants : Agnès Grandjean ma directrice de thèse, Jérémy Causse et Frédéric Goettmann mes encadrants CEA. Je vous remercie chaleureusement et amicalement pour votre soutien, vos critiques constructives et votre disponibilité à toutes épreuves. Si Jérémy a été mon lièvre, j'ai pu le suivre avec plaisir, si Agnès a été mon étoile, sa lueur m'a permis de mieux écrire, si Frédéric a été le lait, c'était pour diffuser toutes les longueurs d'onde de la lumière et obtenir un blanc immaculé. En bref, je vous remercie pour tout.

Par la suite, j'aimerais remercier les personnes sans qui je ne serais pas passé par la case CEA. Tout d'abord merci à Hugues Peycelon pour m'avoir permis de me mettre en relation avec ma tutrice de stage Master 2. Je veux bien sûr parlé de Celia Lepeyre. Chère Celia, je te remercie d'avoir cru en moi, de m'avoir accepté en tant que stagiaire, de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche au sein du CEA et de m'avoir recommandé pour la thèse. Puis je remercie celui qui a permis de financer tout ceci et de porter haut ce projet de thèse, Bruno Fournel en tant que chef de projet.

D'autres parts, je souhaite également dire un grand merci aux chercheurs et ingénieurs qui m'ont épaulé lors de l'utilisation des différentes techniques d'analyses : Jacques Jestin pour la diffusion des neutrons, Yohann Ravaux et Renaud Podor pour l'imagerie wet-STEM, Raphaël et Antoine pour la RMN, Julien pour la diffusion des rayons X et Cyrielle pour la BET.

Je souhaite remercier les deux rapporteurs de mon travail Fabienne Testard et Marc Hébrant pour leur intérêt, leurs conseils et leurs questions scientifiques ainsi que le président Patrick Lacroix-Desmazes.

Je viens ensuite aux remerciements concernant les laboratoires où j'ai pu exercer mon talent caché et mon sens de l'humour. J'aimerais remercier tous les membres des laboratoires LCFI et LNER. Bon là je ne risque pas d'oublier quelqu'un mais ça fait un peu vague tout de même. Alors je vais préciser ☺ et y mettant un peu de style familial : Merci à Chup' pour avoir été un stagiaire hors pair m'ayant sauvé la vie plusieurs fois et sans qui je n'aurais pas eu une question sur le.....pH théorique !!! Quel fou rire intérieur j'ai eu à ce moment là, mais ne t'inquiètes pas, tu as été un super élément, tu es devenu un ami et tu seras bientôt un collègue. Merci au badman pour m'avoir accompagné et permis de m'exprimer parfois humoristiquement. Merci à Kamal pour être lui-même, à Virginie par nos pauses « biiiiip » (je ne peux pas l'écrire désolé☹) et nos discussions philopsychopatologiques, à Amélie pour avoir pris soin de l'environnement



en covoiturant et avoir pris soin d'autres choses (ah ah) non pour nos discussions aussi ^^ . Merci à Mymy, la belle mariée qui porte si bien la taille 44 (je rigole rhooh !!) à 6 tailles près tu ne chipotes pas hein ^^, merci en tout cas pour ta bonne humeur et ton amitié. Merci à Romain pour avoir subi mes sujets de conversations parfois rocambolesques (je ne sais pas ce que ça veut dire m'enfin merci ^^). Merci à Fadi d'avoir été un co-bureau motivé et son encadrant pour sa disponibilité et son intégrité. Merci à Micheal, pour ses conseils avisés, à Marie pour avoir empêché la lune de faire éclipse, à Fanny, à Alban, et à Mous pour être aussi féru de cacahuètes chocolatées.

Enfin pour ceux n'appartenant pas ou plus à ces deux laboratoires, merci beaucoup pour votre soutien, votre amitié et vos sourires. Merci à Julie pour la vie en rose et sa paille de 10,65 m. Merci à Caro pour ses chorégraphies endiablées. Merci à Seif qui selon Nostradamus et mon petit doigt avec une pointe de cheesecake, est un mec comme ça (en imaginant mon pouce levé et les autres doigts repliés en fait). Merci à Sabine, « ça va Sabine ? » « Oui, Sabine » hum oui bon je l'apprécie beaucoup et je retiens sa citation « la bienbaisance a remplacé la bienséance ». Merci les Michokos, je les mangerais bien mais je les préfère vivants☺. Merci Dam's et la compagnie (B, J, T, M). Et Merci Doc Blondie pour ton amitié et ta beauté d'âme et dame.

Enfin pour toutes les personnes que j'ai peut être oublié, je m'excuse je suis, un peu, mais vraiment un chouya, une tête de linotte mais je vous dis un grand merci également (ou pas... ☺ non je plaisante merci encore).

Puis vient la fin de mes remerciements, les plus intimes vous en conviendrez... Alors j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont fait partie de mon intimité....hum... je parle bien sûr de ma famille ☺ en générale (sinon on n'était pas rendu...hum...^^), merci à ma famille : surtout merci Maman pour être fière de moi malgré mes défauts et de m'aimer comme je pense (donc je suis), mes deux sœurs préférées MARJORIE et AMBRE pour avoir été comme vous êtes, c'est-à-dire chia...gentilles, débi...intelligentes et si belles, mais oui !! belles comme la lumière du jour en pleine nuit (je rigole), bisous à ces trois femmes-là ☺. Je parle également de mes plus vieux amis qui me suivent depuis le début, merci Aurélia, merci à ma promo Polytech, merci à {Christine, Titine, Lolo, Juju, Xav et la FT's family} et merci à {Jijeru, Julie, Margaux et Docteur Belmontes}.

Et enfin merci à toi, toi qui est arrivé un matin de printemps, sur les sables mouvants représentant ma vie d'avant. Toi qui maintenant est là pour moi tandis que moi je n'attendais plus que toi. Je t'aime comme autrefois, et ce jusque dans l'au-delà.

Cyril Jean François



# Traitement d'effluents aqueux par complexation en milieu micellaire et précipitation par voie sol-gel

## Résumé

Le traitement des effluents aqueux issus des usines de retraitement de La Hague est un enjeu important pour l'environnement. Ces effluents sont contaminés par des substances organiques et des éléments possédant une radioactivité résiduelle. Ce travail porte donc sur le développement et l'optimisation du procédé de dépollution avec pour objectifs d'exempter l'effluent de toute pollution et de former un déchet final compatible avec les matrices de conditionnement classiques dans le milieu nucléaire. Le procédé de séparation se décompose en deux étapes : l'étape de solubilisation de la pollution dans des micelles de tensioactifs et l'étape de précipitation d'une phase minérale par transition sol-gel.

Dans le cadre de la thèse, seule la pollution due aux radionucléides a été étudiée. Lors de la première étape, la stratégie a consisté à utiliser des molécules complexantes capable d'interagir avec les ions et de former des complexes préférentiellement solubles dans le cœur des micelles de tensioactifs. Par la suite, la deuxième étape a consisté à ajouter un précurseur de silice qui après hydrolyse et polycondensation permet d'agrèger les micelles contenant les complexes entre elles et de former une phase silice qui précipite de façon *in-situ*. L'objectif de dépollution de l'effluent a été atteint et le déchet final formé est une poudre de silice contenant les micelles et la pollution qui après calcination est compatible avec les matrices de conditionnement telles que le verre ou le ciment. Différentes études ont permis de définir un système de référence pour lequel le procédé de séparation est optimal. Ce système comprend un tensioactif non-ionique (P123), un ion simulant les radionucléides (néodyme), une molécule complexante (HDEHP) et un précurseur de silice (TEOS). Ainsi, ce système a fait l'objet d'études approfondies pour élargir le champ d'action du procédé de séparation et pour comprendre les mécanismes en jeu lors de la complexation des ions et de la solubilisation micellaire, puis lors de la formation de la poudre de silice avec des techniques de diffusion, d'imagerie, de spectrométrie et d'analyses de surface.

En conclusion, le procédé alternatif de dépollution développé dans cette thèse a permis d'atteindre les objectifs de dépollution et d'expliquer les différents mécanismes qui régissent chaque étape du procédé.

Mots-clés : Tensioactifs, Lanthanides, Ligands organophosphorés, Procédé sol-gel, Diffusion des neutrons, wet-STEM

# Treatment of aqueous outflows by complexation in micellar media and precipitation with sol-gel process

## Abstract

Being able to deal with aqueous outflows from treatment sites in the Hague is a major environmental issue. These outflows are contaminated with organic substances and elements with residual radioactivity.

This work deals with the development and optimization of the process of depolluting, and we aim at removing all pollution from the outflow, and produce a final waste compatible with traditional conditioning matrices in the nuclear area. The separation process consists of two steps: dissolving the pollution in the surfactants micelles, and precipitating a mineral phase via sol-gel transition. Within this thesis, only pollution originating from radionuclides is studied. During the first step, our strategy is to use complexing molecules able to interact with ions and to form mainly solvable complexes at the core of surfactant micelles. Thereafter, the second step consisted to add silica precursor which, after hydrolyse and polycondensation, makes it possible to aggregate those micelles that contain complexes together, and to form a silica phase which precipitates in an in-situ fashion.

The goal to depollute the outflow was achieved, and the final waste thus produced is a silica powder that contains the micelles and the pollution which, after calcination, is compatible with conditioning matrices such as glass or concrete. A reference system for which the separation process is optimal was defined throughout various studies. This system contains a non-ionic surfactant (P123), an ion that surrogates radionuclides (neodymium), a complexing agent (HDEHP) and a silica precursor (TEOS). Hence, this system was further studied in order to broaden the application scope of the separation process, as well as to understand the mechanisms involved, during the complexation of the ions and the micellar solubilization and during the formation of the silica powder. This study was performed using diffusion, imaging and spectrometry techniques.

To conclude, the alternative depolluting process developed as part of this thesis allowed to achieve the depolluting goals and to explain the different mechanisms that govern each step of the process.

Keywords: Surfactants, Lanthanides, Organophosphorous ligands, Sol-gel process, Neutrons scattering, wet-STEM

# Sommaire



<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>17</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>18</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>24</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>29</b>
<b>Chapitre 1 : Présentation de la thèse et étude bibliographique .....</b>	<b>34</b>
<b>I. Contexte général .....</b>	<b>34</b>
I.1. L'eau : du solvant pur à l'effluent industriel .....	34
I.2. Les différentes pollutions et leurs effets sur l'environnement.....	34
I.3. La pollution à traiter dans le domaine du nucléaire .....	35
<b>II. Objectifs de la thèse .....</b>	<b>36</b>
<b>III. Etape de solubilisation micellaire .....</b>	<b>38</b>
III.1. Définition de la solubilisation micellaire .....	38
III.1.1. Qu'est-ce qu'un tensioactif ? .....	38
III.1.2. Micellisation d'une solution tensioactive .....	39
III.1.3. Solubilisation micellaire de molécules organiques en phase aqueuse.....	41
III.1.4. Application de la solubilisation micellaire à la décontamination organique des pièces métalliques .....	42
III.2. Application de la solubilisation micellaire à la décontamination .....	43
III.2.1. Nature des ions étudiés .....	45
III.2.2. Complexation des lanthanides .....	47
III.2.2.1. Solubilisation des lanthanides .....	47
III.2.2.2. Complexation des lanthanides par un ligand .....	48
III.2.3. Choix de la nature du ligand.....	50
III.2.3.1. La famille des $\beta$ -dicétones.....	50
III.2.3.2. La famille des acides carboxyliques .....	52
III.2.3.3. La famille des organophosphorés.....	54
III.2.3.4. Conclusion sur le choix des ligands.....	56
<b>IV. Etape de concentration des déchets micellaire .....</b>	<b>56</b>
IV.1. Description du procédé dit « sol-gel » .....	57
IV.2. Mécanismes réactionnels d'un procédé sol-gel .....	57
IV.3. Tensioactifs compatibles avec la condensation d'un réseau de silice par voie sol-gel.....	59

IV.4. Concentration des micelles contenant la pollution par ce procédé de précipitation « sol-gel » .....	61
IV.4.1. Cas d'une pollution organique .....	61
IV.4.2. Cas d'une pollution organique et ionique .....	62
<b>V. Conclusion sur les études à réaliser .....</b>	<b>62</b>
<b>Chapitre II : Matériels et techniques d'analyses expérimentales .....</b>	<b>67</b>
<b>I. Techniques d'analyses en milieu liquide.....</b>	<b>67</b>
I.1. Techniques spectrométriques .....	67
I.1.1. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire du liquide appliquée au phosphore (RMN <sup>31</sup> P).....	67
I.1.1.1. Notions de base .....	67
I.1.1.2. Levée de dégénérescence et phénomène de résonance.....	68
I.1.1.3. Phénomène de précession et de relaxation.....	68
I.1.1.4. Paramagnétisme des lanthanides.....	71
I.1.2. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	72
I.1.3. Spectrométrie UV-visible .....	73
I.2. Techniques de diffusion de rayonnements .....	75
I.2.1. Phénomènes de diffusion .....	75
I.2.2. La diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS) .....	77
I.2.3. La diffusion aux petits angles (neutrons et rayons X).....	78
I.2.3.1. Interprétation graphique et géométrique d'une solution diluée .....	80
I.2.3.2. Modèles d'ajustement numériques.....	81
I.3. Technique d'analyse par l'imagerie wet-STEM.....	87
<b>II. Techniques d'analyses des solides.....</b>	<b>88</b>
II.1. Diffusion des rayons X aux petits angles appliquée aux solides .....	88
II.2. Analyse porale et surfacique d'un solide poreux par adsorption de gaz .....	90
II.2.1. Phénomènes d'adsorption et isothermes d'adsorption/désorption .....	90
II.2.2. Théorie de l'adsorption.....	92
II.2.3. Méthodes de détermination des principaux paramètres.....	94
<b>Chapitre III : Mise en place du procédé de séparation pour un système de référence et études paramétriques sur les constituants .....</b>	<b>100</b>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>100</b>



<b>II. Procédé de séparation de référence</b> .....	<b>100</b>
II.1. Description de l'effluent modèle .....	100
II.2. Rappel du procédé en différentes étapes .....	102
II.3. Choix des composés pour ce procédé de séparation des cations.....	102
II.4. Protocole expérimental pour le système de référence.....	103
II.5. Etude des interactions à partir du système de référence .....	105
II.5.1. Interaction cation – micelles.....	105
II.5.2. Interaction micelles – ligand .....	107
II.5.3. Interaction cation – ligand .....	109
II.5.4. Interaction micelles – cation – ligand.....	109
II.5.5. Conclusions sur le système extractant modèle.....	111
<b>III. Etudes paramétriques sur le procédé de séparation</b> .....	<b>112</b>
III.1. Rôle et influence de la nature du lanthanide .....	112
III.1.1. Interaction lanthanide – micelles et lanthanide – ligand .....	112
III.1.2. Interaction lanthanide – ligand – micelles.....	113
III.1.3. Effet de la précipitation de la phase de silice sur la dépollution des lanthanides .....	115
III.1.4. Conclusion sur l'étude de différents lanthanides.....	116
III.2. Rôle et influence de la nature du ligand.....	116
III.2.1. Les béta-dicétones.....	116
III.2.1.1. Choix des $\beta$ -dicétones et protocole expérimental.....	116
III.2.1.2. Etude de l'influence des $\beta$ -dicétones sur la séparation du cation.....	117
III.2.1.3. Optimisation du système à base des $\beta$ -dicétones .....	119
III.2.1.4. Conclusion sur l'étude des $\beta$ -dicétones .....	126
III.2.2. Etude de ligands de la famille des composés organophosphorés.....	127
III.2.2.1. Choix des ligands organophosphorés et protocole expérimental.....	127
III.2.2.2. Interaction entre le ligand et le néodyme en l'absence de tensioactifs .....	129
III.2.2.3. Interaction entre le ligand et le tensioactif en l'absence de néodyme .....	129
III.2.2.4. Interaction ligand/néodyme/tensioactif avant l'étape de précipitation .....	130
III.2.2.5. Effet de l'ajout de TEOS à la solution ligand – néodyme – tensioactif .....	131
III.2.2.6. Discussion sur la stœchiométrie des complexes Nd-ligand .....	132
III.2.2.7. Conclusion sur l'étude des ligands organophosphorés .....	134
III.3. Rôle et influence de la nature du tensioactif .....	135
III.3.1. Choix des tensioactifs étudiés et protocole expérimental .....	135
III.3.2. Etude des interactions entre le complexe Nd-HDEHP et les différents tensioactifs .....	136

III.3.3. Effet de la concentration en C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> et en Triton X-100 sur la stabilisation du complexe Nd-HDEHP .....	138
III.3.4. Effet de la précipitation par voie sol-gel dans les systèmes C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> et Triton X-100 concentrés .....	139
III.3.5. Conclusion sur l'étude de différents tensioactifs .....	141
<b>IV. Conclusion .....</b>	<b>142</b>

## **Chapitre IV : Mise en évidence de la complexation lanthanidique et des modèles comportementaux à partir du système de référence .....**

### **I. Introduction .....**

### **II. Etude de la complexation Ligand-Lanthanide en présence de tensioactif par RMN du <sup>31</sup>P 147**

II.1. Déplacements chimiques du phosphore moléculaire en RMN du <sup>31</sup> P .....	147
II.2. Préparation des solutions .....	148
II.3. Effet de la présence de lanthane sur le déplacement chimique de l'HDEHP .....	149
II.4. Effet de la présence de La sur les déplacements chimiques des ligands OPA et HPA .....	150
II.5. Effet de la présence de La sur les déplacements chimiques des ligands BPA et EPA .....	151
II.6. Conclusion sur l'étude de la complexation par RMN du <sup>31</sup> P .....	152

### **III. Etude des interactions P123-Nd-HDEHP du système de référence .....**

III.1. Méthodologie.....	154
III.2. Etude de l'interaction HDEHP – micelles de tensioactifs P123 .....	155
III.2.1. Résultats de l'analyse par SANS de la solution de P123 seul .....	155
III.2.2. Résultats de l'analyse par SANS d'une solution contenant le P123 et l'HDEHP .....	157
III.2.3. Discussion et conclusion .....	158
III.3. Etude de l'interaction complexes – micelles .....	159
III.3.1. Résultat de l'analyse du système de référence.....	159
III.3.2. Effet de la concentration des complexes sur l'interaction complexes – micelles.....	161
III.3.3. Discussions sur l'interaction complexes – micelles .....	163

### **IV. Conclusion .....**

## **Chapitre V : Etude des poudres issues des solutions tensioactives contaminées après la précipitation par transition sol-gel .....**

### **I. Introduction .....**

### **II. Techniques expérimentales utilisées .....**

II.1. Diffusion des rayons X aux petits angles .....	171
II.2. Adsorption-désorption d'azote .....	172
<b>III. Etude du système de référence P123-Nd-HDEHP .....</b>	<b>174</b>
III.1. Structuration du solide issu de la solution de P123 .....	174
III.1.1. Résultats.....	174
III.1.2. Discussion.....	177
III.2. Structuration du solide issu d'une solution contenant le P123 et le Nd .....	179
III.2.1. Résultats.....	179
III.2.2. Discussion.....	181
III.3. Structuration du solide issu d'une solution contenant le P123 et HDEHP .....	183
III.3.1. Résultats.....	183
III.3.2. Discussion.....	185
III.4. Structuration du solide issu de la solution de référence P123-Nd-HDEHP .....	186
III.4.1. Résultats.....	186
III.4.2. Discussion.....	188
<b>IV. Effet de la nature des lanthanides sur la structuration des poudres .....</b>	<b>189</b>
<b>V. Effet de la nature des ligands sur la structuration de la poudre .....</b>	<b>191</b>
V.1. Résultats .....	191
V.2. Discussion sur l'effet des ligands .....	193
<b>VI. Conclusion .....</b>	<b>194</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>201</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>207</b>
<b>Annexe 1 : Etude de la récupération du TBP dans des phases micellaires précipitées (Chapitre I).....</b>	<b>209</b>
1.1. Rappel du contexte et du procédé de solubilisation.....	209
1.2. Etude de faisabilité de la récupération des graisses dans une phase minérale.....	209
1.3. Etude de la cinétique de précipitation des micelles en solution.....	210
1.4. Etude de la formation de la phase de silice .....	212
1.5. Conclusions .....	213

## **Annexe 2 : Elucidation du mécanisme de rétention des terres rares en solution tensioactive**

<b>(Chapitre III)</b> .....	<b>215</b>
2.1. Hypothèse sur le mécanisme de rétention.....	215
2.2. Etude de l'interaction filtre – cation .....	215
2.3. Etude de l'interaction tensioactif – cation .....	216
2.3.1. Effet de la concentration en polymère et en cation.....	216
2.3.2. Influence du pH de la solution .....	218
2.3.3. Etude de la rétention d'autres cations .....	220
2.3.4. Etude de l'influence de la nature du polymère.....	220
2.4. Etude de l'interaction impureté – cation .....	222
2.4.1. Etude de la composition du filtre .....	222
2.4.2. Confirmation de l'action du phosphore.....	224
2.4.3. Identification de la source de phosphore .....	225
2.5. Validation des résultats .....	226
2.5.1. Etude de l'influence de la concentration en cations et en phosphates .....	226
2.5.2. Etude de l'influence du pH.....	227
2.5.3. Etude de la rétention de différents cations .....	228
2.5.4. Etude de la rétention avec ajout de polymère en solution .....	229
2.6. Conclusion.....	230

## **Annexe 3 : Etude de faisabilité du procédé de séparation sur un mélange équimolaire de lanthanides (chapitre III).....**

3.1. Effet du mélange de lanthanides sur la taille des micelles de P123.....	231
3.2. Effet de l'ajout du ligand HDEHP sur la solution micellaire de P123 contenant le mélange de lanthanides .....	231
3.3. Effet de la nature du ligand sur la formation de complexes en solution micellaire.....	233
3.4. Effet de la précipitation de la phase de silice sur la concentration des lanthanides.....	234
3.5. Conclusion sur l'influence d'un mélange de lanthanides sur le procédé de séparation .	234

## **Annexe 4 : Analyses par DLS des solutions contenant le P123, le Nd et un ligand organophosphoré (chapitre III) .....**

## **Annexe 5 : Etude des solutions contenant le tensioactif C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> à différentes concentrations, le Nd et le ligand HDEHP (chapitre III).....**

<b>Annexe 6 : Etude de la solubilisation des complexes Nd-HDEHP par les micelles de Triton X-100 à différentes concentrations en Triton X-100 (chapitre III) .....</b>	<b>238</b>
<b>Annexe 7 : Etude de l'effet de concentration de l'imagerie wet-STEM (chapitre II) .....</b>	<b>239</b>
7.1. Mise en évidence de l'effet de concentration .....	239
7.2. Etude du système de référence concentré.....	240
7.3. Etude du système de référence dilué.....	242
7.4. Conclusion sur l'effet de concentration de l'imagerie wet-STEM.....	243
<b>Annexe 8 : Paramètres obtenus pour les ajustements des différentes solutions micellaires</b>	<b>246</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>250</b>

## Liste des abréviations

### - Techniques d'analyses et Acronymes

BET : méthode de Brunauer, Emmett et Teller

BJH : méthode Barret, Joyner et Halenda

CPP : concept packing parameter

CMC : critical micellar concentration

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

HJ : method de Harkins et Jura

ICP-AES : Inductive coupled plasma – atomic emission spectrometry

RMN <sup>31</sup>P : Résonance paramagnétique nucléaire du phosphore 31

PUREX : Plutonium Uranium refining extraction

SANS : small angles neutrons scattering

SAXS : small angles X-rays scattering

SBA-15 : Santa Barbara amorphous material

TALSPEAK : Trivalent actinide-lanthanide separation by phosphorous reagent extraction from aqueous complexes

Wet-STEM : wet – scanning transmission electron microscopy pour la microscopie à transmission en milieu humide

### - Produits chimiques

Acac : ligand béta-dicétone acétylacétone (Sigma Aldrich)

BPA : acide butylphosphonate (Sigma Aldrich)

C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> : Décaéthylène glycol monododécyl éther de formule CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>10</sub>OH (Sigma Aldrich)

EPA : acide éthylphosphonate (Sigma Aldrich)

HDEHP : acide bis-(2-éthylhexyl)phosphate (Sigma Aldrich)

Hepta : ligand béta-dicétone 3,5 Heptanedione (Sigma Aldrich)

HPA : acide hexylphosphonate (Sigma Aldrich)

OPA : acide octylphosphonate (Sigma Aldrich)

P123 : copolymère tribloc (POE)<sub>20</sub>-(POP)<sub>70</sub>-(POE)<sub>20</sub>, P correspondant à la marque BASF Pluronic®

TBP : tributylphosphate (Sigma Aldrich)

TEOS : tétraéthyl orthosilicate (Sigma Aldrich)

Triton X-100 : Tensioactif non ionique de formule C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>9-10</sub>OH (Sigma Aldrich)

Tous les lanthanides utilisés (La, Nd, Sm et Eu) sont issus des composés Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O de Sigma Aldrich à 99,9% de pureté.

## Liste des figures

Figure 1: Cycle du combustible (Site de l'IRSN).....	35
Figure 2 : Représentation du procédé PUREX .....	36
Figure 3 : Résumé des étapes de traitement des pièces métalliques et de l'effluent résultant .....	37
Figure 4 : Possible mécanisme de solubilisation micellaire des graisses en présence de radionucléides (■) .....	37
Figure 5 : Représentation des objectifs du procédé pour le traitement d'une pollution organique (●) et d'une pollution ionique (●) par des micelles de tensioactifs (●) et des composés X et Y .....	38
Figure 6 : Représentation d'une molécule amphiphile.....	38
Figure 7: Influence de la concentration du tensioactif sur la tension de surface .....	39
Figure 8 : Formes géométriques des micelles selon la valeur du CPP (Zhang et al.) .....	41
Figure 9 : Sites de localisation possibles lors de la solubilisation d'un composé organique Elworthy <i>et al.</i> .....	42
Figure 10: Détachement du TBP (●) collé sur une paroi métallique ( ) par des tensioactifs (●) ..	43
Figure 11 : Complexation des cations par des ligands (●) suivie d'une solubilisation micellaire .....	47
Figure 12 : Représentation conceptuelle des « particules » (espèces) en solution lors de la formation d'un complexe avec un cation solvaté par l'eau et des ligands monodentes ou bidentes.....	49
Figure 13 : Equilibre de tautomérisation des β-dicétones (gauche : forme cétonique, droite : forme énolique) .....	50
Figure 14 : Structures des complexes métal-acac dans l'eau a) Ni(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> selon Zhou <i>et al.</i> b) Tb(acac) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> selon Tan <i>et al.</i> .....	52
Figure 15 : Représentation générale d'une fonction carboxylique avec les différentes mésoméries ..	53
Figure 16 : Formules de différents composés organophosphorés et de l'acide phosphorique .....	54
Figure 17 : Structure de complexation entre HDEHP et un métal. a) M(HDEHP.DHP) <sub>3</sub> b) M <sub>2</sub> (DEHP) <sub>6</sub> c) M(HDEHP) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> .....	56
Figure 18 : Polycondensation acide d'un alcoxysilane (Corriu <i>et al.</i> 2008) (1) Hétérocondensation (2) Homocondensation .....	58
Figure 19 : Représentation des sites réactifs en fonction du type de catalyse (Corriu <i>et al.</i> 2008) .....	58
Figure 20 : Représentation des réactions possibles lors de la polycondensation hydrolytique d'un tétraalcoxysilane (Corriu <i>et al.</i> 2008).....	59
Figure 21 : Synthèse d'une SBA15 par voie sol-gel à partir du P123 (POE <sub>20</sub> -POP <sub>70</sub> -POE <sub>20</sub> ) en milieu acide en trois étapes :1) Transition de micelles sphériques à cylindrique par le précurseur de silice. 2) Agrégation des micelles selon une structure hexagonale. 3) Calcination pour éliminer la matière organique Zhao <i>et al.</i> .....	60
Figure 22 : Représentation générale des polymères Tween, Zhao <i>et al.</i> .....	61
Figure 23 : Schéma de la précipitation des micelles contenant le TBP (●) après l'ajout d'un précurseur de silice (Si) et après 4h de réaction.....	62
Figure 24 : Objectif et études à réaliser sur les deux étapes du procédé .....	63
Figure 25 : Représentation des moments cinétique de spin et magnétique associés à un noyau en rotation .....	67
Figure 26 : Levée de dégénérescence des états quantiques α et β sous l'action d'un champ magnétique .....	68
Figure 27 : Représentation de la précession des moments magnétiques selon l'état quantique .....	69

Figure 28 : Basculement de la magnétisation $\mathbf{M}$ de l'axe z à l'axe y sous l'action d'une impulsion de force $B_1$ .....	70
Figure 29 : Représentation de la variation sinusoïdale de la magnétisation $\mathbf{M}$ selon chaque axe .....	70
Figure 30 : Représentation des moments magnétiques effectifs des lanthanides selon la règle de Hund.....	72
Figure 31 : Spectre UV-visible d'une solution de Nd à 0,1 mol.L <sup>-1</sup> dans l'eau .....	74
Figure 32 : Schéma de principe de la diffusion d'une particule avec $\mathbf{k}$ vecteur incident, $\mathbf{n}$ vecteur diffusé à un angle $\theta$ et $\mathbf{q}$ vecteur d'onde obtenu par la différence $\mathbf{n} - \mathbf{k}$ .....	76
Figure 33 : Représentation des différentes échelles spatiales selon la valeur de q pour une solution contenant des micelles de polymères .....	77
Figure 34 : Schéma de la technique de diffusion des neutrons .....	78
Figure 35: Courbe de diffusion représentant l'intensité I en fonction du vecteur d'onde q pour une solution diluée .....	80
Figure 36 : Distribution de taille log-normale en fonction de $R_{\text{coeur}}$ .....	84
Figure 37 : Schéma du montage d'un microscope électronique en mode wet-STEM.....	87
Figure 38 : Représentation d'une grille de microscopie utilisée en mode wet STEM .....	87
Figure 39 : Illustration de la diffraction d'après la loi de Bragg.....	89
Figure 40 : Représentation d'une structure hexagonale 2D avec la distance $d_{hk}$ et du paramètre de maille a .....	89
Figure 41 : Adsorption de gaz à la surface d'un solide comportant différents types de pores ; Type 1 : pores fermés ne participant pas à l'adsorption ; Type 2,3,4 : Pores ouverts borgnes de formes « bouteilles d'encre », conique ou cylindrique ; Type 5,6 : Pores ouverts interconnectés en forme de fente ou entonnoir.....	90
Figure 42 : Représentation de différents types d'isothermes de physisorption .....	91
Figure 43 : Représentation des différents d'hystérésis d'une isotherme de physisorption .....	92
Figure 44 : Schématisation de l'adsorption et désorption d'une molécule de gaz (●) sur un site libre (☾) .....	92
Figure 45 : Modèle B.E.T. de la physisorption de molécules de gaz (●) en couche i sur une fraction de surface $S_i$ le gaz s'adsorbant d'abord en monocouche ( $S_2$ ) puis en plusieurs couches pour les fractions de surface $S_3, S_4$ etc. (■).....	93
Figure 46: Procédé de séparation des cations par complexation et précipitation in-situ .....	102
Figure 47 : Formule de l'acide bis-(2-éthylhexyl)phosphate (HDEHP).....	103
Figure 48 : Formule du tétraéthoxysilane (TEOS).....	103
Figure 49 : Interactions à étudier entre les différents composants de la solution avant la transition sol-gel.....	105
Figure 50 : Distributions de taille des solutions P123, P123 + TEOS, P123 + Nd et P123 + Nd + TEOS à 20°C.....	106
Figure 51 : Distribution de taille des solutions P123, P123 TEOS, P123 HDEHP et P123 HDEHP TEOS à 20°C.....	108
Figure 52 : Distribution de taille des solutions P123 seul, + Nd et + Nd-HDEHP avant et après sol gel .....	110
Figure 53 : Interactions entre les constituants du système de référence avant (gauche) et après sol-gel (droite).....	111



Figure 54 : Distributions de taille des solutions contenant le P123 seul et le P123 et différents lanthanides.....	113
Figure 55 : Distributions de taille des solutions contenant le P123, le ligand HDEHP et un lanthanide .....	114
Figure 56 : Distribution de taille des solutions P123 + Nd avec les ligands dicétonés avant et après TEOS à 20°C .....	118
Figure 57 : Protocole expérimental du procédé de séparation du Nd avec l'Acac selon Stite <i>et al.</i> ....	119
Figure 58 : Représentation des hydroxydes de Nd en fonction du pH selon H.J. Park <i>et al.</i> ....	120
Figure 59 : Diagramme partiel d'énergie de l'ion Nd <sup>3+</sup> .....	121
Figure 60 : Spectres comparatifs en UV-visible du Nd seul et du Nd + Acac - [Nd] = 10 mmol.L <sup>-1</sup> .....	122
Figure 61 : Spectres comparatifs UV-visible des solutions Nd + Acac + P123 avant et après ajout de TEOS .....	123
Figure 62 : Spectres comparatifs en UV-visible du Nd seul en présence d'Acac ou d'Hepta - [Nd] = 10 mmol.L <sup>-1</sup> .....	124
Figure 63 : Distributions de taille des solutions P123 Nd Acac/Hepta comparées à P123 Nd - [Nd] = 0,14 mmol.L <sup>-1</sup> selon le protocole optimisé.....	125
Figure 64 : Interactions entre les divers constituants du système de référence avec les ligands dicétonates, avant et après précipitation par voie sol-gel.....	126
Figure 65 : Distribution de taille des solutions P123 + Nd avec chaque ligand organophosphoré à 20°C .....	130
Figure 66 : Efficacité de la séparation du Nd après sol-gel selon différents ligands organophosphorés .....	134
Figure 67 : Distribution de taille des micelles de différents tensioactifs à 10 g.L <sup>-1</sup> étudiés (D <sub>h</sub> en nm) .....	136
Figure 68 : Distribution de taille des objets diffusants pour des solutions différents tensioactifs à 10 g.L <sup>-1</sup> en présence du complexe Nd-HDEHP (D <sub>h</sub> en nm) .....	137
Figure 69 : Etude ICP-AES sur la quantité de C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> nécessaire pour stabiliser les complexes Nd-HDEHP .....	138
Figure 70 : Distributions de taille des solutions Triton à 50 g.L <sup>-1</sup> en présence de complexes et après sol-gel.....	140
Figure 71 : Déplacements chimiques de différents phosphores moléculaires d'après Cade-Menun .	148
Figure 72 : Spectres RMN <sup>31</sup> P des solutions contenant le P123 et le ligand HDEHP en présence ou non de La.....	150
Figure 73 : Spectres RMN <sup>31</sup> P des solutions contenant le P123, le ligand OPA ou HPA en présence ou non de La .....	151
Figure 74 : Spectres RMN <sup>31</sup> P des solutions contenant le P123 et le ligand BPA ou EPA en présence ou non de La .....	152
Figure 75 : Représentation des différents rayons déterminés par un modèle d'ajustement.....	155
Figure 76 : Courbe de diffusion I(q) de la solution contenant le P123 à 10 g.L <sup>-1</sup> .....	156
Figure 77 : Courbe de diffusion ln(I(q)) en fonction de q <sup>2</sup> de la solution contenant le P123.....	156
Figure 78 : Courbe de diffusion de la solution contenant le P123 à 10 g.L <sup>-1</sup> ( o ) ajustée par le modèle ( — ).....	157
Figure 79 : Courbes de diffusion I(q) des solutions P123 et P123 HDEHP .....	158
Figure 80 : Courbes de diffusion I(q) de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP comparée celle de la solution contenant uniquement du P123 .....	159

Figure 81 : Courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes (o) ajustée par le modèle (—)	160
Figure 82 : Imagerie wet-STEM de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP	161
Figure 83 : Courbes de diffusion $I(q)$ de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP concentrés comparée à celle de la solution contenant le P123 seul et la solution contenant le système de référence	162
Figure 84: Courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP concentrés (o) ajustée par le modèle (—)	162
Figure 85 : Représentation du volume d'un complexe (●) par rapport à celui d'une micelle des tensioactifs $C_{12}E_{10}$ , Triton X-100 et P123	166
Figure 86 : Modélisation des interactions entre les tensioactifs P123, le ligand HDEHP et le néodyme	167
Figure 87 : Courbes SAXS de la poudre P123@silice avant et après calcination	175
Figure 88 : Isothermes d'adsorption et de désorption pour la poudre P123@silice calcinée	176
Figure 89 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123@silice calcinée selon la méthode BJH	177
Figure 90 : Courbes SAXS des poudres P123@silice et P123-Nd@silice calcinées	179
Figure 91 : Isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd@silice et P123@silice calcinées	180
Figure 92 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-Nd@silice calcinée	181
Figure 93 : Courbes SAXS des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice calcinées	183
Figure 94 : Isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice calcinées	184
Figure 95 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-HDEHP@silice	185
Figure 96 : Courbes SAXS des poudres P123@silice et P123-Nd-HDEHP@silice calcinées	186
Figure 97: Isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd-HDEHP@silice et P123@silice calcinées	187
Figure 98 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-Nd-HDEHP@silice calcinée selon la méthode BJH	188
Figure 99 : Courbes SAXS des poudres P123@silice, P123-La-HDEHP@silice, P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Sm-HDEHP@silice et P123-Eu-HDEHP@silice calcinées	190
Figure 100 : Courbes SAXS des poudres P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées comparées aux poudres P123@silice et P123-Nd-HDEHP@silice calcinées	191
Figure 101 : Isothermes d'adsorption/désorption des poudres de P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées	192
Figure 102 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées selon la méthode BJH	193
Figure 103 : Ensemble des résultats concernant $a$ , $r_{BJH}$ et $e_{mur}$ des poudres calcinées étudiées	195
Figure 104 : Ensemble des résultats concernant les différentes surfaces des poudres calcinées étudiées	196
Figure 105 : Représentation de l'ensemble du procédé de décontamination d'un effluent modèle	204
Figure 106 : Clichés de la solution contenant le P123 et le TBP avant et après l'ajout de TEOS et 4 jours de vieillissement	210

Figure 107 : Représentation du taux de diffusion en fonction du temps pour les solutions contenant le P123, le TBP et le TEOS à différents ratio $R_x$ (T=0 correspond à l'ajout du TEOS) .....	211
Figure 108 : Courbes de diffusion par SANS de la solution P123 TBP et TEOS à un ratio $R_{100}$ (t=0 ajout de TEOS) .....	212
Figure 109 : Courbe de diffusion de la poudre issue d'une solution contenant le P123, le TBP et le TEOS à un ratio de $R_{100}$ .....	213
Figure 110 : Proposition de mécanismes mis en jeu lors de la précipitation des micelles de P123 contenant le TBP par entraînement du réseau de silice .....	214
Figure 111 : Représentation de la rétention du néodyme ( $C/C_0$ ) en fonction du pourcentage en P123 .....	217
Figure 112 : Représentation de la rétention du néodyme en fonction du pourcentage en P123 et pour différentes concentrations en néodyme.....	217
Figure 113 : Représentation de la quantité de néodyme retenu en fonction de celle en néodyme introduit .....	218
Figure 114 : Représentation de la rétention du néodyme en fonction du pH .....	219
Figure 115 : Représentation de la rétention de divers cations par une solution contenant le P123 à 3% .....	220
Figure 116 : (a) Polyéthylène glycol (PEG) (b) Triton X 100 (c) $C_{12}E_{10}$ (d) IGEPAL CO 630 .....	221
Figure 117 : Représentation de la rétention du néodyme pour différents polymères et tensioactifs	221
Figure 118 : Clichés MEB (a) d'un filtre neuf (b) d'un filtre après filtration d'une solution P123 + néodyme (c) Résultat de l'EDX sur le filtre usagé.....	222
Figure 119 : Analyses par EDX de la poudre calcinée .....	223
Figure 120 : Diffractogramme de la poudre issue de la calcination du filtre .....	223
Figure 121 : Représentation de l'évolution simultanée de la concentration en néodyme et en phosphore .....	224
Figure 122 : Représentation du $\log ([M^{3+}]/[M^{3+}]_0)$ pour différentes terres rares (Byrne et Kim).....	225
Figure 123 : Représentation de l'influence de la concentration en phosphore sur la rétention de néodyme .....	227
Figure 124 : Représentation de l'influence du pH sur la rétention du néodyme seul en solution d'acide phosphorique .....	228
Figure 125 : Représentation de la rétention de divers cations par des phosphates .....	229
Figure 126 : graphique représentant l'influence de la concentration en PEG sur la rétention du néodyme .....	230
Figure 127 : Courbes de diffusion d'une solution contenant les quatre lanthanides comparée à une solution contenant uniquement le P123 .....	231
Figure 128 : Courbes de diffusion d'une solution contenant le P123, HDEHP et un mélange de lanthanides et d'une solution contenant le P123 seul.....	232
Figure 129 : Courbes de diffusion des solutions contenant le P123, un ligand (HDEHP ou OPA ou HPA) et un mélange de lanthanides comparé à une solution de P123 seul.....	233
Figure 130 : Courbes de diffusion des solutions contenant le P123, le Nd et un ligand (HDEHP ou OPA ou HPA ou BPA ou EPA) comparées à celle d'une solution contenant le P123 seul, après l'ajout de TEOS.....	236
Figure 131 : Courbes de diffusion des solutions contenant le $C_{12}E_{10}$ , le Nd et HDEHP avec des concentrations en $C_{12}E_{10}$ allant de 10 à 100 $g.L^{-1}$ .....	237

Figure 132 : Résultats des analyses ICP-AES des solutions contenant le Triton X-10, le Nd et HDEHP avec différentes concentrations en Triton X-100 allant de 10 à 100 g.L <sup>-1</sup> .....	238
Figure 133 : Clichés wet-STEM du système de référence .....	239
Figure 134 : Courbes de diffusion par SAXS des solutions contenant le système de référence concentré 10 fois (a) et 30 fois (b).....	240
Figure 135 : Proposition de modélisation des objets contenus dans les solutions (a) et (b).....	241
Figure 136 : Clichés par l'imagerie wet-STEM du système de référence concentré 30 fois .....	241
Figure 137 : Modélisation du comportement des objets dans le système de référence par SANS ....	242
Figure 138 : Clichés wet-STEM du système de référence dilué 30 fois .....	243
Figure 139 : Micrographe du gel formé au contact à volume égal d'une phase aqueuse de Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> à 0,3 mol.L <sup>-1</sup> et d'une phase organique d'HDEHP à 1 mol.L <sup>-1</sup> dans le décane (Yurtov <i>et al.</i> ).....	244
Figure 140 : Récapitulatif de l'effet de concentration observé par l'imagerie wet-STEM et corroboré par SANS et SAXS .....	245

## Liste des tableaux

Tableau 1: Structure électronique et états d'oxydation des lanthanides .....	45
Tableau 2 : Valeurs des masses molaires, des rayons atomiques et ioniques pour les lanthanides +III de coordination VI .....	46
Tableau 3: Enthalpies d'hydratation et constantes d'hydrolyse des lanthanides +III .....	48
Tableau 4: Exemples de valeurs de K pour des solvants de polarité différente (Index de polarité selon Paul Sadek et valeurs de K à 20°C selon Reichardt).....	51
Tableau 5 : Exemples des valeurs de pKa de certains composés phosphorés .....	55
Tableau 6 : Longueurs d'onde caractéristiques des éléments P, La, Nd, Sm et Eu pour les analyses par ICP-AES .....	73
Tableau 7 : Valeurs de densité de longueur de diffusion neutronique pour quelques composés utilisés dans le cadre de la thèse.....	80
Tableau 8 : Forme des objets en solution selon la valeur de $\alpha$ en SANS .....	81
Tableau 9 : Composition des effluents industriels (NT Areva) et des effluents modèles .....	101
Tableau 10 : Composition du système de référence pour le traitement de l'effluent modèle.....	103
Tableau 11 : Analyses ICP-AES des solutions Nd et Nd+P123 avant et après sol-gel .....	105
Tableau 12 : Analyses ICP-AES des solutions P123 et P123 + HDEHP avant et après sol-gel.....	107
Tableau 13 : Analyses ICP-AES des solutions Nd et Nd + HDEHP .....	109
Tableau 14 : Analyses ICP-AES des solutions P123 + Nd avec ou sans ligand et suivies d'une réaction sol-gel.....	109
Tableau 15 : Caractéristiques des lanthanides utilisés (cf. chapitre bibliographique) .....	112
Tableau 16 : Analyses ICP-AES des solutions contenant le P123 et un Ln avant et après l'ajout du ligand HDEHP.....	114
Tableau 17 : Analyses ICP-AES des solutions contenant le P123 et le complexe lanthanidique (La-HDEHP, Nd-HDEHP, Sm-HDEHP et Eu-HDEHP) avant et après la transition sol-gel .....	115
Tableau 18 : Différents ligands dicétonates utilisés pour le procédé de séparation .....	117
Tableau 19 : Analyses ICP-AES des solutions Nd, P123 + Nd, P123 + Nd + (Acac ou Hepta) avant et après TEOS.....	118
Tableau 20 : Analyses ICP-AES des solutions P123 + Nd en présence ou non d'Acac/Hepta, avant et après TEOS.....	125
Tableau 21 : Différents ligands organophosphorés utilisé pour le procédé de séparation .....	128
Tableau 22 : Valeurs des concentrations des ligands organophosphorés utilisés .....	128
Tableau 23 : Analyses par ICP-AES des solutions de Nd <sup>3+</sup> avec et sans ligands phosphonates.....	129
Tableau 24 : Analyses ICP-AES des solutions contenant les complexes de Nd-Ligand en présence de P123 .....	131
Tableau 25 : Analyses ICP-AES des solutions P123+Nd+ligand avant et après ajout du TEOS.....	131
Tableau 26 : Analyses ICP-AES des solutions P123 + Nd après l'ajout des ligands puis du TEOS.....	132
Tableau 27 : Calculs des quantités de Nd et de P séparés de la solution après sol-gel, et du rapport $R_{P/Nd}$ .....	133
Tableau 28 : Présentation des différents tensioactifs étudiés .....	135
Tableau 29 : Analyses ICP-AES des différentes solutions tensioactives à 10 g.L <sup>-1</sup> avant et après ajout d'HDEHP .....	137
Tableau 30 : Analyses ICP-AES des solutions Nd 0,07 mmol.L <sup>-1</sup> + HDEHP avec les tensioactifs C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> et Triton X-100 à 50 g.L <sup>-1</sup> avant et après la réaction sol-gel.....	140
Tableau 31 : Efficacité de la séparation du Nd de la solution avec différents tensioactifs.....	141

Tableau 32: Electronégativité des éléments O, C, H, P, La, Nd, Sm et Eu selon Pauling.....	148
Tableau 33 : Récapitulatif des observations résultantes des analyses RMN du <sup>31</sup> P des solutions contenant le P123, le ligand organophosphoré en présence ou non de La.....	153
Tableau 34 : Récapitulatif des paramètres pouvant être déterminés par le modèle à cœur ellipsoïdal .....	154
Tableau 35 : Paramètres d'ajustement du modèle pour la solution contenant le P123 à 10 g.L <sup>-1</sup> .....	157
Tableau 36 : Paramètres d'ajustement du modèle pour la solution contenant le P123 à 10 g.L <sup>-1</sup> et la solution contenant le système de référence.....	160
Tableau 37 : Paramètres d'ajustement pour la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP comparée à la solution contenant le P123 seul et une solution contenant le système de référence .....	163
Tableau 38 : Calculs de V <sub>mic</sub> (nm <sup>3</sup> ) et du R <sub>comp/mic</sub> pour les tensioactifs P123, C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> et Triton X-100 à 10 g.L <sup>-1</sup> .....	165
Tableau 39 : Récapitulatif des résultats pour les poudres P123@silice avant et après calcination....	177
Tableau 40 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123-Nd@silice et P123@silice calcinées .....	181
Tableau 41 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice calcinées .....	185
Tableau 42 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres issus du système de référence .....	188
Tableau 43 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123@silice, P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées.....	193
Tableau 44 : Résultats des analyses quantitatives par RMN du phosphore sur la solution contenant le P123 et le TBP en milieu acide avant et après l'ajout de TEOS et un vieillissement de 4 heures .....	209
Tableau 45 : Résultats ICP pour l'expérience de filtration du néodyme seul avec différents filtres...	216
Tableau 46 : Analyses par ICP-AES de la concentration en Ln en solution micellaire avant et après l'ajout d'HDEHP.....	232
Tableau 47 : Résultats des analyses ICP-AES des solutions P123 + Ln et différents ligands .....	233
Tableau 48 : Résultats des analyses par ICP-AES de solutions P123 + Ln + ligands avant et après l'ajout de TEOS .....	234
Tableau 49 : Paramètres d'ajustement des différentes solutions du logiciel SASfit .....	246



# Introduction





## Introduction générale

L'eau est un élément essentiel à l'éclosion de la vie et au développement de l'Humanité. Elle est dotée de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles telles que sa présence sur Terre sous ses trois états (glace, liquide, vapeur), sa grande inertie thermique et surtout la propriété importante d'être un très bon solvant quasi universel. Toutes ces propriétés justifient ainsi de l'implication de l'eau dans toutes les activités humaines et notamment les activités industrielles.

En effet, l'Industrie dans son ensemble utilise abondamment l'eau dans une multitude de procédés industriels où l'eau entre en contact avec diverses matières minérales et organiques en tant que solvant susceptible de les dissoudre ou de les solubiliser. Ainsi, son utilisation permanente dans de nombreuses industries entraîne par voie de conséquence sa pollution. Les eaux résiduaires provenant de l'Industrie sont appelées de façon générale des effluents.

Par conséquent, selon les procédés industriels mis en œuvre et utilisant l'eau comme solvant, des effluents de compositions différentes et complexes sont produits et peuvent constituer alors des rejets polluants pour l'environnement. Afin de préserver la ressource naturelle et fragile que représente l'eau, il est nécessaire de procéder aux traitements de ces rejets polluants que représentent les effluents industriels.

Un large éventail de procédés de traitement est disponible pour les industriels selon les différents types de pollutions rencontrées dans les effluents. Une énumération exhaustive de ces procédés montrerait toute la complexité que représente le traitement d'un effluent composé d'un grand nombre de pollutions différentes. Il convient alors de se concentrer sur le domaine particulier dans lequel s'inscrit ce travail de thèse qui est le domaine du Nucléaire.

Les industries nucléaires utilisent divers procédés de séparations et de lavages tout au long du cycle du combustible nucléaire qui mettent en contact l'eau avec des solvants organiques et des composés minéraux possédant une certaine radioactivité. Ainsi, le traitement des effluents que ces industries produisent est indispensable pour limiter les rejets polluants dangereux pour l'environnement.

En France et plus précisément à La Hague, l'entreprise Areva procède au retraitement et au recyclage des combustibles usés provenant de divers réacteurs de centrales nucléaires françaises. Le site d'Areva La Hague est constitué de diverses installations de traitement spécifiques et plus particulièrement des usines et ateliers de décontamination qui traitent des effluents provenant du lavage de pièces métalliques et de canalisations ayant été en contact avec les matières organiques et radioactives. Ces effluents peuvent ainsi contenir des solvants organiques utilisés dans le milieu nucléaire et des éléments possédant une radioactivité résiduelle. Les procédés de traitement actuellement utilisés permettent de décontaminer ces effluents mais peuvent présenter des limites quant au type de pollutions rencontrés et à la gestion des déchets finaux en vue de leur conditionnement. Ainsi ces procédés doivent être améliorés en permanence en termes de coût, d'efficacité et de compatibilité avec les matrices de conditionnement des déchets, mais également ces procédés doivent s'adapter aux nouvelles restrictions et normes environnementales.

Ce travail de thèse se propose par conséquent d'améliorer le procédé actuel de traitement de ces effluents par le développement d'un procédé alternatif plus efficace, moins coûteux et permettant de décontaminer l'effluent de ces pollutions organiques et minérales de façon plus sûre. De plus, ce procédé alternatif permettrait de produire un déchet final de nature solide qui soit compatible avec les matrices classiques de conditionnement de l'industrie nucléaire. Le développement de ce procédé alternatif s'est basé sur la composition de l'effluent industriel qui de par sa nature a permis d'élaborer une méthode de dépollution innovante dont la démarche scientifique est décrite dans les paragraphes qui suivent. La thèse est donc présentée en cinq chapitres avec en annexes quelques études complémentaires.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente une vue d'ensemble du cycle du combustible ainsi que les propriétés des différents composés présents dans un effluent. Cela permettra de justifier les choix effectués pour la mise œuvre de la méthode innovante et d'établir une démarche scientifique nécessaire à son optimisation et de proposer les différentes études à réaliser pour y parvenir.

Le deuxième chapitre définit les différentes techniques d'analyses expérimentales disponibles et utilisées dans le cadre de cette thèse afin de réaliser les différentes études présentées dans le premier chapitre.

Les travaux expérimentaux effectués au cours de cette thèse s'organisent en trois parties.

Le troisième chapitre propose un modèle d'effluent à décontaminer et présente la faisabilité du procédé de traitement à partir d'un système de référence. Par la suite, des études paramétriques sur ce procédé sont réalisées afin d'élargir le champ d'action du procédé.

Le quatrième chapitre approfondit les différentes hypothèses émises dans le précédent chapitre et permet de proposer des modèles comportementaux à partir du système de référence.

Le cinquième chapitre étudie les différentes propriétés que possède le déchet final du procédé alternatif de traitement qui est de nature solide. L'étude des propriétés structurales, surfaciques et porales de ce solide permet de comprendre les différentes interactions en jeu et mises en évidence dans les chapitres précédents.

Enfin, la conclusion de cette thèse permet de porter un regard global sur les résultats obtenus en présentant les différentes conclusions de chaque étude réalisée sur le procédé alternatif de traitement des effluents ainsi que des perspectives quant aux études futures à mener.

Cette thèse, financée entièrement par le CEA Marcoule, a été le fruit d'une étroite collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Fluides complexes et d'Irradiation (LCFI, CEA Marcoule) et le Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage (LNER, ICSM) dans lesquels les travaux ont été principalement effectués.

Deux autres laboratoires ont contribué à ces travaux : le Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA Saclay) et le Laboratoire de Microscopie Electronique et Environnementale (LM2E, ICSM) où ont été effectués respectivement les travaux sur la diffusion des neutrons aux petits angles et sur la microscopie électronique à transmission en milieu humide.



# Chapitre I

## Présentation de la thèse et étude bibliographique



# Chapitre 1 : Présentation de la thèse et étude bibliographique

## I. Contexte général

### I.1. L'eau : du solvant pur à l'effluent industriel

L'eau occupe une place essentielle dans l'histoire du développement industriel. L'implantation des manufactures et usines s'est toujours effectuée à proximité d'un fleuve ou plan d'eau pour plusieurs raisons, comme :

- le transport des matières premières ou des produits manufacturés par voie d'eau
- la source de solvant ou de réactif dans les procédés industriels
- l'exutoire pour les effluents

L'eau est ainsi nécessaire car elle offre un panel de propriétés physiques et chimiques très complet qui est exploité par les industries de l'agro-alimentaire, de l'énergie, du bois et papier ou encore l'hydrométallurgie. Toute activité industrielle utilisant de l'eau engendre nécessairement des effluents polluants qui doivent alors être traités ou recyclés avant leur rejet dans l'environnement. Ainsi les normes concernant les eaux résiduaires industrielles deviennent de plus en plus drastiques et les industriels doivent alors s'adapter et proposer de nouveaux procédés physico-chimiques pour le traitement des rejets. Il convient alors de connaître les différents polluants et leurs effets sur l'environnement pour développer des procédés de traitement efficaces.

### I.2. Les différentes pollutions et leurs effets sur l'environnement

Le ministère du développement durable et de l'environnement dresse une liste non exhaustive des différents types de pollutions des eaux habituellement rencontrés dans les effluents industriels, associés à leurs risques toxicologiques sur l'Homme et l'environnement.

- **Les matières organiques** : la pollution organique comme les insecticides ou les pesticides est très dangereuse pour les milieux aquatiques. Selon leurs formes et leurs natures chimiques, ces substances présentent des effets toxiques, mutagènes et cancérigènes.
- **Les matières en suspension (MES)** : les matières en suspension augmentent la turbidité (opacité) d'une eau impactant sur la photosynthèse, la respiration des poissons et colmatant les milieux aquatiques. Les particules peuvent également transporter différentes formes de pollutions qu'elles soient minérales ou organiques.
- **Les matières azotées et phosphorées** : l'azote et le phosphore causent une eutrophisation des milieux aquatiques par excès de matières nutritives pour les végétaux et conduisent à l'asphyxie des milieux. L'ammoniaque et les nitrites sont toxiques pour la faune aquatique. Les nitrates peuvent engendrer chez les nourrissons un empoisonnement du sang par blocage de l'hémoglobine interdisant le transport de l'oxygène.
- **Les métaux et les radioéléments** : certains métaux sont indispensables à la faune et la flore où ils sont communément appelés oligo-éléments. Mais, à des concentrations élevées, ils

peuvent se révéler très nocifs. De plus les métaux sont non biodégradables et ont donc tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Leurs effets toxicologiques varient suivant le métal et sa forme chimique mais de façon générale, des troubles d'ordre respiratoire, digestif, nerveux ou cutané sont observés.

### I.3. La pollution à traiter dans le domaine du nucléaire

Comme toute activité industrielle, l'industrie nucléaire génère des effluents qu'il convient de traiter. Ces effluents existent dans l'ensemble des étapes du cycle du combustible nucléaire. Le cycle du combustible actuel peut être résumé en trois étapes : la fabrication du combustible, son utilisation en réacteur, puis la gestion du combustible usé. La Figure 1 ci-après fournie par l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) représente l'ensemble du cycle :

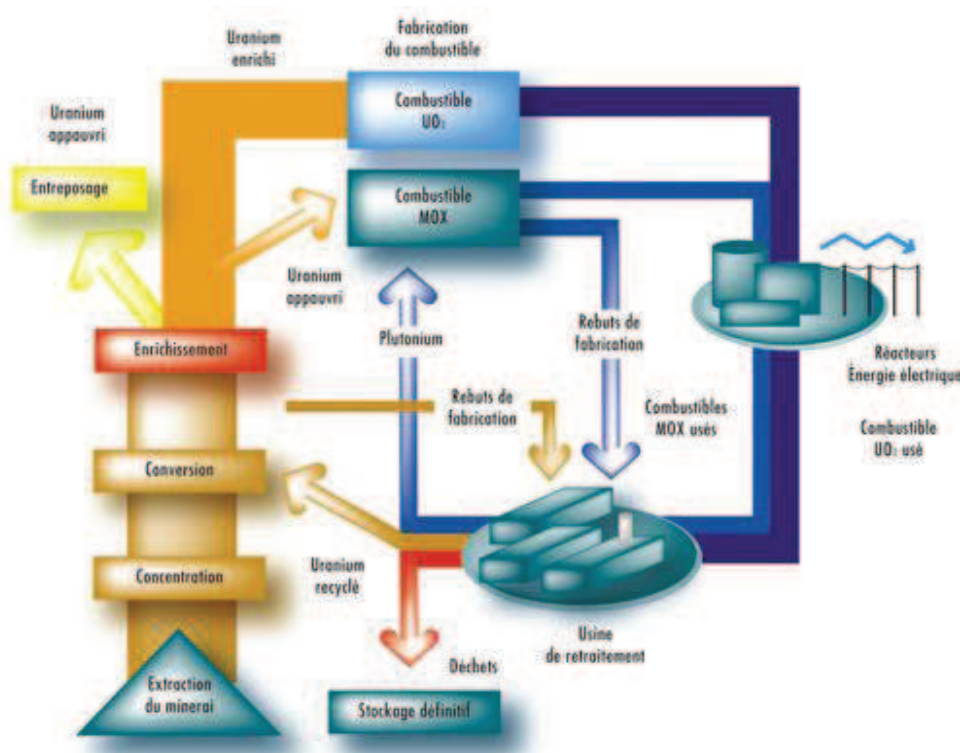


Figure 1: Cycle du combustible (Site de l'IRSN)

Il débute par une étape d'extraction du minerai d'uranium qui est concentré, enrichi pour ensuite être converti en combustible nucléaire. Ces opérations constituent l'amont du cycle. Après utilisation pendant 3 à 5 ans dans un réacteur nucléaire, le combustible usé est dissous dans l'acide nitrique, puis l'uranium (U) et le plutonium (Pu) sont séparés des autres produits de fissions et actinides par un procédé d'extraction liquide-liquide à l'aide d'un solvant organique aux propriétés extractives et sélectives, généralement le phosphate de tri-n-butyle (TBP). Le TBP est utilisé depuis le procédé PUREX mis au point en 1945 aux Etats-Unis et a été installé industriellement en France en 1985 dans l'usine de La Hague. Ce procédé et le TBP sont représentés sur la Figure 2.



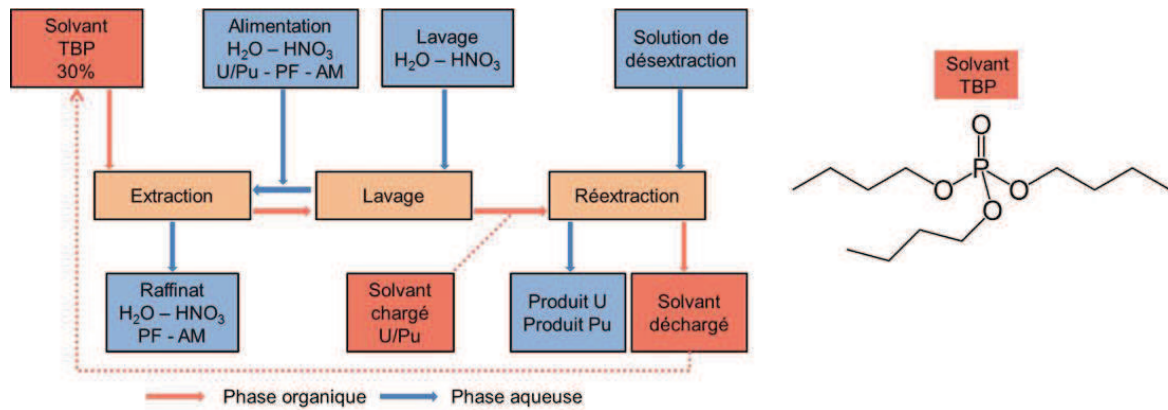


Figure 2 : Représentation du procédé PUREX

Après cette séparation, les produits de fissions (déchets) sont confinés dans une matrice vitreuse en vue de leur stockage. L'U et le Pu sont retraités et réutilisés dans un nouveau combustible nucléaire appelé le MOX. Le retraitement du combustible permet une diminution du volume des déchets et une meilleure utilisation des ressources. Ces opérations constituent l'aval du cycle.

Ainsi, tout au long du cycle du combustible, des solvants organiques sont utilisés et peuvent alors contaminer les canalisations et les appareils métalliques des différents ateliers puisque ils possèdent une forte affinité pour ces surfaces. De plus ces solvants organiques appelés souvent « graisses » peuvent contenir en faible teneur certains composés possédant une radioactivité résiduelle permanente et former alors en surface des pièces métalliques une fine couche organique polluée par des radionucléides.

L'utilisation du TBP contenant des radionucléides constitue alors la principale cause de contamination organique et inorganique des canalisations ou des appareils utilisés pour le traitement du combustible usé. C'est cette pollution qui sera traitée au cours de cette thèse.

Le procédé adapté pour le traitement de cette pollution doit permettre d'une part d'extraire les graisses adsorbées en surface des pièces métalliques, mais également de traiter les radionucléides libérés lors de la dissolution de ces graisses. Par la suite, ce procédé doit permettre la concentration de cette pollution avant son confinement dans une matrice adéquate.

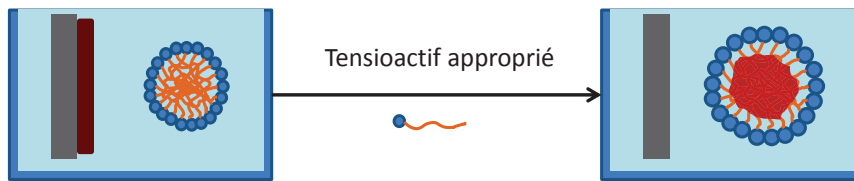
## II. Objectifs de la thèse

Les pièces métalliques contaminées en surface par une couche organique constituée principalement de TBP sont traitées actuellement à La Hague et au CEA par un procédé en deux étapes :

- Le lavage des pièces métalliques par des solutions tensioactives
- La concentration des solutions de lavage contaminées et leur confinement

Ce procédé peut être résumé sur la Figure 3 suivante :

Etape 1 : Lavage des pièces métalliques par solubilisation micellaire



Etape 2 : Evaporation de l'effluent contenant les micelles et la pollution

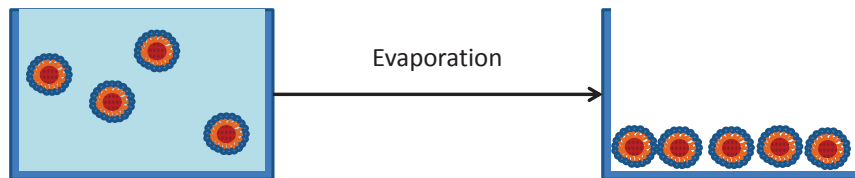


Figure 3 : Résumé des étapes de traitement des pièces métalliques et de l'effluent résultant

Le premier objectif de cette thèse est tout d'abord de trouver une alternative à la deuxième étape d'évaporation très énergivore par un procédé innovant compatible avec le milieu du nucléaire. En effet, l'étape d'évaporation est particulièrement délicate : d'une part certains déchets résultants sont volatils et la gestion des gaz doit être alors optimale, d'autre part la précipitation possible du tensioactif thermosensible peut entraîner des risques de criticité si certains actinides concentrés dans les micelles se concentrent localement.

Le nouveau procédé pour cette étape de concentration des micelles doit être moins coûteux à mettre en œuvre et doit permettre une gestion facilitée des déchets ultimes. L'idéal serait de concentrer la pollution à température ambiante et de pouvoir facilement la séparer de l'effluent.

Par ailleurs, le procédé actuel prend uniquement en considération la pollution organique. Les pièces métalliques contaminées contiennent des graisses mais aussi des radionucléides. Il a été montré dans des études antérieures à la thèse que ces radionucléides sont libérés en solution lors de la première étape de solubilisation des graisses dans les micelles de tensioactifs comme schématisé sur la Figure 4 suivante :

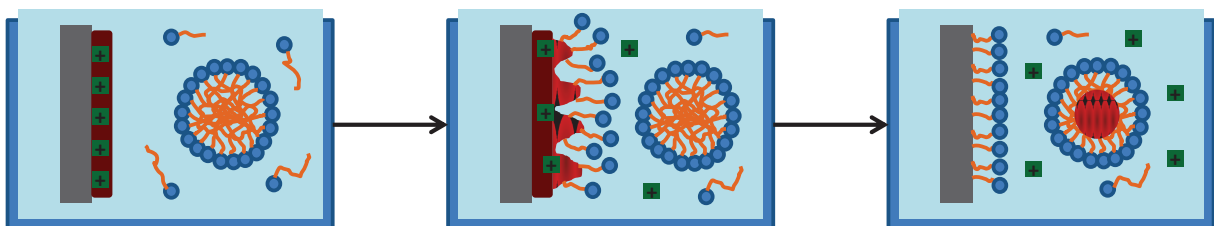


Figure 4 : Possible mécanisme de solubilisation micellaire des graisses en présence de radionucléides (■)

Le second objectif de la thèse est donc de développer un procédé de traitement capable de décontaminer l'effluent en radionucléides en utilisant le même principe que pour la décontamination des graisses seules.

Le procédé innovant de concentration des micelles contenant les graisses et idéalement les radionucléides est résumé sur la Figure 5 ci-dessous :

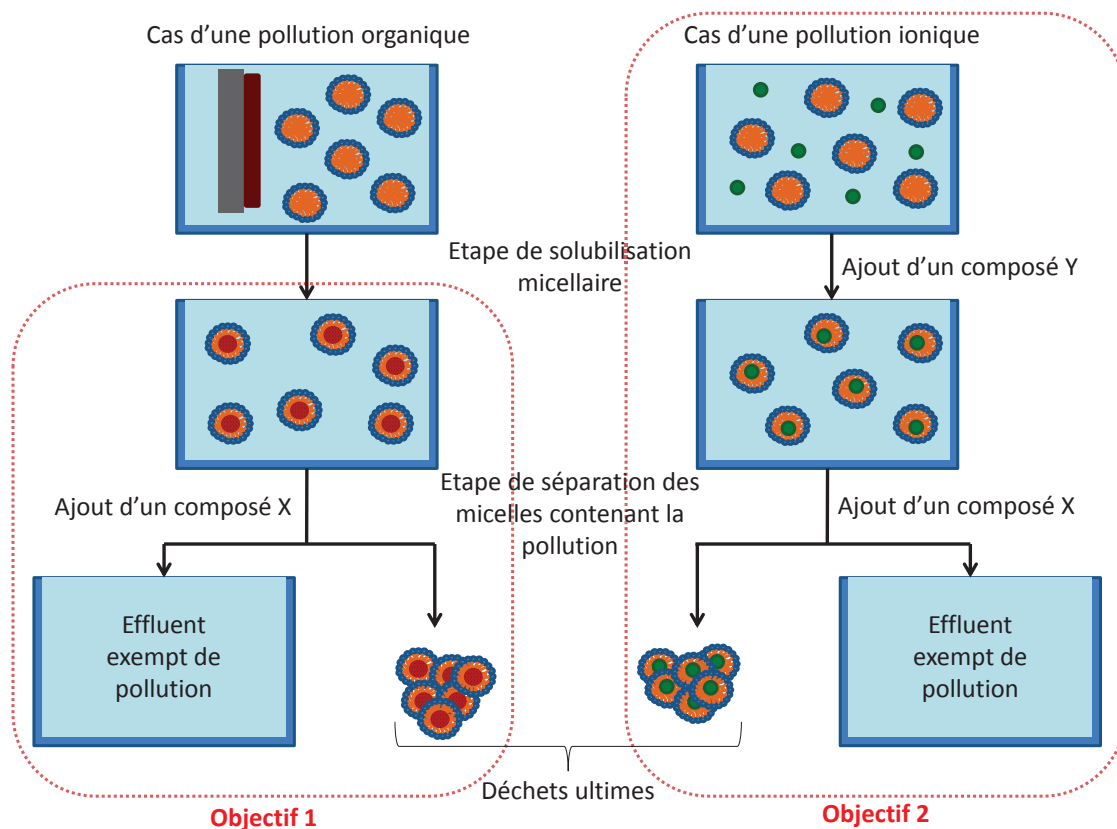


Figure 5 : Représentation des objectifs du procédé pour le traitement d'une pollution organique (●) et d'une pollution ionique (●) par des micelles de tensioactifs (●) et des composés X et Y

Les parties suivantes présenteront les différents étapes de ce procédé à partir d'une part des études antérieures pour la partie décontamination de déchet organique et d'autre part des objectifs de cette thèse pour appliquer ce procédé également aux pollutions inorganiques.

### III. Etape de solubilisation micellaire

#### III.1. Définition de la solubilisation micellaire

##### III.1.1. Qu'est-ce qu'un tensioactif ?

Un tensioactif est un composé qui modifie la tension superficielle du liquide dans lequel il est soluble. Les composés tensioactifs sont des molécules dites amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent au moins deux parties qui sont dans le cas de l'eau : une partie polaire miscible à l'eau dite hydrophile, et une partie apolaire non miscible à l'eau dite lipophile comme représentées sur la Figure 6:



Figure 6 : Représentation d'une molécule amphiphile

Par ailleurs les tensioactifs peuvent contenir également deux ou plusieurs chaînes hydrophobes ou hydrophiles et peuvent être de type macromoléculaire. C'est le cas notamment des copolymères à bloc qui présentent plusieurs parties hydrophiles/hydrophobes.

De plus, selon la charge de la partie polaire, les tensioactifs sont classés en quatre catégories que sont les tensioactifs anioniques (chargés négativement), cationiques (chargés positivement), zwitterioniques (possédant plusieurs charges selon le pH) et non-ioniques (absence de charges).

Les propriétés des tensioactifs sont dues principalement à leur structure amphiphile. C'est pourquoi une molécule tensioactive peut se dissoudre dans l'eau tel un monomère et s'adsorber à une interface, ou bien former avec d'autres molécules tensioactives des agrégats moléculaires, les micelles. Cette nature amphiphile est donc responsable des phénomènes d'activité de surface et de micellisation.

### III.1.2. Micellisation d'une solution tensioactive

Dans des solutions aqueuses très diluées, les molécules tensioactives existent sous forme de monomères complètement dissociés, adsorbés à l'interface air/eau. Les groupements hydrophiles et lipophiles sont situés dans la phase qu'ils affectionnent le plus, l'énergie libre du système est ainsi minimisée (**Rosen et al.**). L'ajout de molécules supplémentaires engendre une augmentation du nombre de monomères en solution et de ce fait une augmentation de l'énergie libre totale du système. Or le système veut tendre vers un état d'énergie minimale, donc à partir d'une concentration seuil appelée concentration micellaire critique CMC, la surface est dite saturée, et les molécules tensioactives s'ordonnent pour former des structures généralement sphériques appelées micelles. Une analyse de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif met en évidence la CMC comme le montre la Figure 7 ci-dessous :

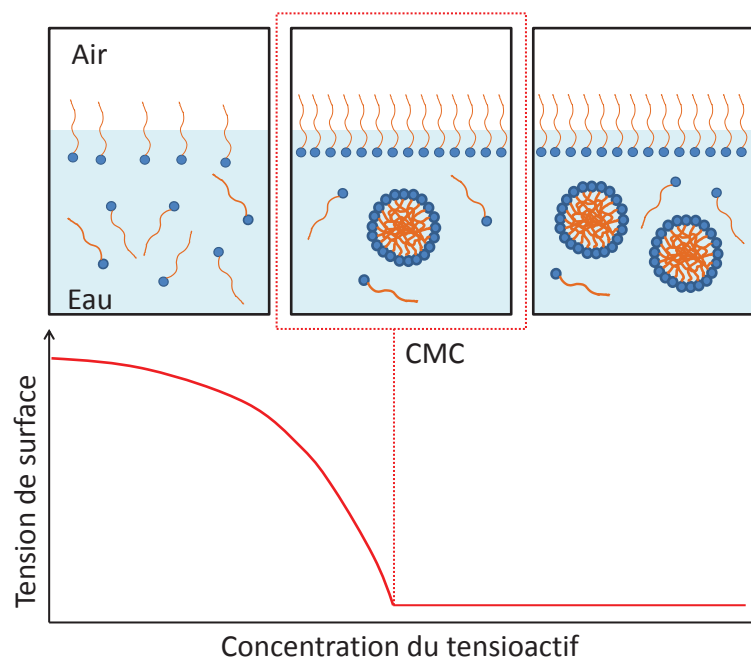


Figure 7: Influence de la concentration du tensioactif sur la tension de surface

Le concept de micelle a été initialement développé par **McBain** en 1920. Et l'existence d'une gamme étroite de concentration connue comme la concentration micellaire critique a été établie dans les années 1930 par **Grindley et Bury**.

La valeur de la CMC de différents tensioactifs solubilisés en phase aqueuse dépend de plusieurs paramètres comme :

- La structure du tensioactif : par exemple l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée hydrophobe diminue la valeur de la CMC (**Klevens 1948**). Elle peut aussi augmenter en présence d'un groupement polaire lié au dernier carbone de la chaîne hydrophobe.
- L'ajout d'un électrolyte : dans une solution aqueuse, la présence d'électrolyte modifie la CMC. Pour les tensioactifs non ioniques de type polyoxyéthylénés, la variation de la CMC est principalement due aux effets de « salting out / salting in » des groupements hydrophobes. Le salting-out fait diminuer la CMC alors que le salting-in la fait augmenter (**Murkherjee et al. 1967, Gordon 1970**).
- L'ajout d'un composé organique : selon la nature et la quantité du composé organique, celui-ci modifie la structure de l'eau de façon similaire à l'électrolyte. Plus ce composé organique est hydrophobe, plus la cinétique d'agrégation des tensioactifs est rapide et plus la CMC diminue.
- La température : plus la température est élevée, plus l'agitation thermique sera importante induisant une CMC plus importante. Cependant, la température élevée peut aussi diminuer la couche d'hydratation autour du tensioactif et donc entraîner une diminution de la CMC dans certains cas. Certains tensioactifs notamment sont dit thermosensibles et ils possèdent des CMC très variables selon la température modifiant ainsi la micellisation. L'effet de ce paramètre dépend donc du type de tensioactif utilisé.

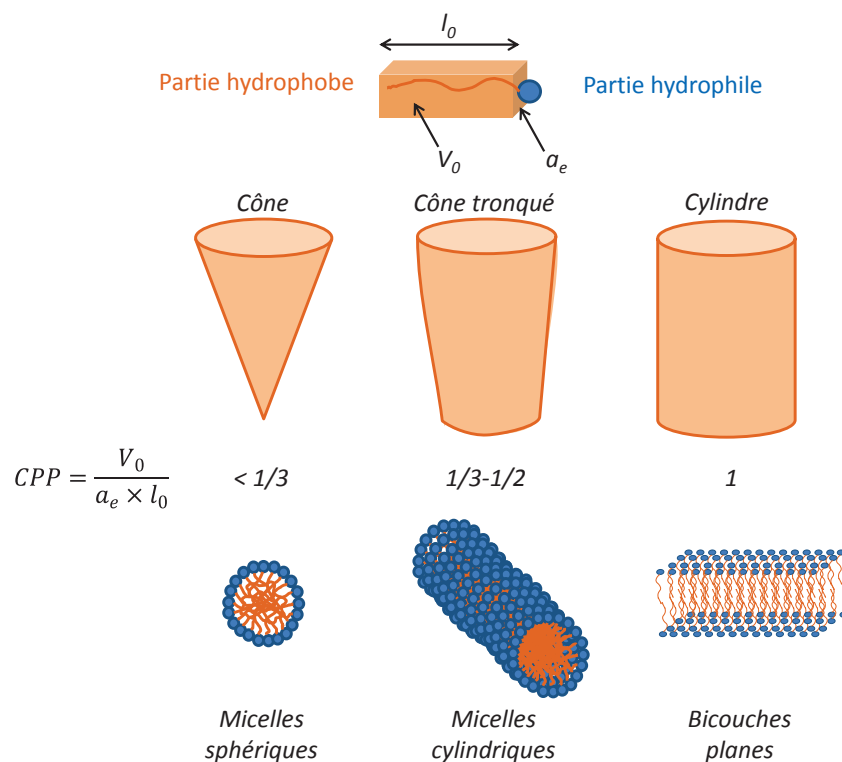
Ces paramètres sont à prendre en compte pour la détermination de la valeur de la CMC en fonction de la nature des tensioactifs dans un milieu aqueux. Cependant la CMC n'informe pas sur le mécanisme de micellisation. Il est donc intéressant également de connaître les différents paramètres qui régissent cette micellisation ainsi que les caractéristiques (forme et taille) des micelles.

En 1976, **Israelachvili et al.** trouve un moyen de prédire la forme et la taille des micelles en introduisant le concept de « packing parameter » (CPP) qui peut être traduit par le concept de paramètre d'empilement. Le CPP prend en compte le volume de la chaîne lipophile ( $V_0$ ), sa longueur ( $l_0$ ), l'aire à l'équilibre de la tête hydrophile à l'interface micelle/eau ( $a_e$ ) et s'exprime selon l'Équation III-1 suivante :

**Équation III-1**

$$CPP = \frac{V_0}{a_e \times l_0}$$

Selon sa valeur, il est possible de prévoir la forme des micelles comme le montre la Figure 8 ci-après.



**Figure 8 : Formes géométriques des micelles selon la valeur du CPP (Zhang et al.)**

Le CPP est un paramètre purement géométrique pour prédire la structure des micelles, or les paramètres physico-chimiques sont aussi à prendre en compte. Par exemple, comme les parties hydrophiles d'un tensioactif se solubilisent facilement dans l'eau et que les parties hydrophobes préfèrent se regrouper pour former une phase apparente à un solvant organique, c'est donc la structure sphérique qui sera préférentiellement obtenue afin de minimiser la surface de contact entre le tensioactif et le solvant. C'est ce qui est appelé le principe de Langmuir (Hartley et al., Tanford et al. et Lindman et al.).

En résumé, au-dessus de la CMC et selon la valeur du CPP, les monomères de tensioactif vont s'organiser en micelles de forme bien définie. Le nombre de monomère par micelle est alors caractérisé par un nombre d'agrégation, noté  $N_{ag}$ .

### III.1.3. Solubilisation micellaire de molécules organiques en phase aqueuse

Les micelles directes, avec la partie polaire à l'extérieur et la partie apolaire à l'intérieur, possèdent certaines propriétés uniques de solubilisation de composés hydrophobes. En effet, la micelle est parfaitement soluble dans l'eau et son cœur s'apparente à un solvant organique capable de solubiliser des espèces hydrophobes. Ainsi en augmentant la concentration en tensioactif au-delà de la CMC, la concentration micellaire croît également et induit une solubilité plus importante des espèces organiques. Cette propriété vaut pour des tensioactifs hydrosolubles en présence d'une seule phase, aqueuse en l'occurrence. En d'autres termes, la solubilisation est la capacité des tensioactifs à « dissoudre » des composés organiques qui sont insolubles ou seulement faiblement solubles dans l'eau.

De nombreux domaines de la chimie utilisent le pouvoir solubilisant des micelles comme la pharmacie, la biochimie et l'agro-alimentaire (**Paternostreet et al.**, **Pal et al.** et **Esmaili et al.**). La quantité de composés organiques solubilisés dans le cœur de la micelle dépend de plusieurs paramètres issus pour la plupart de la nature du tensioactif et de la micellisation (**Attwood et al.** et **Rosen et al.**) :

- La structure et la concentration du tensioactif
- Le nombre d'agrégation et le rayon de courbure de la micelle (**Israelachvili et al.** 1980) qui définit la quantité de composés solubles dans les micelles
- La nature du composé organique à solubiliser ainsi que sa taille
- La température et la force ionique

Par ailleurs, un composé organique peut se solubiliser dans le cœur de micelle mais sa localisation peut varier. Celle-ci est importante car elle reflète le type d'interaction se produisant entre le tensioactif et le composé organique solubilisé.

En général, le composé organique peut se localiser sur différents sites au sein de la micelle (**Attwood et al.**) comme le montre la Figure 9 ci-dessous :

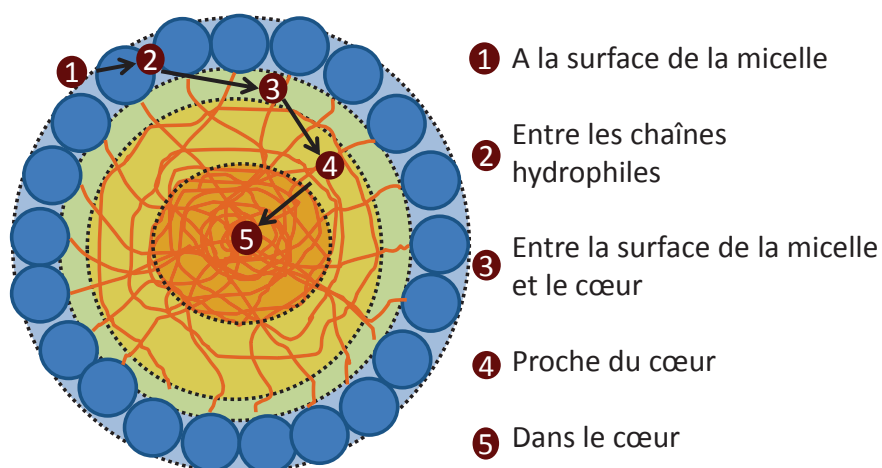


Figure 9 : Sites de localisation possibles lors de la solubilisation d'un composé organique **Elworthy et al.**

Les différentes localisations au sein de la micelle dépendent de l'hydrosolubilité de l'espèce organique et de sa polarité. Plus cette espèce est hydrophobe et apolaire, plus elle se localisera à l'intérieur de la micelle.

### III.1.4. Application de la solubilisation micellaire à la décontamination organique des pièces métalliques

Dans le domaine de la décontamination des pièces polluées par des solvants organiques (graisses), l'industrie du nucléaire utilise les propriétés de solubilisation micellaire d'une solution de tensioactifs. Toutefois ces solutions utilisées pour des applications nucléaires de décontamination sont soumises à certaines conditions étant donné qu'elles sont amenées à devenir des déchets à gérer :

- La concentration en tensioactifs est limitée à 1 % en masse

- L'utilisation de tensioactifs non-ioniques est préconisée pour éviter des contre-ions indésirables pour le conditionnement dans une matrice de verre ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )
- Les solutions tensioactives doivent être préparées en milieu acide pour éviter la précipitation des hydroxydes de radionucléides, et particulièrement de plutonium.

Le CEA a ainsi développé une nouvelle solution acide utilisant une formulation tensioactive. Il existe de nombreux types de tensioactifs non ioniques tels que les alcools éthoxyles, les alkyles de phénol éthoxyles, les esters d'acides gras, les alkylpolyglucosides, les thiols, les polyéthylènes glycol etc. Les tensioactifs polyoxyéthylés présentent une bonne solubilité associée à une bonne capacité dispersante de l'huile dans l'eau. Ils ont été rapidement utilisés car ils possèdent des faibles CMC et génèrent de faibles tensions interfaciales. Ils peuvent être ainsi employés à faible concentration. Par ailleurs, les tensioactifs polymères possèdent une masse molaire élevée et par conséquent forment de grosses micelles (Rayon  $\approx 10$  nm) qui peuvent solubiliser une quantité élevée de molécules organiques. Leur seul inconvénient est d'être thermosensible. À de trop fortes températures, les polymères tensioactifs peuvent se déshydrater et ainsi précipiter, c'est le phénomène du point de trouble (« cloud point ») (*Murkherjee et al. 2011*).

La solution acide tensioactive mise au point par le CEA décroche les dépôts gras adhérents à la surface des pièces et les solubilise dans des micelles, selon le principe de la solubilisation. Des études ont été réalisées afin d'optimiser le décrochage du TBP déposé sur une surface d'un acier inox. Un mécanisme de détachement a été mis en évidence comme le montre la Figure 10 suivante :

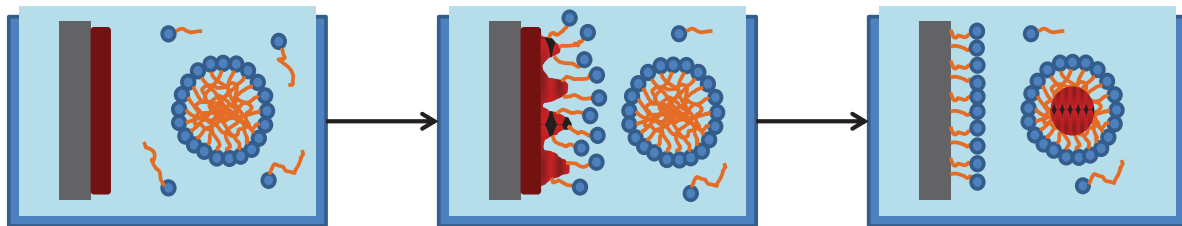


Figure 10: Détachement du TBP (●) collé sur une paroi métallique (||) par des tensioactifs (●)

De nombreuses expérimentations, notamment sur le type de tensioactif à utiliser, ont été nécessaires pour optimiser le décrochage (*Causse et al. (1) et (2)*). La famille de tensioactifs la plus pertinente est celle des copolymères amphiphiles triblocs  $\text{PEO}_n\text{-PPO}_m\text{-PEO}_n$  et notamment le P123 ( $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$ ) qui présente le pouvoir de détachement du TBP le plus élevé. Par ailleurs, il a été montré qu'une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , avec une concentration supérieure à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , contenant ce copolymère tri-bloc non ionique P123 permet d'éliminer la contamination organique présente à la surface des équipements généralement métalliques à décontaminer. Leurs bonnes propriétés détergentes et émulsionnantes ainsi que leur faible toxicité en font d'excellents tensioactifs pour cette application.

### III.2. Application de la solubilisation micellaire à la décontamination

Le premier enjeu de cette thèse est de démontrer la faisabilité d'utilisation d'une solution micellaire pour la décontamination ionique. Comme présenté précédemment, l'objectif est d'appliquer le procédé actuellement utilisé pour la décontamination des couches organiques en surface des pièces métalliques au cas d'une pollution ionique. En effet, il a été montré que certains radionucléides



étaient libérés en solution lors du décrochage de la graisse des surfaces métalliques et cette pollution doit être prise en compte.

L'objectif de la décontamination ionique par solubilisation micellaire est de ramener les ions polluants au voisinage ou à l'intérieur des micelles de tensioactifs. Pour ce faire, un composé à caractère hydrophobe peut être utilisé pour complexer les ions en solution et former un édifice moléculaire susceptible d'être solubilisé par le cœur des micelles.

De nombreuses études ont été réalisées sur la solubilisation de complexes dans des micelles de tensioactif. Cette séparation à base de micelles est une alternative récente et intéressante comparée aux techniques classiques d'extraction liquide-liquide.

En effet, l'extraction liquide-liquide par solvant consiste à solubiliser les espèces à décontaminer dans un solvant non miscible avec l'eau puis à séparer cette phase organique contenant les polluants de la phase aqueuse. Précédemment, il a été montré que les micelles de tensioactif présentent un cœur à caractère hydrophobe qui s'apparente à un solvant organique pouvant jouer le rôle de la phase organique capable de solubiliser ces espèces polluantes.

Par ailleurs de nombreux auteurs ont étudié l'extraction de métaux par ultrafiltration micellaire, notamment **Pramauro et al.** avec le fer +III, **Yurlova et al.** avec le Ni +II et **Juang et al.** avec une diversité de métaux +II. Ces différents auteurs utilisent un complexant pour faire migrer les métaux dans les micelles. Ce complexant présente la particularité d'être soluble ou faiblement soluble dans la phase aqueuse mais de devenir hydrophobe une fois que la complexation avec le métal a lieu. Ainsi lorsque le complexe métal-complexant est formé, celui-ci va préférentiellement migrer vers le cœur des micelles de tensioactifs.

Les travaux de Marc Hébrant sont nombreux sur la formation de complexes métalliques dans des milieux micellaires. Il a notamment étudié la formation de complexes entre le cuivre et des composés à base de pyridines en milieu micellaire et à pH acide (**Hébrant 1992**). Il a par ailleurs étudié l'extraction d'euporium avec des dérivés de pyrazolone et des tensioactifs ioniques et non-ioniques. Il obtient une extraction complète en milieu très acide à pH 2 (**Hébrant 2001**). Par la suite, il a publié une revue complète sur l'extraction des ions métalliques dans des milieux microhétérogènes. Il y est question de tous les aspects de l'extraction des ions par des micelles, vésicules ou des micelles de polymères. Les techniques d'ultrafiltration et d'extraction par point de trouble sont explicitées (**Hébrant 2009**).

Le principe de la filtration repose sur le procédé d'ultrafiltration micellaire connu sous le nom de MEUF en anglais (Micellar-enhanced ultra-filtration). Une fois que le métal est solubilisé dans les micelles, la solution traverse une membrane de type polysulfone ou polyamide. Les micelles volumineuses sont alors arrêtées par la membrane et ainsi séparées de la solution.

Ces différentes techniques mettent en évidence la faisabilité d'une extraction de complexes organométalliques à faible coût et dans des conditions facilitées par l'utilisation de tensioactifs.

Nous avons ainsi choisi d'utiliser le même principe concernant la solubilisation micellaire. En revanche, concernant la séparation des micelles du milieu aqueux, le procédé choisi est la polycondensation sol-gel et non l'ultrafiltration dans notre cas. Cela a pour but de piéger la pollution dans une phase de silice et former un déchet compatible avec les matrices de conditionnement du

nucléaire. La partie suivante expose les propriétés physico-chimiques des ions étudiés en solution et les complexants susceptibles de posséder la propriété d'être hydrosoluble et de devenir hydrophobe une fois complexés à un ion.

### III.2.1. Nature des ions étudiés

Les ions présents dans les effluents à traiter sont majoritairement des actinides qui font partie d'une série d'éléments particulière au sein de la classification périodique de Mendeleiev, tout comme les lanthanides. *Seaborg et al.* et *Gschneindner et al.* montrent des analogies de comportement chimique entre ces deux groupes d'éléments. En effet, si l'on considère plus particulièrement le degré d'oxydation III de ces éléments, il existe une relative similitude entre la chimie des lanthanides et celle des actinides. Ainsi les actinides sont souvent simulés par les lanthanides non radioactifs, et c'est ce choix qui sera fait pour cette étude.

Les lanthanides sont appelés « éléments f » car ils présentent la particularité de remplir préférentiellement leur sous-couche 4f avant les sous-couches 5d. La couche 4f est alors blindée par les couches externes  $5s^25p^6$ . La structure électronique ainsi que les états d'oxydations des lanthanides sont représentés sur le Tableau 1 ci-dessous (*Seaborg et al.*):

Numéro atomique	Lanthanide (Ln)	Structure électronique	Etats d'oxydation
57	Lanthane (La)	[Xe] $5d^16s^2$	III
58	Cérium (Ce)	[Xe] $5d^16s^24f^1$	III-IV
59	Praséodyme (Pr)	[Xe] $5d^06s^24f^3$	III-IV
60	Néodyme (Nd)	[Xe] $5d^06s^24f^4$	II-III-IV
61	Prométhium (Pm)	[Xe] $5d^06s^24f^5$	II-III
62	Samarium (Sm)	[Xe] $5d^06s^24f^6$	II-III
63	Europium (Eu)	[Xe] $5d^06s^24f^7$	II-III
64	Gadolinium (Gd)	[Xe] $5d^06s^24f^8$	III
65	Terbium (Tb)	[Xe] $5d^06s^24f^9$	III-IV
66	Dysprosium (Dy)	[Xe] $5d^06s^24f^{10}$	II-III-IV
67	Holmium (Ho)	[Xe] $5d^06s^24f^{11}$	II-III
68	Erbium (Er)	[Xe] $5d^06s^24f^{12}$	III
69	Thulium (Tm)	[Xe] $5d^06s^24f^{13}$	II-III
70	Ytterbium (Yb)	[Xe] $5d^06s^24f^{14}$	II-III
71	Lutétium (Lu)	[Xe] $5d^16s^24f^{14}$	III

Tableau 1: Structure électronique et états d'oxydation des lanthanides

Le degré d'oxydation prédominant pour toute la série des lanthanides est +III. Ils ont alors dans la configuration électronique  $[Xe] 5p^0 6s^0 4f^n$ . Nous nous intéresserons dans la suite de ce manuscrit uniquement aux lanthanides aux degrés d'oxydation +III.

Les lanthanides +III sont peu polarisables car ils possèdent une configuration électronique à couche externe complète. La formation de liaisons avec les lanthanides est donc exclusivement gouvernée par les forces électrostatiques puisqu'ils ne peuvent former de liaisons covalentes.

Le Tableau 2 suivant donne le rayon atomique, le rayon ionique ainsi que la masse molaire de chaque lanthanide. Le rayon ionique est dépendant du nombre de coordination des lanthanides, les différents nombres de coordination sont VI, VII, VIII, IX, X et XII.

Ainsi plus la coordination est élevée, plus le rayon ionique est important. Dans le cadre de notre étude, seule la coordination VI est prise en compte pour simplifier le système.

Lanthanide	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Référence	Rayon atomique (pm)	Rayon ionique (pm)	Référence
La	138,9055	Coplen (1)	183	103,2	Shannon
Ce	140,116	Vocke	181,8	102	
Pr	140,90765	Coplen (1)	182,4	99	
Nd	144,24	Coplen (2)	181,4	98,3	
Pm	[144,9127]		183,4	97	
Sm	150,36	Coplen (2)	180,4	95,8	
Eu	151,964	Vocke	208,4	94,7	
Gd	157,25	Coplen (2)	180,4	93,8	
Tb	158,92534	Coplen (1)	177,3	92,3	
Dy	162,500	Vocke	178,1	91,2	
Ho	164,93032	Coplen (1)	176,2	90,1	
Er	167,259	Coplen (2)	176,1	89	
Tm	168,93421	Coplen (1)	175,9	88	
Yb	173,04	Coplen (2)	193,3	86,8	
Lu	174,967	Vocke	173,8	86,1	

Tableau 2 : Valeurs des masses molaires, des rayons atomiques et ioniques pour les lanthanides +III de coordination VI

L'observation de l'évolution des rayons ioniques (taille de l'ion) dans la série montre que le rayon ionique décroît régulièrement. En effet, lorsque le numéro atomique augmente d'une unité, l'électron f supplémentaire n'écrante pas suffisamment la charge du proton. La charge effective nucléaire augmente faiblement entraînant une diminution lente du rayon atomique. Cette contraction est régulière sur toute la série des lanthanides et est appelée contraction lanthanidique. La même observation est faite pour les rayons atomiques à l'exception de l'euporium et de l'ytterbium. En effet, leurs rayons atomiques sont beaucoup plus grands et cela est dû à la présence de ces deux lanthanides sous forme  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Yb}^{2+}$  qui sont plus volumineux que les  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ .

*Remarque : la valeur de la masse molaire pour le prométhium est entre crochets car il n'existe pas d'isotope stable. La masse molaire donnée correspond à celle de l'isotope qui présente la plus longue demi-vie.*

### III.2.2. Complexation des lanthanides

Les ions lanthanides seuls en solution n'ont pas de raison d'être solubilisés dans les micelles du point de vue de la thermodynamique. Pour les solubiliser, il convient d'utiliser des ligands qui vont interagir avec les lanthanides en solution afin de les rendre solubles dans le cœur des micelles comme représenté sur la Figure 11 ci-après :

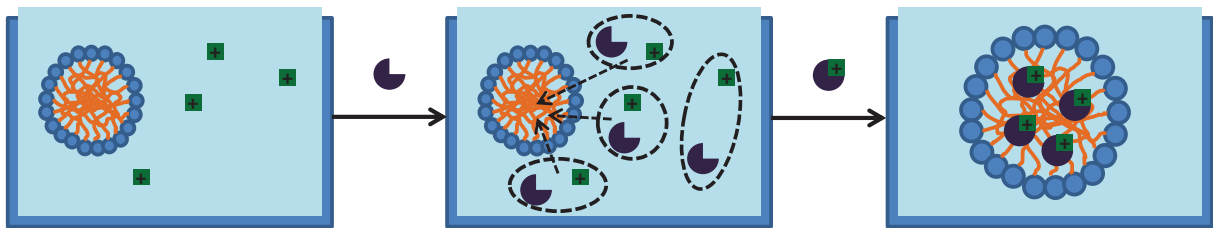


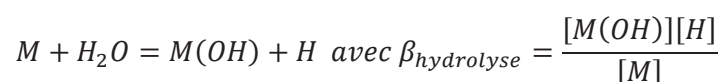
Figure 11 : Complexation des cations par des ligands ( ) suivie d'une solubilisation micellaire

#### III.2.2.1. Solubilisation des lanthanides

Les lanthanides en solution sont des acides durs selon la classification HSAB de Pearson, ils vont ainsi interagir préférentiellement avec des ligands durs contenant entre autres des atomes donneurs d'oxygène comme l'eau, les citrates, les tartrates, les carboxylates, les acétates et les dérivés phosphorés. Une des conséquences est qu'ils possèdent une très forte enthalpie d'hydratation -  $\Delta H_{\text{hyd}}^0$  selon **Bunzli et al.**. De plus, les lanthanides sont également des acides au sens de Lewis ce qui conduit à l'activation des atomes d'hydrogène présents sur les molécules d'eau coordonnées à l'ion lanthanide. Cela favorise la formation d'hydroxocomplexes insolubles à partir d'un pH supérieur à 6.

Les constantes d'hydrolyse  $\beta_{\text{hydrolyse}}$  des lanthanides sont très élevées et sont calculées selon l'Équation III-2 suivante :

#### Équation III-2



Les enthalpies d'hydratation ainsi que les constantes d'hydrolyse des lanthanides +III sont données dans le Tableau 3 suivant :

Lanthanide	$-\Delta H^0_{\text{hydratation}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$-\log\beta_{\text{hydrolyse}}$
La	3326	9,10
Ce	3380	10,60
Pr	3421	8,59
Nd	3454	8,47
Pm	3482	8,38
Sm	3512	8,38
Eu	3538	8,35
Gd	3567	8,39
Tb	3600	8,20
Dy	3634	8,14
Ho	3663	8,08
Er	3692	8,03
Tm	3717	7,99
Yb	3740	7,96
Lu	3759	7,94

Tableau 3: Enthalpies d'hydratation et constantes d'hydrolyse des lanthanides +III

### III.2.2.2. Complexation des lanthanides par un ligand

Par ailleurs, les lanthanides possèdent une couche 4f relativement profonde dans le nuage électronique et sont donc très peu sensibles à l'environnement chimique. La formation d'une liaison chimique par interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible. La profondeur des orbitales 4f fait que le champ cristallin est très faible et ne dépasse pas quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ , alors qu'il dépasse aisément les  $25000 \text{ cm}^{-1}$  pour les métaux de transition selon **Dorenbos**. D'un point de vue structural, les liaisons lanthanide-ligand présentent une absence de directionnalité. Les ligands vont se positionner dans la sphère de coordination des ions de façon à minimiser l'énergie électrostatique et les interactions stériques répulsives.

La constante d'équilibre  $\beta_n$  de formation du complexe  $ML_n$  avec un ligand L et un métal  $M^{n+}$  peut être exprimée selon Équation III-3 :

Équation III-3

$$M^{n+} + nL \rightarrow ML_n \text{ avec } \beta_n = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L} = \frac{[ML_n] \gamma_{ML_n}}{[M^{n+}][L]^n \gamma_M \gamma_L}$$

Les termes  $a_i$  et  $\gamma_i$  représentent respectivement les activités et les coefficients d'activité d'un composé  $i$ . Dans le cas de composés très faiblement concentrés, le coefficient d'activité  $\gamma$  est voisin de 1. L'Équation III-3 peut alors être simplifiée et devient l'Équation III-4 suivante :

**Équation III-4**

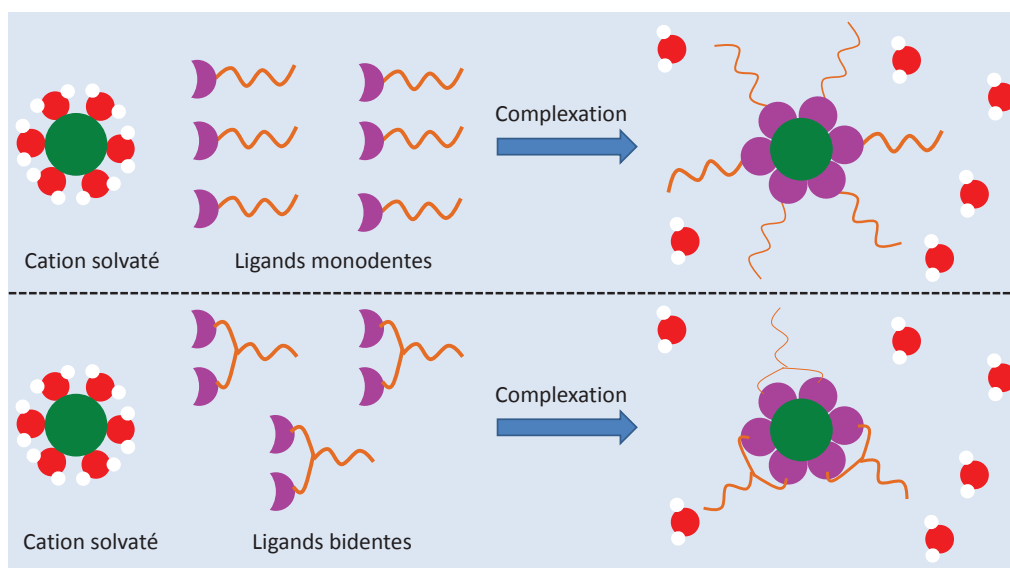
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}][L]^n}$$

Cette constante d'équilibre de formation est reliée à la variation d'énergie libre  $\Delta G^0$  par l'Équation III-5 suivante à température et pression constantes :

**Équation III-5**

$$\Delta G^0 = -RT \ln \beta_n = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Les termes  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  correspondent respectivement à la variation de l'enthalpie standard et la variation de l'entropie standard de formation du complexe. La Figure 12 suivante illustre la formation de complexes de cations solvatés avec des ligands monodentes ou bidentes en utilisant le concept de « particules ». C'est-à-dire que chaque espèce comme une molécule d'eau ou une molécule de complexe représente une « particule » indépendante.



**Figure 12 : Représentation conceptuelle des « particules » (espèces) en solution lors de la formation d'un complexe avec un cation solvaté par l'eau et des ligands monodentes ou bidentes**

Le cation est représenté avec sa sphère d'hydratation composée de six molécules d'eau. Les particules dites indépendantes en solution sont les ligands, le cation et ses molécules d'eau. Lors de la complexation par les ligands, le cation perd sa sphère d'hydratation et libère les molécules d'eau. Pour les ligands monodentes, le nombre de particules indépendantes en solution est constant avec sept particules. Pour les ligands bidentes, ce nombre augmente passant initialement de quatre à sept particules. Cela montre que la variation d'entropie du système est positive dans le cas des ligands bidentes.

Pour rappel, la chélation est la formation de liaisons entre deux ou plusieurs atomes d'un même ligand avec un autre atome central (définition IUPAC). La Figure 12 met en évidence que l'effet

chélate est avant tout un effet entropique. Cette augmentation du nombre de particules indépendantes a pour effet de rendre la variation d'entropie  $\Delta S^0$  positive et ainsi l'énergie libre de formation du complexe  $\Delta G^0$  est plus importante. Ainsi l'utilisation de ligands bidentes favorisent la formation de complexes en solution d'un point de vue thermodynamique.

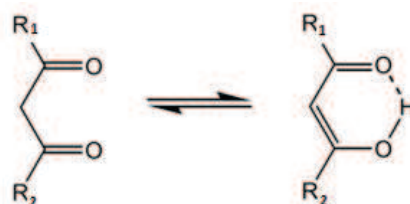
### III.2.3. Choix de la nature du ligand

Le choix du type de ligand repose sur plusieurs conditions :

- Les lanthanides en solution sont principalement des ions de degré d'oxydation +III et sont des acides durs. Ainsi les ligands doivent préférentiellement être des bases dures, c'est-à-dire qu'ils doivent être fortement électronégatifs, peu polarisables et difficiles à oxyder pour pouvoir former des liaisons ioniques avec les ions.
- Le complexe formé doit être faiblement soluble dans l'eau et préférentiellement soluble dans le cœur des micelles. Pour cela, les ligands doivent posséder des chaînes organiques liées à leurs groupements basiques durs de longueur suffisante pour un coefficient de partage eau/cœur de micelles à l'avantage du cœur. Les chaînes envisagées peuvent comprendre de 2 à 12 carbones.
- L'effluent doit être décontaminé de tous les cations qu'il peut contenir, il est donc judicieux de choisir un ligand non sélectif qui va complexer tous les lanthanides.
- L'effluent est acide avec un pH entre 0 et 5. Le ligand doit donc posséder un pKa relativement faible pour favoriser sa forme déprotonée.

#### III.2.3.1. La famille des $\beta$ -dicétones

Les  $\beta$ -dicétones sont des molécules de structure chimique  $R_1\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}_2$ . Les composés de cette famille les plus importants dans le domaine de l'extraction sont l'acétylacétone ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ) et ses dérivés fluorés, le benzoylacétone ( $R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$ ), le dibenzoylméthane ( $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) et le thényltrifluoroacétone ( $R_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ ,  $R_2 = \text{CF}_3$ ). Les  $\beta$ -dicétones sont des composés carbonylés caractérisés par l'existence d'un équilibre de tautomérisation entre forme carbonylée (ou cétonique) et forme énolique, que l'on appelle équilibre céto-énolique, représenté sur la Figure 13 ci-dessous :



**Figure 13 : Equilibre de tautomérisation des  $\beta$ -dicétones (gauche : forme cétonique, droite : forme énolique)**

Cet équilibre est caractérisé par une constante K qui est le rapport de la concentration de la forme énolique sur la concentration de la forme cétonique.

$$K = \frac{[forme \text{ énolique}]}{[forme \text{ cétonique}]}$$

La constante K est fonction du milieu dans lequel la  $\beta$ -dicétone se trouve. Elle diminue lorsque la polarité ou l'acidité du solvant augmente. Dans les solvants organiques de faible constante diélectrique, la forme énolique des  $\beta$ -dicétones prédomine par rapport à la forme cétonique. Cela est dû à l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires qui sont plus fortes dans les solvants aprotiques et non polaires. Le Tableau 4 suivant illustre l'effet de la polarité du solvant et répertorie quelques valeurs de constante K pour l'acétylacétone dans divers solvants :

Solvant	Index de polarité	Constante K de l'acétylacétone
Cyclohexane	0,2	42
Toluène	2,4	10
Tétrahydrofurane	4	7,2
Ethanol	5,2	5,8
Méthanol	5,1	2,9
Eau	9	0,23

Tableau 4: Exemples de valeurs de K pour des solvants de polarité différente (Index de polarité selon **Paul Sadek** et valeurs de K à 20°C selon **Reichardt**)

La complexation d'ions métalliques par une  $\beta$ -dicétone forme un cycle présentant un caractère aromatique dû à l'équilibre de tautomérisation. On peut alors définir une énergie de stabilisation par résonance de ce cycle aromatique.

L'acétylacétone a été très étudié notamment pour la complexation du cobalt pour ses propriétés optiques (**Pearson et al.**, **Cotton et al.**) et la complexation du cérium pour ses propriétés oxydo-réductrices (**Ellern et al.**). Par ailleurs, des composés dérivés de l'acétylacétone ont été largement étudiés notamment pour les lanthanides et l'hexafluoroacétylacétone (**Murthy et al.** en 1998), les lanthanides et le trifluorothienylbutadione (**Felinto et Almeida** en 2000), et les lanthanides et ces deux composés (**Imura et al.** en 2006).

Plus récemment, **Gagabe et al.** en 2011 a étudié la complexation de certains lanthanides avec plusieurs beta-dicétones (trifluorothienylbutadione, trifluoroacétylacétone, benzoyltrifluoroacétone, naphthoyltrifluoroacétone, pivaloyltrifluoroacétone). De toutes ces études il en ressort que l'extraction des lanthanides par ces ligands est très efficace avec une diminution de l'efficacité avec la contraction lanthanidique. Les différents complexes formés ne sont pas solubles dans l'eau. On observe également un fort effet du pH. A des pH inférieurs à 4, les formes les plus complexantes des beta-dicétones ne sont pas favorisées entraînant ainsi une diminution de l'extraction.

**Vigato et al.** a étudié la stœchiométrie des complexes entre des  $\beta$ -dicétones et des métaux de transition ou des lanthanides.



Pour les métaux de transition (M), dans un solvant (S) coordonnant<sup>1</sup>, un complexe de stœchiométrie  $M(\beta\text{-dicétone})_2(S)_n$  avec  $n = 1 - 2$  est observé entre le métal de degré d'oxydation +II et le ligand  $\beta$ -dicétoène.

Pour les lanthanides (Ln), la formation d'un complexe mononucléaire  $[Ln(\beta\text{-dicétone})_3]$  dont l'insaturation de coordination est remplie par une molécule d'eau est observé. Deux exemples de complexes avec l'acétylacétone et deux métaux de degré d'oxydation +II et +III sont représentés selon leur structure sur la Figure 14 suivante :

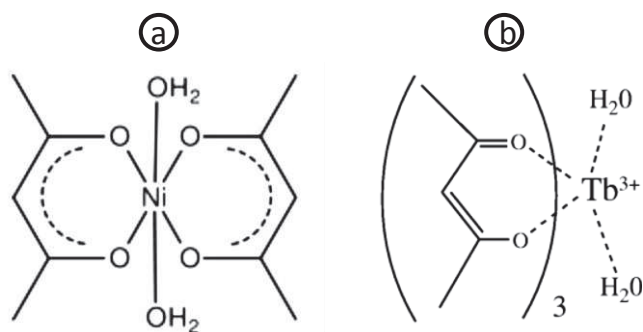


Figure 14 : Structures des complexes métal-acac dans l'eau

a)  $Ni(acac)_2(H_2O)_2$  selon **Zhou et al.**

b)  $Tb(acac)_3(H_2O)_2$  selon **Tan et al.**

Par ailleurs, les complexes formés entre des ligands dicétonates et des lanthanides sont connus pour avoir des propriétés photoluminescentes. En effet, les lanthanides ont des propriétés optiques dues à l'absorbance et l'émission de lumière sur une étroite fenêtre de longueurs d'ondes. Cela est dû aux électrons de la couche orbitale 4f qui sont écrantés par les proches orbitales remplies 5s<sup>2</sup> et 5p<sup>6</sup>.

Or les transitions  $f \rightarrow f$  ont des absorptions faibles de l'ordre de 1 à 10  $M^{-1}.cm^{-1}$  comparées aux transitions  $d \rightarrow d$  ( $10^3 M^{-1}.cm^{-1}$ ) des métaux de transition et aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $10^4 - 10^5 M^{-1}.cm^{-1}$ ). Cependant **Weissman et al.** découvre qu'en complexant les lanthanides avec des ligands organiques, l'excitation de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des ligands révèle l'émission 4f $\rightarrow$ 4f des lanthanides. Cette propriété unique nous permet d'étudier la complexation des lanthanides avec les ligands dicétonates par des techniques optiques comme la spectrométrie UV-visible ou la spectroscopie Infra-rouge.

### III.2.3.2. La famille des acides carboxyliques

La deuxième famille d'extractants envisagée est celle des dérivés d'acides carboxyliques. Leur formule générale ainsi que leurs différentes formules mésomères sont illustrées sur la Figure 15 ci-dessous :

<sup>1</sup> Solvant coordonnant : solvant ayant une propension à se fixer chimiquement sur les molécules mises en solution, le solvant possède des paires d'électrons et des atomes donneurs riches en électrons.

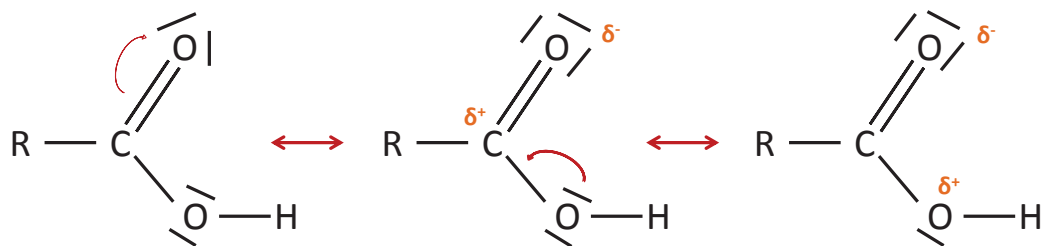


Figure 15 : Représentation générale d'une fonction carboxylique avec les différentes mésoméries

Il existe une multitude de composés dérivés de l'acide carboxylique, la partie R pouvant être des chaînes alkyles, aromatiques etc.

Par exemple, **Preston et al.** en 1985 a étudié l'extraction de certains métaux par des acides naphténiques, diisopropylsalylics et bromodécanoïques. Par ailleurs, **Tang et al.** en 1986 a étudié l'extraction de lanthanides par des éthers couronnes avec des groupements carboxyliques, notamment l'acide sym-dibenzo-16-crown-5-oxy-acétique qui présente une certaine sélectivité selon la composition du solvant et du pH. Plus récemment, **Singh et al.** en 2006 a réalisé un ordre d'extraction des différentes terres rares par l'utilisation d'acides carboxyliques à forte masse moléculaire comme les acides cécanoïques, néo-heptanoïques et Versatic 10 (acide décanoïque tertiaire). Il a montré que l'extraction est de plus en plus efficace pour des terres rares possédant un rayon ionique de plus en plus faible. Cependant les différentes études tendent à montrer que les acides carboxyliques sont moins performants à des pH faibles.

Malgré de très bons résultats sur les terres rares et selon le rapport scientifique de **Tunsu et al.**, les acides carboxyliques sont des extractants moins efficaces que les acides organophosphorés que ce soit des acides organophosphiniques, phosphiniques ou phosphoriques.

### III.2.3.3. La famille des organophosphorés

La troisième famille étudiée est celle des composés phosphorés et elle a aussi fait l'objet de nombreuses études concernant l'extraction des terres rares.

Les composés organophosphorés sont connus pour être de bons complexants selon leur structure et leur nature. La Figure 16 présente les différentes formules des acides organophosphorés que l'on peut retrouver en solution :

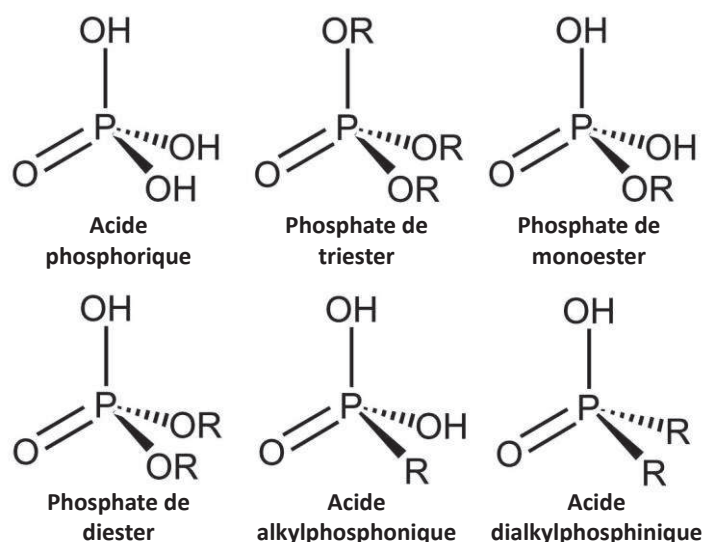


Figure 16 : Formules de différents composés organophosphorés et de l'acide phosphorique

De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'utilisation des ligands organophosphorés pour l'extraction des métaux, notamment dans le domaine du nucléaire. En effet, l'extraction liquide-liquide utilisant des composés phosphorés est très étudiée pour l'extraction sélective des actinides. Le procédé TALSPEAK (**Weaver et Kappelmann**) utilise notamment un composé organophosphoré pour séparer les actinides des lanthanides tout comme le procédé DIAMEX (**Muller et al.**). **Nilsson et al.** a étudié l'effet de la température et de l'acidité sur la complexation de certains organophosphorés avec des cations. **Chiarizia et al.** a étudié l'agrégation de complexes formés à partir d'un dérivé d'acide phosphinique et **Lumetta et al.** utilise deux composés phosphorés pour séparer les lanthanides des transuraniens.

Le composé organophosphoré le plus connu est l'acide bis-(2-ethylhexyl)phosphate (HDEHP ou DEHPA) utilisé depuis les années 1960 pour complexer les lanthanides. Il a été comparé à son dérivé phosphonate par **Morais et al.** en 2004 et **Kao et al.** en 2006. Morais montre que le dérivé phosphate comparé au dérivé phosphonate extrait le lanthane, le praséodyme et le néodyme plus efficacement grâce à sa plus forte acidité, mais également que celui-ci est plus hydrophile. Kao confirme ces résultats et trouve que l'extraction du lanthane et du néodyme gagne en efficacité avec l'augmentation du pH, surtout pour le Nd. De plus, les phosphates présentent moins de sélectivité que les phosphonates. Par la suite d'autres acides organophosphorés ont été investigués, notamment par **Turanov et al.** avec des dérivés phosphiniques comme l'acide (diphénylphosphinylmethyl) phenylphosphinique comparé à l'HDEHP. Il trouve que l'extraction est plus

efficace avec une acidité relativement faible (pH 2 au lieu de pH 0,5), avec l'acide phosphinique et suivant l'augmentation du nombre atomique des cations.

Il apparaît que les ligands organophosphorés ont des propriétés de complexation des métaux +III qui dépendent du pH de la solution. En effet, la quantité d'oxygènes déprotonés présents sur la tête phosphorée du ligand influence la formation des liaisons électroniques monodentes ou bidentes avec le cation à complexer. Le Tableau 5 suivant rapporte quelques valeurs de pKa pour différents acides dérivés des phosphates :

Famille	Composé phosphoré	Valeurs de pKa	Références
Phosphates	Acide phosphorique	1,97 – 6,82 – 12,5	<i>Kumler et al.</i>
	Acide éthylphosphate	1,60 – 6,62	
	Acide di-n-butylphosphate	1,72	
Phosphonates	Acide éthylphosphonate	2,35 – 7,1	<i>Brown et al.</i> <i>Freedman et al.</i>
	Acide butylphosphonate	2,59 – 8,19	
	Acide hexylphosphonate	2,6 – 7,9	

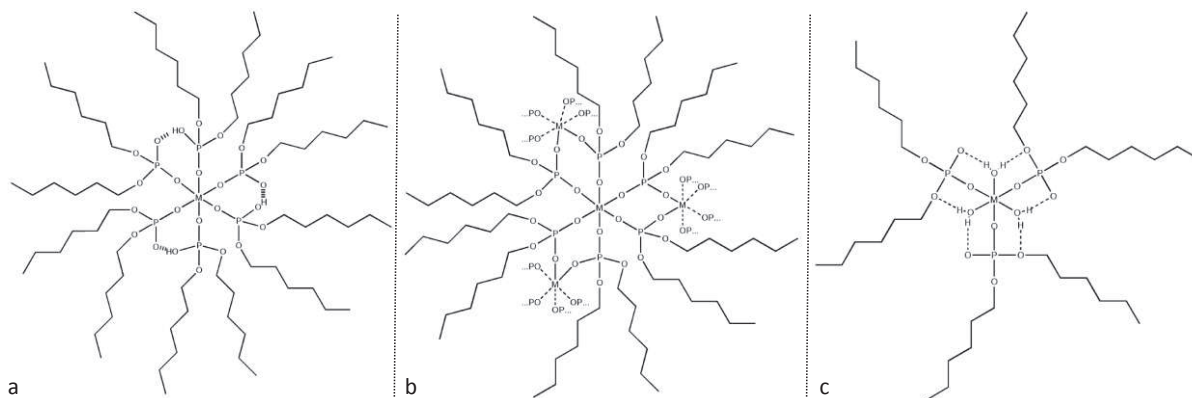
Tableau 5 : Exemples des valeurs de pKa de certains composés phosphorés

Selon le nombre d'oxygènes protonés, les composés organophosphorés ont différentes propriétés de complexation. En effet, *Murugavel et al.* explique que la présence de trois protons acides pour l'acide phosphorique favorise la formation de complexes de métaux dans toutes les directions. Alors que les dérivés de phosphate d'ester et de phosphonate d'ester favorisent la formation de complexes de métaux de forme moléculaire ou en forme d'agrégats. La présence de la double liaison P=O dans les complexes permet d'intéressantes interactions secondaires, comme la formation des liaisons hydrogène.

Ainsi la stœchiométrie des complexes entre le  $Nd^{3+}$  et les composés phosphorés est attendue à un ratio de 1:3. *Sanchez et al.* a étudié la distribution d'une faible concentration de  $Nd^{3+}$  entre des solutions acides et organiques et en a déduit une structure  $NdX_3$  comparée à des structures  $NdX_3(HX)_3$  à plus forte concentration pour *Kao et al.* et *Morais et al.* (X est l'extractant déprotoné).

Par ailleurs, *Jensen et al.* a étudié l'agrégation du Néodyme avec l'HDEHP et des dérivés connus sous les noms Cyanex 272, 302 et 301. Il a montré qu'il complexait le Néodyme selon la même stœchiométrie quel que soit le ligand utilisé. Il trouve notamment qu'avec de faibles concentrations en cation et une concentration en ligand en excès, un complexe  $(cation)_2(ligand)_6$  se forme et se solubilise préférentiellement dans la phase organique.

Enfin *Gannaz et al.* a étudié la coordination des ions trivalents 4f tels que le  $Nd^{3+}$ , le  $Eu^{3+}$  et le  $Yb^{3+}$  avec des extractant de type acides dialkylphosphoriques. Il propose plusieurs structures de complexes ayant un ratio molaire phosphore : lanthanide de 3 : 1 comme représentées sur la Figure 17 ci-dessous :



**Figure 17 : Structure de complexation entre HDEHP et un métal. a)  $M(\text{HDEHP}.\text{DHP})_3$  b)  $M_2(\text{DEHP})_6$  c)  $M(\text{HDEHP})_3(\text{H}_2\text{O})_3$**

### III.2.3.4. Conclusion sur le choix des ligands

Dans le cadre de cette thèse, les familles choisies sont les béta-dicétones et les organophosphorés. Ces deux familles présentent les plus forts pouvoirs de complexation et par ailleurs les complexes formés à partir de ces composés peuvent être suffisamment hydrophobes pour migrer vers le cœur des micelles et ainsi être utilisés dans la première étape du procédé qui est l'étape de solubilisation micellaire.

Pour rappel, le but est d'utiliser la faculté des micelles à solubiliser des composés organiques pour séparer les ions de l'effluent à traiter. Les études relatives à cette étape porteront sur la formation de complexes à partir des ligands choisis et sur la solubilisation de ces complexes au sein du milieu micellaire.

## IV. Etape de concentration des déchets micellaires

A l'issue du traitement des pièces contaminées par solubilisation micellaire, le procédé actuel concentre l'effluent par évaporation du solvant, l'eau. Les micelles de P123 contenant la pollution organique vont alors se concentrer et former le déchet ultime. Ce déchet est ensuite calciné puis confiné via les filières classiques des déchets nucléaires à savoir dans les verres ou les ciments.

Cependant cette étape demande beaucoup d'énergie pour évaporer un important volume d'effluent et rend particulièrement délicat la gestion des déchets résultants qui peuvent être volatils. De plus, le tensioactif P123 utilisé est lui-même thermosensible et peut causer des problèmes de précipitation, avec potentiellement un risque de criticité. Cette étape mérite donc d'être améliorée voire remplacée par un procédé moins énergivore et permettant une augmentation de la sûreté.

Le second enjeu de cette thèse (après adaptation de la solubilisation micellaire à la décontamination ionique) est donc de proposer une autre voie de concentration des micelles contenant la pollution ionique et organique.

La concentration des micelles contenant la pollution peut être effectuée en formant une barrière inorganique autour des micelles par voie sol-gel. Cette phase minérale va ensuite précipiter et entraîner l'ensemble des micelles.

Ce procédé de concentration par précipitation des micelles dans une phase à base de silice s'inspire des avancées récentes sur la synthèse de silices mésoporeuses à partir d'un milieu micellaire et d'un précurseur de silice.

L'idée est d'utiliser cette voie de synthèse de silice pour faire précipiter les micelles contenant la pollution représentée par le TBP et les radionucléides. Par ailleurs, ce procédé permettra de travailler à des températures ambiantes, évitant ainsi la coûteuse étape d'évaporation. Le déchet final est composé majoritairement de silice ce qui le rend compatible avec les matrices de conditionnement du nucléaire comme le verre ou le ciment.

#### **IV.1. Description du procédé dit « sol-gel »**

Les synthèses de matériaux par voies sol gel sont dites de chimie douce, c'est-à-dire qu'elles se font à de températures faibles comparées à celles classiquement employées en chimie du solide. Une des spécificités de ce mode de synthèse est également d'opérer en voie humide tout au long du procédé ce qui permet le contrôle de la stœchiométrie des matériaux synthétisés, et le contrôle des propriétés texturales du matériau. Il est possible aussi de faire varier la forme des objets à synthétiser. La chimie du « sol gel » permet également de combiner des espèces organiques et inorganiques en un seul matériau, devenant un matériau hybride, possédant d'innombrables propriétés chimiques et physiques (catalyse, optique, électronique, nucléaire).

Un « sol » est constitué d'une suspension de particules colloïdales ou polymériques dispersées dans un solvant. La stabilité du sol dépend de plusieurs interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène) et physiques faibles (Van der Waals) ainsi que l'interaction avec les molécules d'eau (hydratation).

Un « gel » est une structure tridimensionnelle renfermant des molécules de solvant. D'un point de vue macroscopique, le milieu semble monophasé. Cette structure est due à l'agrégation des « particules » qui ont suivies un mouvement aléatoire (brownien) et qui sont entrées en collision.

#### **IV.2. Mécanismes réactionnels d'un procédé sol-gel**

Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol-gel sont généralement des alcoxydes de métaux de formule  $M(OR)_n$  où M est un métal de valence n et OR un groupement alcoxy avec R une chaîne alkyle. Dans le cas de composés à base de silice, ce sont des alcoxydes de silicium  $Si(OR)_4$  qui sont utilisés, dans lesquels l'atome de silicium tétraédrique est entouré de quatre groupement OR où R est un groupement alkyle simple (de type méthyl, éthyl ou propyl).

La voie sol gel met en œuvre deux étapes : l'hydrolyse puis la polycondensation avec des cinétiques différentes et nécessitant la présence d'un catalyseur acide, basique ou nucléophile.

L'hydrolyse est une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est formée après réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH) :  $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + R-OH$

L'hydroxyalcoxyde formé est instable et va alors réagir lors de la deuxième étape qui est la polycondensation. Celle-ci se déroule en deux parties :

- Condensation par alcoxylation (avec déshydratation) :  $2 (M-OH) \rightarrow M-O-M + H_2O$
- Condensation par oxolation (avec désalcoylation) :  $M-OR + HO-M \rightarrow M-O-M + R-OH$

Pour une catalyse acide, la polycondensation correspond à la réaction de l'oxygène d'un groupement OH d'un silanol Si-OH soit avec l'acide conjugué de l'alcoxysilane, on parle d'hétérocondensation, soit avec l'acide conjugué du silanol où l'on parle d'homocondensation. La Figure 18 ci-dessous représente ces deux réactions :

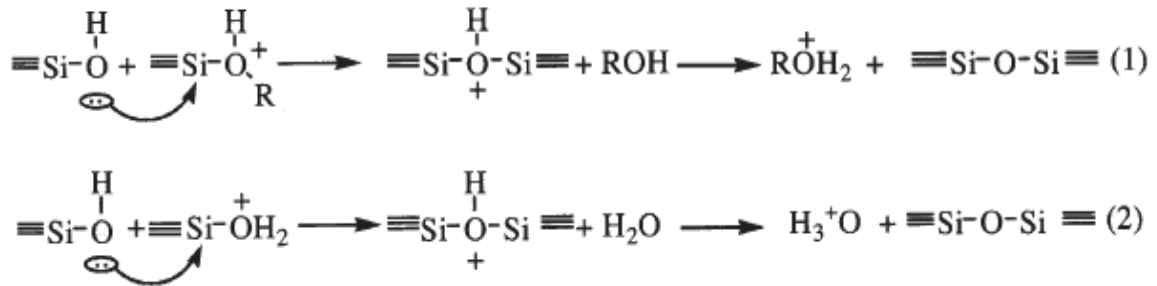


Figure 18 : Polycondensation acide d'un alcoxysilane (Corriu *et al.* 2008) (1) Hétérocondensation (2) Homocondensation

En catalyse acide l'oxygène du groupement OR de l'alcoxysilane est protoné et OR devient un très bon groupe partant. La réaction s'effectue alors en bout de chaîne tandis qu'en catalyse basique, l'attaque nucléophile de l'ion OH<sup>-</sup> sur l'atome de silicium se fait en milieu de chaîne, comme représentée sur la Figure 19 :



Figure 19 : Représentation des sites réactifs en fonction du type de catalyse (Corriu *et al.* 2008)

Par ailleurs, en milieu acide, l'hydrolyse est une réaction rapide et la polycondensation une réaction lente alors qu'en milieu basique c'est le contraire.

La description du système est assez complexe compte tenu des quatre directions réactionnelles possibles pour chaque atome de silicium et de la compétition entre les réactions d'hydrolyse et de polycondensation. La Figure 20 représente de façon qualitative les différentes réactions susceptibles d'intervenir :



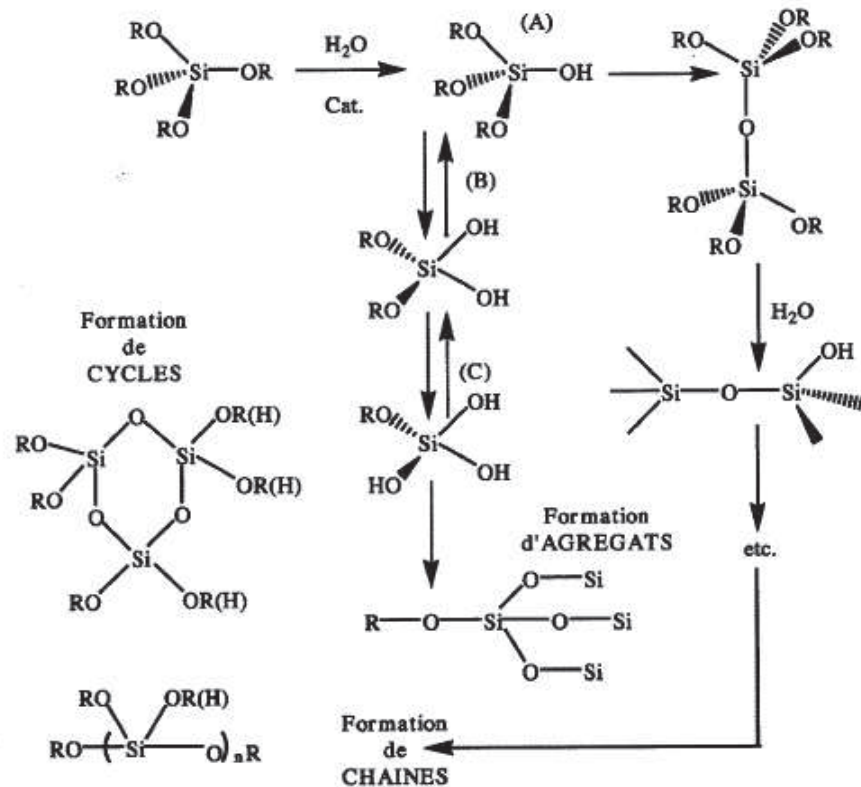


Figure 20 : Représentation des réactions possibles lors de la polycondensation hydrolytique d'un tétraalcoxsilane (Corriu *et al.* 2008)

Les premières étapes donnent lieu à des intermédiaires réactionnels A, B et C (cf. Figure 20). Les réactions s'accompagnent de redistributions équilibrées entre les silanols et les alcoxsilanes, elles sont illustrées par les équilibres entre A et B, et B et C. Des cyclisations se produisent en parallèle. Toutes ces réactions dépendent essentiellement des conditions expérimentales et plus particulièrement de la nature et de la concentration du catalyseur.

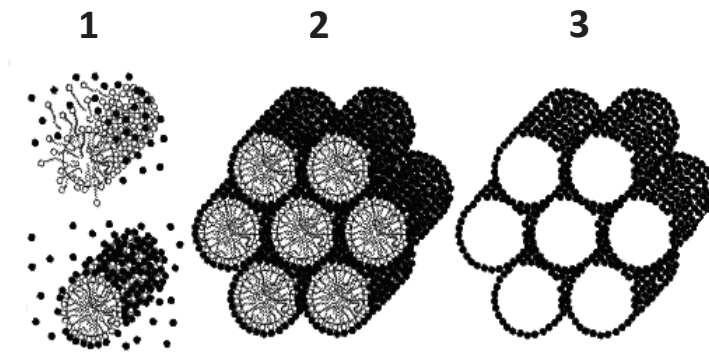
Ainsi, dès la première étape de formation des oligomères, la polycondensation peut être orientée, selon les conditions expérimentales, vers la formation de chaînes ou vers la formation d'agrégats. Il est possible d'ajuster la réactivité des précurseurs avec l'utilisation d'additifs organiques tels que les acides carboxyliques, les beta-dicétones ou des alcools fonctionnalisés qui vont agir comme des ligands chélatants et modifier la réactivité des précurseurs (Livage *et al.* et Hubert-Pfalzgraf *et al.*). L'hydrolyse des précurseurs alcoxmétalliques peut se maîtriser également par le contrôle de la concentration locale en eau par des processus physico-chimiques (Corriu *et al.* 1996). Cependant, la polycondensation hydrolytique demeure un domaine purement expérimental encore aujourd'hui.

### IV.3. Tensioactifs compatibles avec la condensation d'un réseau de silice par voie sol-gel

De nombreux types de tensioactifs ont été utilisés pour la synthèse de silices mésoporeuses. Une famille en particulier a été largement étudiée pour la synthèse des silices mésoporeuses, les copolymères à blocs de type (polyoxyde d'éthylène)-(polyoxyde de propylène)-(polyoxyde d'éthylène) ou  $P(OE)_x-P(OP)_y-P(OE)_x$  ou Pluronic®. Le célèbre exemple est celui de la synthèse d'un



matériau mésoporeux à base de silice, la SBA 15 développée à Santa Barbara en 1998 à partir d'une solution tensioactive composée de copolymères tri blocs, comme indiqué sur la Figure 21 ci-après :



**Figure 21 : Synthèse d'une SBA15 par voie sol-gel à partir du P123 (POE<sub>20</sub>-POP<sub>70</sub>-POE<sub>20</sub>) en milieu acide en trois étapes :1) Transition de micelles sphériques à cylindrique par le précurseur de silice. 2) Agrégation des micelles selon une structure hexagonale. 3) Calcination pour éliminer la matière organique *Zhao et al.***

Les propriétés de ces copolymères sont explicitées par *Alexandridis et al.* en 1995 avant la première synthèse de SBA-15. Par la suite, Alexandridis s'est focalisé sur l'étude des différents Pluronic<sup>®</sup> en solution dans l'eau. Il a notamment montré que ces copolymères présentent des diagrammes de phases très variés et peuvent former des phases structurées différemment selon la concentration en tensioactif et la longueur de chaque bloc (POE et POP). Il est par exemple possible d'obtenir différentes structures cubiques, hexagonales et lamellaires avec les Pluronic<sup>®</sup>. Après cela, d'autres auteurs se sont servis des travaux d'Alexandridis pour synthétiser des silices structurées différemment. Ainsi *Kipkemboi et al.* en 2001 a étudié différents copolymères tri-bloc, notamment en variant les longueurs des différentes chaînes POE et POP. Il a trouvé des structurations différentes pour la phase de silice : lamellaires avec le L101, hexagonales avec les P103 et P105 puis cubiques avec F108.

Ces différentes études ne décrivent pas exactement le mécanisme de formation de la silice, notamment la structuration *in-situ* lors de la polycondensation sol-gel. Ainsi, *Ruthstein et al.* en 2006 a suivi la structuration durant la formation d'une silice mésoporeuse de type SBA 15 (copolymère P123). Il observe comment les micelles, initialement sphéroïdales deviennent des micelles filiformes (« threadlike micelles ») au fur et à mesure de la réaction. Il apparaît donc que les précurseurs de silice utilisés interagissent avec les micelles constituées de molécules de Pluronic<sup>®</sup>. De nombreuses recherches sur la structure des silices mésoporeuses SBA-15, synthétisées avec un tétraalcoxysilane (TEOS) comme précurseur de silice et du P123 comme copolymères tri-bloc, tendent vers la formation d'une méso structure 2D hexagonale en passant de micelles sphériques à des micelles cylindriques (*Imperator-Clerc et al., Khodakov et al.*). En effet, sous l'action du précurseur de silice, les micelles sphériques s'agrègent autour du réseau de silice et changent de forme de sphériques à cylindriques. Cette transition permet de favoriser la structuration hexagonale et le solvant situé entre les différentes micelles cylindriques laisse sa place à des espèces silicates plus denses. Le rayon des pores de la SBA-15 est constant durant l'avancement de la réaction et il dépend principalement de la taille des POP (chaîne hydrophobe du P123) d'origine. En 2011, *Meynen et al.* résume de façon complète les mécanismes envisageables lors de la formation de différentes silices.

Malgré une très large gamme de copolymères tri-bloc utilisés pour la synthèse de matériaux mésoporeux à base de silice, d'autres tensioactifs peuvent être envisagés. Par exemple, **Zhao et al.** a utilisé d'autres types de tensioactifs non ioniques en parallèle des copolymères tri-bloc, il en a alors étudié la structure de la mésophase synthétisée. Les tensioactifs sont de type  $C_iE_j$ , c'est-à-dire une chaîne aliphatique associée à une chaîne de OE ( $C_i$  pour une chaîne de  $i$  carbones et  $E_j$  pour une chaîne de  $j$  motif éthylène oxyde). Il a également étudié les tensioactifs polymères de type Tween représentés sur la Figure 22 ci-après :

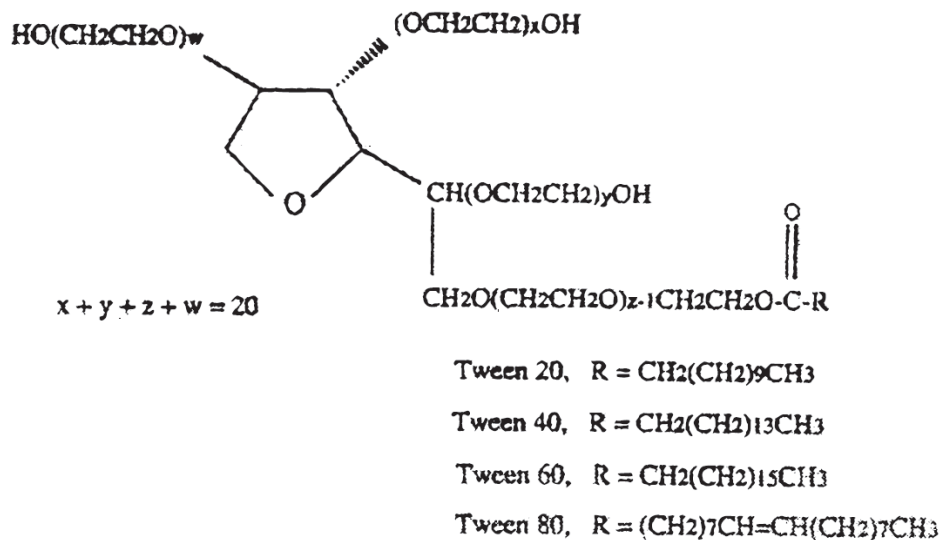


Figure 22 : Représentation générale des polymères Tween, **Zhao et al.**

Il a montré qu'un ratio EO/PO (chaîne éthylène oxyde/ chaîne propylène oxyde) supérieur à 1,5 favorise la formation d'une silice mésoporeuse cubique, notamment la longueur des chaînes hydrophobes polypropylène oxyde responsables du rayon des pores de la silice mésoporeuse formée (**Zhao et al.**) de la même façon que pour les copolymères tri-bloc.

## IV.4. Concentration des micelles contenant la pollution par ce procédé de précipitation « sol-gel »

### IV.4.1. Cas d'une pollution organique

Il a été montré précédemment que le procédé actuel de décontamination organique des pièces métalliques se fait à l'aide d'un procédé de solubilisation micellaire des graisses présentes en surface de ces pièces. Actuellement, l'effluent ainsi généré contenant les micelles solubilisant la graisse est traité par évaporation.

Le procédé alternatif de concentration de l'effluent par une précipitation induite par transition sol-gel d'une phase de silice a été étudié antérieurement à cette thèse afin de démontrer la faisabilité de cette approche. Dans ce cas, la solution utilisée était composée comme suit :

**Acide nitrique + Tensioactifs + Composés organiques (TBP)**

Par la suite, il a alors été ajouté un précurseur de silice à cette solution acide afin d'initier la réaction d'hydrolyse puis de condensation d'une phase de silice autour des micelles. Après un certain temps, la phase de silice contenant la pollution (ici le TBP) a précipité.

La Figure 23 suivante représente le comportement supposé des micelles de P123 contenant du TBP après ajout du précurseur de silice (éthyl orthosilicate TEOS) et après quatre heures de réaction :

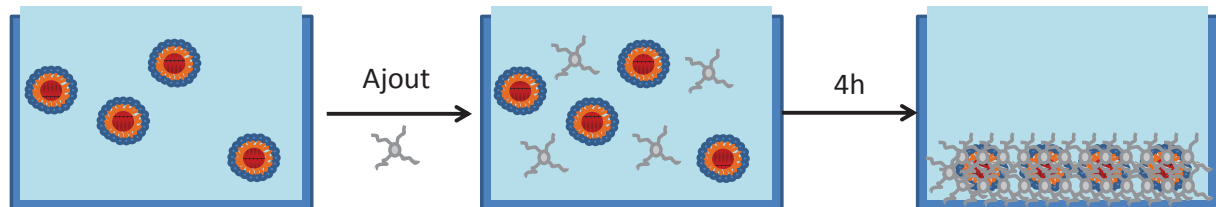


Figure 23 : Schéma de la précipitation des micelles contenant le TBP (●) après l'ajout d'un précurseur de silice (—) et après 4h de réaction

Cette étude de faisabilité de ce procédé de précipitation de micelles au sein d'une phase de silice a permis de conclure que le TBP était contenu dans la phase de silice et que la solution acide ne contenait que la part hydrosoluble du TBP. Le déchet final est alors une poudre facilement séparable par filtration ou décantation. L'effluent résultant ne contient que la partie soluble de la pollution organique et quelques micelles de tensioactif.

#### IV.4.2. Cas d'une pollution ionique

Pour extraire les radionucléides présents également dans l'effluent à traiter, l'objectif de cette étude est d'utiliser les mêmes principes que pour la décontamination des graisses en solution tensioactive. Cette étude constitue le second objectif de cette thèse et sera développée dans les chapitres suivants.

## V. Conclusion sur les études à réaliser

Les procédés de traitement des effluents utilisés actuellement sont coûteux et très énergivores. Par ailleurs, ils ne permettent pas d'obtenir des déchets avec une gestion facilitée dans le domaine du nucléaire.

Il a été exposé précédemment le procédé alternatif développé par cette thèse sur la dépollution d'un effluent à température ambiante. Ce procédé permet de dépolluer l'effluent en composés organiques et ioniques, et de former un déchet compatible avec les différentes matrices de conditionnement dans le nucléaire. Ce procédé s'effectue en deux étapes :

- La première étape consiste à extraire la pollution organique ou ionique du milieu aqueux vers un milieu micellaire.
- La deuxième étape consiste à concentrer les micelles contenant les pollutions ioniques ou organiques au sein d'un matériau de silice

La finalité du procédé est donc l'obtention d'une solution exempte de toute pollution et d'un déchet sous forme de poudre de silice contenant en son sein la pollution et les micelles de tensioactifs.

Le cas d'une pollution organique seule telle que le TBP a été étudié en préambule de la thèse et les études réalisées sont présentées en **Annexe 1**. Les études au cours de cette thèse porteront alors principalement sur le cas d'une pollution ionique. Dans ce cas-là, la première étape sera composée d'une partie complexation et d'une partie solubilisation des complexes.

La Figure 24 suivante résume l'objectif principal ainsi que les études à réaliser pour atteindre cet objectif :

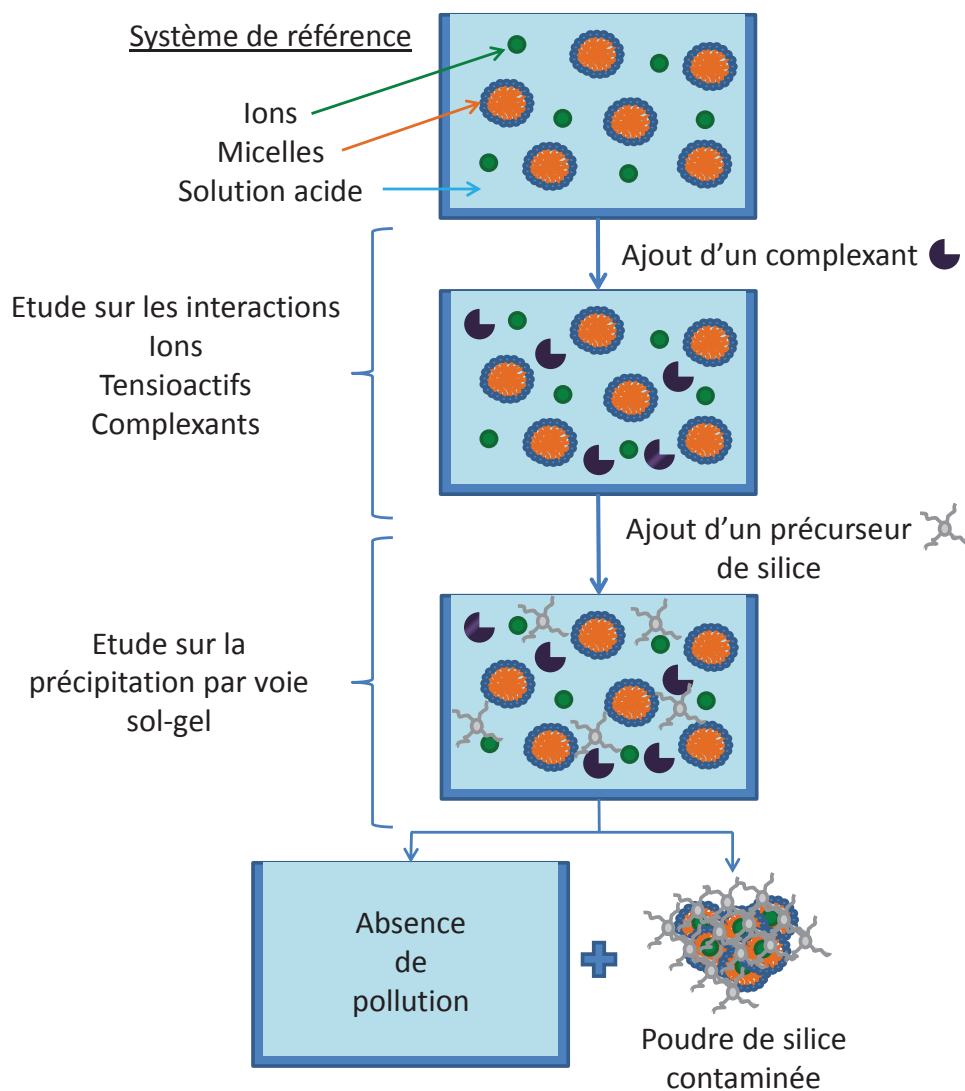


Figure 24 : Objectif et études à réaliser sur les deux étapes du procédé



# Chapitre II

## Matériels et techniques d'analyses expérimentales



## Chapitre II : Matériels et techniques d'analyses expérimentales

### I. Techniques d'analyses en milieu liquide

Ce chapitre présente les différentes techniques utilisées dans le cadre des études réalisées dans cette thèse. Les principes de chaque technique sont explicités ainsi que les appareils utilisés et disponibles.

#### I.1. Techniques spectrométriques

##### I.1.1. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire du liquide appliquée au phosphore (RMN $^{31}\text{P}$ )

La technique choisie pour confirmer la complexation d'un lanthanide par un ligand organophosphoré est la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du phosphore 31 en milieu liquide (RMN  $^{31}\text{P}$ ). Cette technique est non destructive et permet de déterminer l'environnement chimique des atomes de phosphore et donc de mettre en évidence la complexation des ligands organophosphorés dans notre cas.

###### I.1.1.1. Notions de base

Les noyaux de certains atomes se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une valeur obéissant à la mécanique quantique, appelée le spin ( $i$ ). Cette valeur doit être nulle, entière ou demi-entière pour que le noyau de l'atome puisse émettre ou absorber les ondes électromagnétiques (le spin vaut  $\frac{1}{2}$  pour le  $^{31}\text{P}$ ). Ces noyaux possèdent un mouvement de rotation autour d'un axe auquel sont associés un moment cinétique de spin  $\vec{I}$  et un moment magnétique  $\vec{\mu}$  sur le même axe, définis selon la relation suivante :

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}$$

Le terme  $\gamma$  représente le rapport gyromagnétique dépendant du noyau considéré ( $\gamma$  vaut  $1,08 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$  pour le  $^{31}\text{P}$ ). A titre d'exemple un noyau associé à ses moments, cinétique de spin et magnétique, est représenté sur la Figure 25 suivante, selon le repère Oxyz :

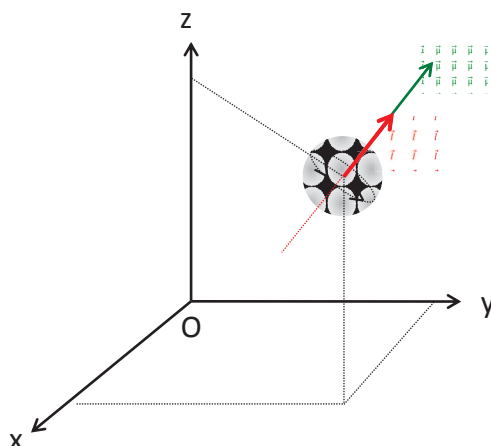


Figure 25 : Représentation des moments cinétique de spin et magnétique associés à un noyau en rotation



### 1.1.1.2. Levée de dégénérescence et phénomène de résonance

La mécanique quantique stipule que le noyau peut se trouver dans différents états stationnaires caractérisés par le nombre quantique magnétique ( $m$ ), celui-ci étant relié au nombre de spin  $i$ . Le nombre total possible des états quantiques propres au noyau est égal à  $2i+1$ . Dans le cas du phosphore de spin  $i = \frac{1}{2}$ , il y a deux états quantiques possibles ( $\alpha$  et  $\beta$ ) avec  $m_\alpha = \frac{1}{2}$  et  $m_\beta = -\frac{1}{2}$ .

En l'absence de champ magnétique, les états quantiques  $\alpha$  et  $\beta$  du noyau ont la même énergie et sont désignés comme étant « dégénérés ». Lorsque le noyau est placé dans un champ d'induction magnétique  $\vec{B}_0$  selon l'axe  $z$ , il y a interaction entre le champ et le moment magnétique du noyau. L'absorption par le noyau d'un photon de fréquence  $\nu$  provoque la séparation en plusieurs niveaux d'énergie des états quantiques  $m_\alpha$  et  $m_\beta$  (levée de dégénérescence ou effet Zeeman). L'énergie d'un état quantique dépend de la constante de Planck  $h$  et de la fréquence  $\nu$  qui dépend elle-même du rapport gyromagnétique  $\gamma$  et de la force du champ magnétique  $B_0$ . L'énergie s'exprime alors selon la relation suivante :

$$E = m \frac{h}{2\pi} \cdot \gamma \cdot B_0$$

Il en résulte que les énergies des états  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement  $E_\alpha = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$  et  $E_\beta = -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$ .

La Figure 26 suivante représente la levée de dégénérescence et l'énergie des états quantiques :

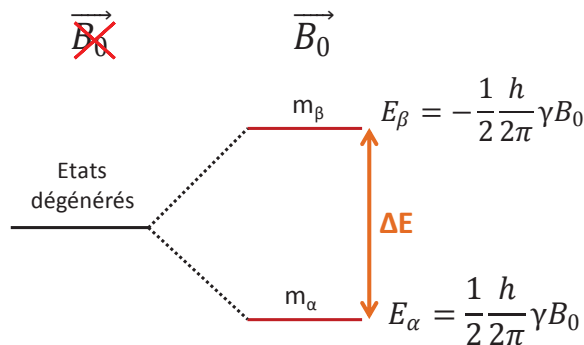


Figure 26 : Levée de dégénérescence des états quantiques  $\alpha$  et  $\beta$  sous l'action d'un champ magnétique

Afin d'induire la transition entre les états dégénérés et les états  $m_\alpha$  et  $m_\beta$ , il faut que la valeur du quantum d'énergie soit égale à la différence d'énergie entre les états  $m_\alpha$  et  $m_\beta$  (Carrington et al.). L'équation de Bohr permet d'exprimer la différence d'énergie comme étant proportionnelle à la fréquence, telle que  $\Delta E = h\nu$ . Le quantum d'énergie doit alors posséder une valeur  $h\nu_0 = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$ . Ceci est la condition de résonance, avec  $\nu_0$  la fréquence de résonance du noyau aussi appelée fréquence de Larmor qui s'exprime donc selon la relation suivante :

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

La spectroscopie RMN permet de suivre les transitions entre les deux états quantiques  $m_\alpha$  et  $m_\beta$ .

### 1.1.1.3. Phénomène de précession et de relaxation

Lorsque les noyaux sont soumis à un champ d'induction magnétique, leurs moments magnétiques  $\vec{\mu}$  devraient s'aligner dans la direction de  $\vec{B}_0$ . Cependant ces moments magnétiques sont en rotation

sur eux-mêmes par l'action du spin du noyau, ils ne s'alignent donc pas exactement dans la direction du champ  $\vec{B}_0$ . Dans le cas où la direction du champ suit l'axe z (cf. Figure 25), les moments magnétiques entament alors un mouvement de rotation autour de l'axe z (analogue à celui d'un gyroscope). Ce mouvement de rotation, appelé aussi mouvement de précession est caractérisé par la vitesse angulaire  $\omega_0$  qui dépend de la fréquence de résonance  $\nu_0$  et vaut  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ . La Figure 27 suivante représente le mouvement de précession induit par le champ  $\vec{B}_0$  et pour les deux états quantiques  $m_\alpha$  et  $m_\beta$  :

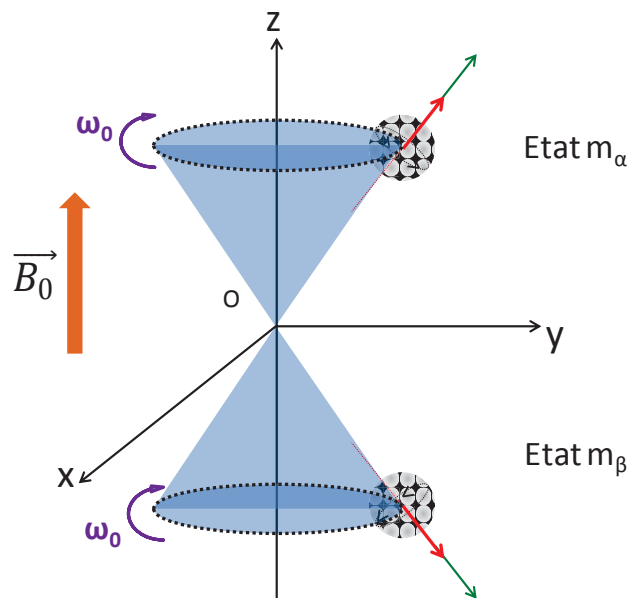


Figure 27 : Représentation de la précession des moments magnétiques selon l'état quantique

Par la suite, il faut considérer le fait qu'un certain nombre  $N$  de noyaux sont soumis au champ magnétique de force  $B_0$ . Ainsi, pour rendre compte de la proportion de chaque nombre selon l'état quantique considéré, Boltzmann a établi la loi suivante :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}$$

$N_\alpha$  et  $N_\beta$  représentent respectivement le nombre de spin à l'état quantique de  $\alpha$  et  $\beta$ . Les termes  $k_B$  et  $T$  correspondent respectivement à la constante de Boltzmann et à la température. La loi de Boltzmann permet d'affirmer qu'à l'équilibre thermique, les noyaux qui sont dans l'état quantique inférieur ( $\alpha$ ) sont en léger excès par rapport aux noyaux dans l'état quantique supérieur ( $\beta$ ). Ainsi la Figure 27 peut être simplifiée en représentant un unique vecteur  $\vec{M}$  dans le sens de  $\vec{B}_0$  et le long de l'axe z.  $\vec{M}$  représente la magnétisation macroscopique résultante des moments magnétiques individuels  $\vec{\mu}$ .

Afin d'observer le phénomène de résonance, les noyaux soumis au champ  $\vec{B}_0$  sont soumis à un deuxième champ d'induction magnétique  $\vec{B}_1$  perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  sous forme d'une impulsion. Lors de l'impulsion, le vecteur  $\vec{M}$  va basculer sur l'axe y comme le montre la Figure 28 suivante :

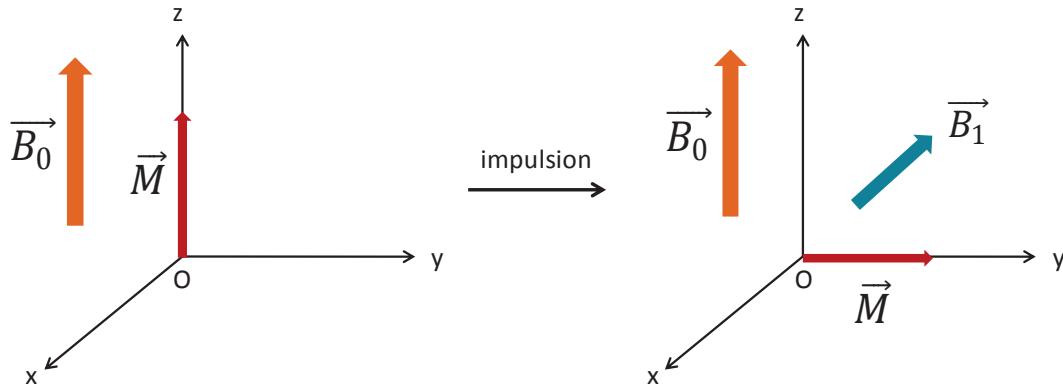


Figure 28 : Basculement de la magnétisation  $\vec{M}$  de l'axe z à l'axe y sous l'action d'une impulsion de force  $B_1$

A la fin de l'impulsion, le vecteur  $\vec{M}$  va revenir à sa position d'équilibre en tournant autour de l'axe z pendant un certain temps appelé le temps de relaxation. Etant donné que le retour à l'équilibre s'effectue autour de l'axe z, le vecteur  $\vec{M}$  possède trois composantes sur les trois axes. Ces trois composantes vont décrire une variation rectiligne sinusoïdale décroissante en fonction du temps selon leurs axes respectifs, comme le montre la Figure 29 suivante :

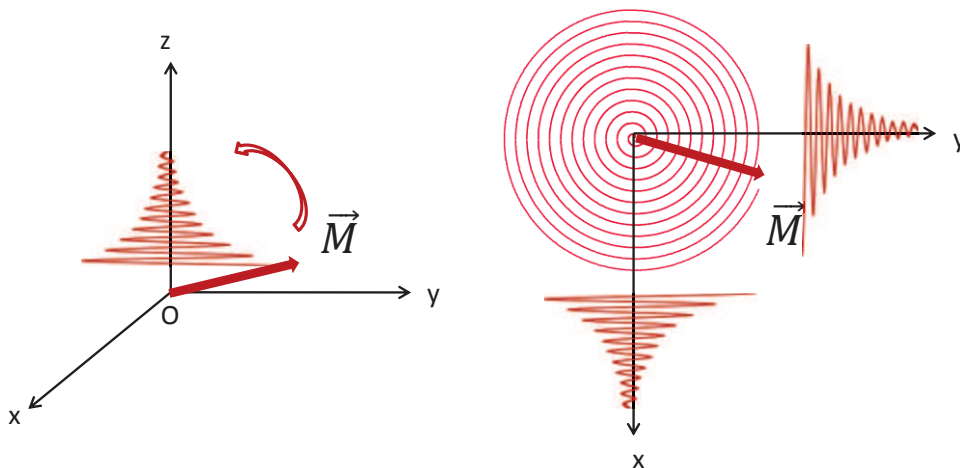


Figure 29 : Représentation de la variation sinusoïdale de la magnétisation  $\vec{M}$  selon chaque axe

Deux temps de relaxation sont alors définis pour décrire la décroissance sinusoïdale : le temps  $T_1$  représente le temps de relaxation longitudinale (axe z) et le temps  $T_2$  représente le temps de relaxation transversale (axe x ou y). Ils sont exprimés selon les relations suivantes :

$$M_z = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad M_{xy} = M_{xy0} e^{-\frac{t}{T_2}}$$

Les termes  $M_0$  et  $M_{xy0}$  représentent les valeurs des composantes  $M_z$  et  $M_{xy}$  à l'équilibre sur leurs axes respectifs. Par ailleurs, les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  sont similaires bien que  $T_2$  soit restreint à être inférieur ou égal à  $T_1$ . Les temps de relaxation dépendent des interactions moléculaires et de la variation du champ  $\vec{B}_0$ .

La spectroscopie RMN permet d'observer la décroissance libre de l'induction  $M_{xy}$  à travers ses deux composantes  $M_x$  et  $M_y$ . La terminologie anglaise F.I.D. est communément utilisée pour désigner cette décroissance. Par la suite, après la mesure du F.I.D., le signal est recalculé en utilisant la transformée de Fourier afin d'obtenir le spectre RMN conventionnel.

#### 1.1.1.4. Paramagnétisme des lanthanides

Dans le but de réaliser des analyses en spectroscopie RMN du  $^{31}\text{P}$ , il convient de ne pas utiliser un système possédant son propre magnétisme afin de ne pas perturber le signal obtenu par RMN. Or dans notre cas, l'étude porte sur la complexation de lanthanides et ceux-ci sont connus pour être des éléments paramagnétiques du fait de leurs électrons célibataires. Il faut alors choisir le lanthanide qui présente le plus faible paramagnétisme. Pour cela, la théorie sur le paramagnétisme permet de calculer le moment magnétique de chaque lanthanide et est donc présentée dans ce paragraphe-ci.

Précédemment, il a été montré qu'un électron est caractérisé par un moment de spin et un moment angulaire orbital. Le moment magnétique résultant d'un atome possédant plusieurs électrons est donc la somme de ces moments (angulaire orbital et de spin). Lorsque l'électron appartient à une couche électronique partiellement remplie, il est soumis à deux types de perturbations :

- Les moments orbitaux et de spin se couplent à l'échelle de l'électron et c'est leur somme qui, par couplage, donne le moment de l'atome. La somme des moments orbitaux est L et la somme des moments de spin est S.
- L et S se couplent à leur tour pour générer un vecteur supplémentaire J par un couplage Russell-Saunders avec  $J = L + S$ .

Un élément paramagnétique est donc composé d'atomes porteurs de moments magnétiques dus à la présence d'électrons non appariés (célibataires) dans leur configuration électronique, le paramagnétisme des ions libres dépend principalement de leur niveau fondamental. Afin d'exprimer le moment magnétique total  $\mu$ , le facteur de Landé g peut être calculé selon la relation suivante :

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

Lorsqu'un champ magnétique extérieur  $B_0$  est appliqué à l'atome, les composantes  $2J + 1$  appelées multiplets J se séparent d'un intervalle d'énergie de  $g \cdot \mu_B \cdot B_0$  ( $\mu_B$  pour le magnéton de Bohr qui représente l'unité des moments magnétique et vaut  $0,927 \cdot 10^{-20}$  c.g.s). Chaque état possède ainsi un moment magnétique associé  $\mu_i = g \cdot J_i \cdot \mu_B$ .

Par la suite, lorsque la largeur des multiplets J est comparable à kT, la susceptibilité paramagnétique  $\chi$  est calculée en faisant une pondération statistique suivant la loi de Boltzmann, ce qui donne la relation suivante :

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} J(J + 1)$$

Cette relation respecte la loi de Curie et permet ainsi d'exprimer le facteur de Curie C :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} \quad \text{avec} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} J(J + 1)$$

Le moment magnétique effectif peut alors être calculé pour l'atome en prenant la position de l'état fondamental selon la théorie de Hund (multiplicité maximale) tel que  $\mu_{eff} = g \sqrt{J(J + 1)}$

Ainsi, le calcul du moment magnétique effectif des lanthanides a été effectué et la Figure 30 suivante présente les valeurs des moments pour chaque lanthanide exprimés en  $\mu_B$  :

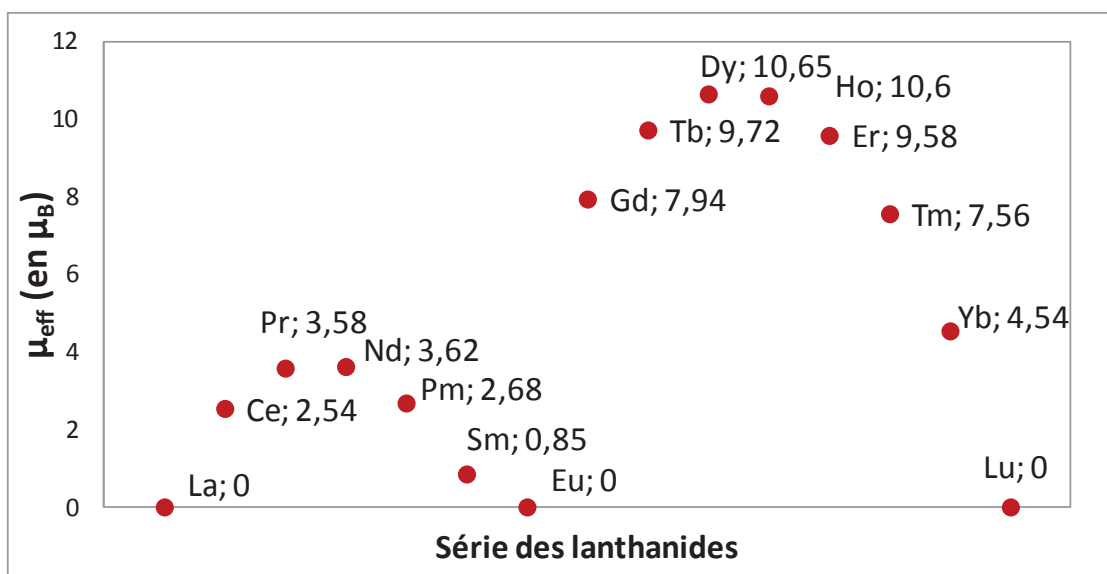


Figure 30 : Représentation des moments magnétiques effectifs des lanthanides selon la règle de Hund

Selon cette règle, il apparaît donc que les lanthanides La, Eu et Lu ont un moment magnétique nul. Cependant des expériences ont montrées que les moments magnétiques expérimentaux de Sm et Eu sont de 1,5 et 3,4  $\mu_B$ . Cet écart est dû à une séparation des multiplets J trop faible comparée à  $k_B T$ . La règle de Hund ne s'applique pas et la formule la plus adaptée est celle de Van Vleck où la loi de Curie n'est plus vérifiée.

Le choix du lanthanide pour l'étude de la complexation par RMN du  $^{31}\text{P}$  dans le chapitre IV portera ainsi sur un élément présentant expérimentalement un moment magnétique nul, le lanthane.

L'appareil utilisé est le spectromètre **Bruker Advance 400 MHz** équipé de quatre sondes liquides (directe, inverse, triple résonance et basse fréquence). La vitesse de rotation maximale de l'échantillon est de 18 kHz.

### I.1.2. Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

Le principe de la technique d'analyses par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) repose sur la mesure des émissions atomiques d'un atome excité à l'aide d'une source de plasma couplée par induction.

Le plasma est composé d'un gaz neutre et partiellement ionisé d'argon à pression ambiante et appauvri en électrons confiné dans un faible volume par une bobine inductive enroulée au sommet d'une torche en verre et générant des champs magnétiques. Le gaz ainsi stabilisé dans un état de plasma à hautes températures (4000 – 15000°K) permet d'apporter suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes d'un échantillon à analyser. Les atomes ionisés sont alors dans un état d'excitation instable et reviennent à leur état fondamental en émettant des rayonnements caractéristiques correspondant aux différentes transitions électroniques entre les niveaux d'énergie possible de l'atome considéré. À chaque transition électronique correspond une énergie dont la fréquence est spécifique à l'élément étudié et dont l'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de cet élément. Ainsi à l'aide des étalons de concentration connue, il est possible de quantifier la concentration de chaque élément par la spectrométrie d'émission atomique.

Le spectromètre d'émission atomique comprend différentes parties identifiées comme suit :

- Un système d'injection de l'échantillon dans le plasma (nébuliseur et pompe péristaltique)
- Une torche ICP composée de deux tubes en quartz pour le gaz et un tube d'alumine pour introduire l'échantillon au sein du plasma
- Un générateur à haute fréquence
- Un dispositif optique pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon (polychromateur)
- Un système de traitement du signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative du rayonnement émis
- Une interface informatique avec l'utilisateur

Dans cette thèse, l'appareil utilisé est un **Thermo Scientific iCAP 6300** possédant un détecteur CID (Charge Injection Device) et permettant l'utilisation d'une gamme de longueurs d'onde de 166 à 847 nm avec un plasma d'argon à 8000°K. Le Tableau 6 suivant présente les longueurs d'onde caractéristiques des éléments utilisés au cours des études qui vont suivre :

Élément étudié	Phosphore	Lanthane	Néodyme	Samarium	Europium
Longueurs d'onde (nm)	177,4	333,7	401,2	330,6	381,9
	178,2	379,4	406,1	359,2	412,9
	213,6	412,3	430,3	360,9	420,5

**Tableau 6 : Longueurs d'onde caractéristiques des éléments P, La, Nd, Sm et Eu pour les analyses par ICP-AES**

Les échantillons sont tous préparés de la même façon. Les solutions à analyser sont diluées entre cinq et dix fois dans l'acide nitrique à 2% afin de diminuer l'effet de la composition de la solution et d'approcher la composition des solutions étalons et pour éviter tout phénomène de saturation. En effet, les étalons sont préparés de façon à établir une gamme de concentrations connues en éléments donnés dans une matrice composée uniquement d'acide nitrique à 2%.

La limite de détection est estimée par plusieurs mesures répétitives d'une solution contenant une concentration connue de l'élément à analyser. A titre d'exemple, cette limite est estimée à 1 mg.L<sup>-1</sup> pour le néodyme, soit une concentration molaire de **0,007 mmol.L<sup>-1</sup>**. Cette limite de détection correspond ainsi à la plus petite valeur de concentration en néodyme que la mesure donne avec précision et justesse. Cette valeur de limite de détection à 0,007 mmol.L<sup>-1</sup> sera la valeur prise pour chaque élément analysé dans le chapitre III.

Par ailleurs, chaque série d'analyses des échantillons est ponctuée par l'analyse d'une solution de référence (échantillon de contrôle) de concentration connue afin de valider les valeurs de concentration de la série d'analyses. Au-delà d'une valeur de concentration différente de 5% par rapport à la concentration attendue, la série entière est considérée comme invalide.

### I.1.3. Spectrométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible repose sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique (photons) et un échantillon (molécules ou ions) dans le domaine des photons de longueurs d'onde de 190 à 1100 nm (proche UV et très proche IR). Le rayonnement provoque le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre selon les différents niveaux d'énergie possibles. Les orbitales

moléculaires (OM) sont construites à partir des orbitales atomiques (OA) et sont de différentes natures. Par exemple, les différentes OM construites à partir des OA s et p sont :

- Les OM construites à partir d'OA ayant un recouvrement axial :  $\sigma$
- Les OM construites à partir d'OA ayant un recouvrement latéral :  $\pi$
- Les OM non liantes : n
- Les OM antiliantes :  $\pi^*$
- Les OM antiliantes :  $\sigma^*$

Le spectrophotomètre UV-visible mesure alors l'intensité de la lumière  $I$  passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière  $I_0$  passant dans un échantillon de référence. Le rapport  $I/I_0$  est appelé transmittance et il permet d'en déduire l'absorbance  $A$  exprimée selon la loi de Beer-Lambert et en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  comme suit :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

Le terme  $\varepsilon_\lambda$  représente l'absorbance molaire de l'élément analysé,  $C$  désigne la concentration molaire de l'élément et  $l$  la longueur de la cuve contenant l'échantillon.

L'analyse de l'absorbance permet donc de remonter à une concentration de l'élément et permet également de mettre en évidence les raies d'absorption caractéristiques des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires. Le traitement du signal après l'analyse d'un échantillon par UV-visible donne un spectre d'absorbance représentant l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, comme par exemple le spectre d'absorbance d'une solution de  $\text{Nd}^{3+}$  dans l'eau représenté sur la Figure 31 suivante :

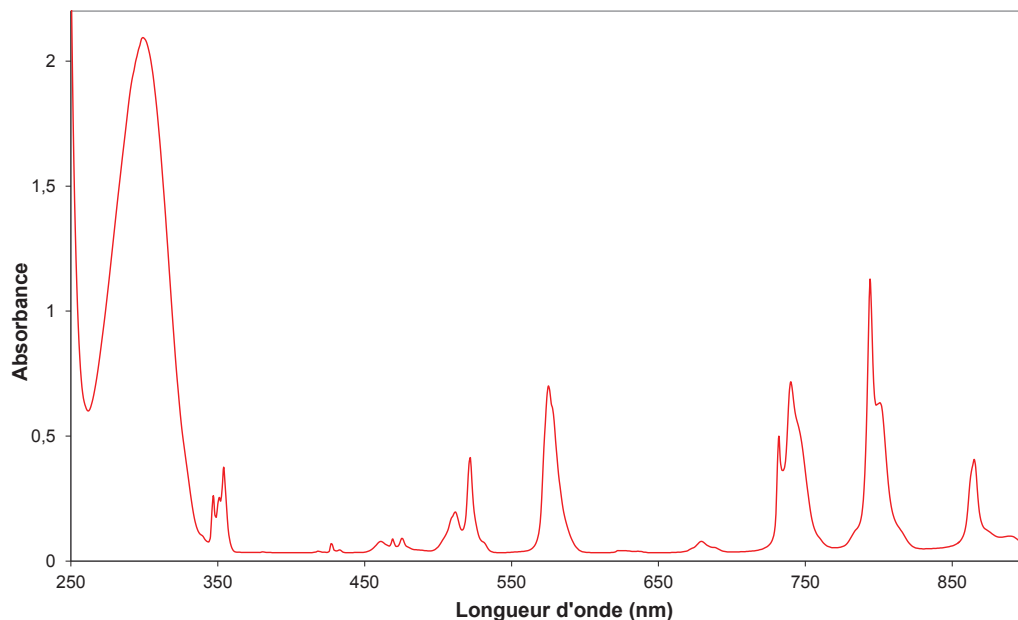


Figure 31 : Spectre UV-visible d'une solution de Nd à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans l'eau

Les spectres UV-visible des métaux de transition résultent des électrons des couches 3d et 4d. Les spectres sont généralement larges, souvent dans le domaine du visible et particulièrement affectés par la présence de ligands ou de solvants. En revanche les spectres UV-visible des lanthanides

résultent des électrons appartenant aux couches 4f (5f pour les actinides). Ces électrons sont écrantés et peu influencés par le milieu extérieur et cela induit des spectres très fins et faiblement influencés par la présence de ligands et de solvants. Cependant, les complexes entre un lanthanide et un ligand chélatant permettent l'observation d'une absorption où les électrons sautent d'une orbitale moléculaire centrée sur le ligand à une orbitale moléculaire centrée sur le l'ion lanthanide. Cette transition est particulièrement intense et peut être observée sur un spectre UV-visible. Cette propriété des ligands à rendre visible les électrons de la couche 4f sera utilisée dans le chapitre III.

En pratique, l'appareil utilisé est un spectromètre **Shimadzu UV-1800** qui permet d'analyser l'absorbance sur une gamme de longueurs d'onde de 190 à 1100 nm avec une résolution de 1 nm. La source de lumière provient d'une lampe au tungstène entre 350 et 1100 nm et une lampe au deutérium entre 190 et 350 nm. Le système photométrique utilise une optique à double faisceau avec une photodiode en silice en guise de détecteur.

Les échantillons analysés par spectrométrie UV-visible sont placés dans des cuves de quartz afin d'élargir la gamme des longueurs de 300 à 1100 nm, étant donné que les cuves en polystyrène absorbent pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. La longueur de la cuve peut varier entre 1 et 5 cm selon la concentration de l'échantillon.

## I.2. Techniques de diffusion de rayonnements

### I.2.1. Phénomènes de diffusion

Les techniques d'analyses basées sur les phénomènes de diffusion d'un rayonnement permettent d'obtenir des informations sur la structure de la matière qui interagit avec le rayonnement. En effet, lorsqu'une solution composée d'objets diffusants est traversée par un rayonnement incident, chaque objet diffuse dans toutes les directions de l'espace une partie du faisceau incident.

Les trois techniques principales basées sur les phénomènes de diffusion d'un rayonnement incident sont : la diffusion de la lumière, la diffusion des rayons X et la diffusion des neutrons. Les rayonnements électromagnétiques peuvent donc être la lumière, les rayons X et les neutrons et sont diffusés par les électrons (lumière, rayons X) ou le noyau (neutrons) des différents atomes constituant l'échantillon. Ces techniques d'analyses utilisent différentes gammes de longueurs d'onde pour le rayonnement incident telles que :

- Pour la diffusion de lumière :  $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$
- Pour la diffusion de neutrons :  $0,1 \text{ nm} < \lambda < 2,5 \text{ nm}$
- Pour la diffusion des rayons X :  $0,02 \text{ nm} < \lambda < 0,2 \text{ nm}$

La diffusion d'un rayonnement consiste à soumettre un échantillon à un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et d'analyser le rayonnement diffusé de vecteur  $\vec{n}$  en fonction de l'angle d'observation  $\vartheta$ . Un vecteur d'onde  $\vec{q}$  est défini et représenté sur la Figure 32 suivante comme la différence entre le vecteur du faisceau diffusé et le vecteur du faisceau incident tel que  $\vec{q} = \vec{n} - \vec{k}$  :



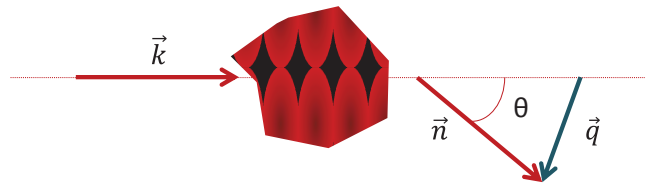


Figure 32 : Schéma de principe de la diffusion d'une particule avec  $\vec{k}$  vecteur incident,  $\vec{n}$  vecteur diffusé à un angle  $\theta$  et  $\vec{q}$  vecteur d'onde obtenu par la différence  $\vec{n} - \vec{k}$

Le module du vecteur d'onde de diffusion  $q$  dépend de la longueur d'onde du faisceau et de l'angle de diffusion. Il peut être exprimé selon l'Équation I-1 suivante :

Équation I-1

$$q = \left( \frac{4\pi}{\lambda} \right) \sin \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

Par la suite, un détecteur mesure de la variation d'intensité du faisceau en fonction du vecteur d'onde et la formule générale de l'intensité  $I(q)$  est donnée par l'Équation I-2 suivante :

Équation I-2

$$I(q) = \text{Contraste} \cdot P(q) \cdot S(q)$$

Les termes  $P(q)$  et  $S(q)$  représentent respectivement le facteur de forme et le facteur de structure des objets diffusants. Le contraste est un paramètre important à prendre en compte lors des analyses par diffusion d'un rayonnement. Les trois techniques précédentes utilisent différents contrastes :

- La diffusion de lumière utilise le contraste dû à la différence d'indice de réfraction
- La diffusion des rayons X utilise le contraste dû à la différence de densité électronique
- La diffusion des neutrons utilise le contraste dû à la différence de longueur de diffusion cohérente entre les atomes

Les trois techniques sont alors complémentaires pour caractériser des échantillons à différentes échelles spatiales. Dans le cas de l'étude de solutions contenant des micelles de copolymères, composées d'un cœur et d'une couronne de polymères, l'inverse du module de  $q$  ( $q^{-1}$ ) peut être assimilé à l'échelle d'observation du système.

Aux faibles valeurs de  $q$ , l'échelle d'observation est large et permet d'extraire des grandeurs telles que le nombre et la masse molaire des micelles en solution. Aux valeurs de  $q$  intermédiaires, les grandeurs accessibles sont les différents rayons de l'objet tels que les rayons de giration pour les polymères et les rayons hydrodynamiques des micelles. Aux grandes valeurs de  $q$ , la structure interne des objets peut être observée, ce qui permet d'extraire les grandeurs telles que le rayon de cœur des micelles et la taille de la couronne de polymères. Aux très grandes valeurs de  $q$ , la conformation interne des chaînes de polymères constituant les micelles peut être observée. Les différentes échelles spatiales sont représentées sur la Figure 33 suivante :

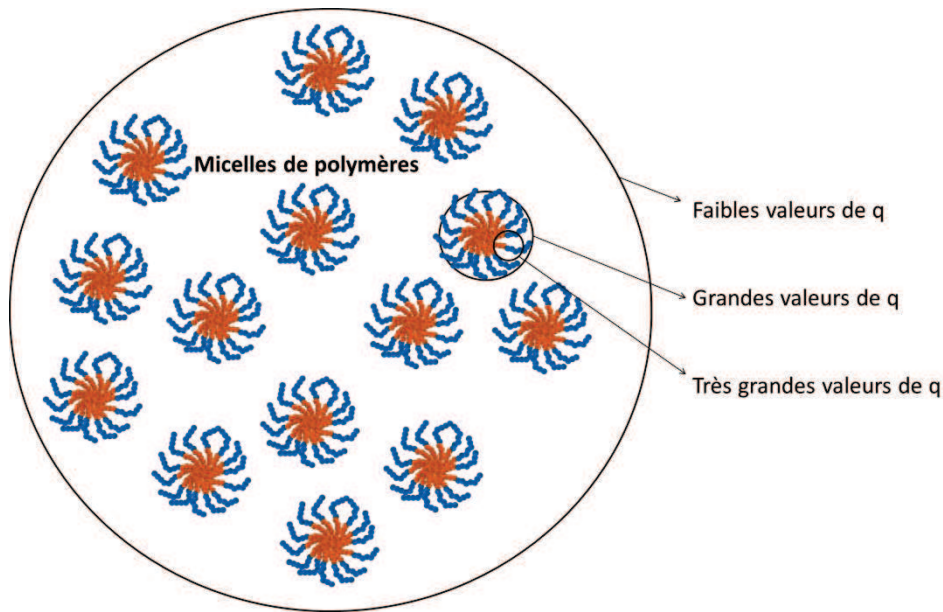


Figure 33 : Représentation des différentes échelles spatiales selon la valeur de  $q$  pour une solution contenant des micelles de polymères

### I.2.2. La diffusion de la lumière en mode dynamique (DLS)

La diffusion de la lumière en mode dynamique permet d'étudier la fluctuation dans le temps de la lumière diffusée par les objets diffusants en solution aux très faibles valeurs de  $q$ . En effet, ces fluctuations induites par le mouvement brownien des particules sont susceptibles de provoquer un élargissement de la raie spectrale incidente. L'étude de cet élargissement par analyse temporelle du signal diffusé permet d'accéder à la dynamique des systèmes étudiés et notamment aux temps de relaxation des particules et à leurs coefficients de diffusion (**Klok et al.**). En diffusion dynamique de la lumière, c'est la fonction d'auto-corrélation temporelle normée de l'intensité diffusée  $g^2(q,t)$  pour un angle d'observation donné qui est accessible selon l'Equation I-3 suivante :

#### Equation I-3

$$g^2(q, t) = 1 + |Le^{-\Gamma t}|^2$$

Le terme  $\Gamma$  représente la fréquence de relaxation de la fonction d'auto-corrélation temporelle normée des fluctuations de concentrations et le terme  $L$  représente la constante de la transformée de Laplace.

La fréquence de relaxation  $\Gamma$  est reliée à un coefficient de diffusion d'objets. Ainsi pour un phénomène purement diffusif et à une concentration donnée en objets diffusants, chaque temps de relaxation  $\tau$  ( $1/\Gamma$ ) est associé à un coefficient de diffusion apparent  $D$  par la relation de Fick :

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2}$$

La valeur du coefficient d'autodiffusion  $D_0$  est obtenue en prenant en compte la dépendance de  $D$  vis-à-vis de la concentration ( $c$ ) et du vecteur d'onde ( $q$ ) selon l'expression :

$$D = D_0(1 + Ac + \dots)(1 + Bq^2 + \dots)$$

Les termes A et B sont des paramètres caractéristiques propres au système étudié. Le coefficient  $D_0$  est donc mesuré par extrapolation à angle nul puis à concentration nulle. C'est à partir de ce coefficient que l'on peut calculer le rayon hydrodynamique réel des objets diffusants en supposant qu'ils ont une forme sphérique et qu'ils sont relativement dilués. Ce rayon hydrodynamique  $r_h$  est exprimé en utilisant la relation de Stokes-Einstein :

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_0}$$

Les termes  $k_B T$  et  $\eta_0$  représentent respectivement le facteur d'énergie de Boltzmann et la viscosité du solvant.

Dans le cadre de cette thèse, l'appareil utilisé est le **Zetasizer Nano ZS de Malvern** qui permet de mesurer des tailles entre 0,3 nm et 10  $\mu\text{m}$ . La source de lumière est un rayon laser He-Ne à une longueur d'onde de 633 nm et l'angle de détection peut être de 13 ou 173°.

Les échantillons sont placés dans des cuves en polystyrène et sont analysés à 20°C en utilisant la viscosité du solvant qui est l'eau dans notre cas.

### I.2.3. La diffusion aux petits angles (neutrons et rayons X)

La diffusion aux petits angles permet de mesurer la forme, la taille et l'organisation d'objets (ou particules) dispersés dans un milieu homogène. Les tailles caractéristiques sondées dépendent de la longueur d'onde du rayonnement et varient entre 1 et 100 nm. Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées sur le réacteur Orphée, sur le site du CEA Saclay alors que les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées à l'ICSM dans un appareil de laboratoire. La technique expérimentale de la diffusion aux petits angles est illustrée sur la Figure 34 ci-dessous :

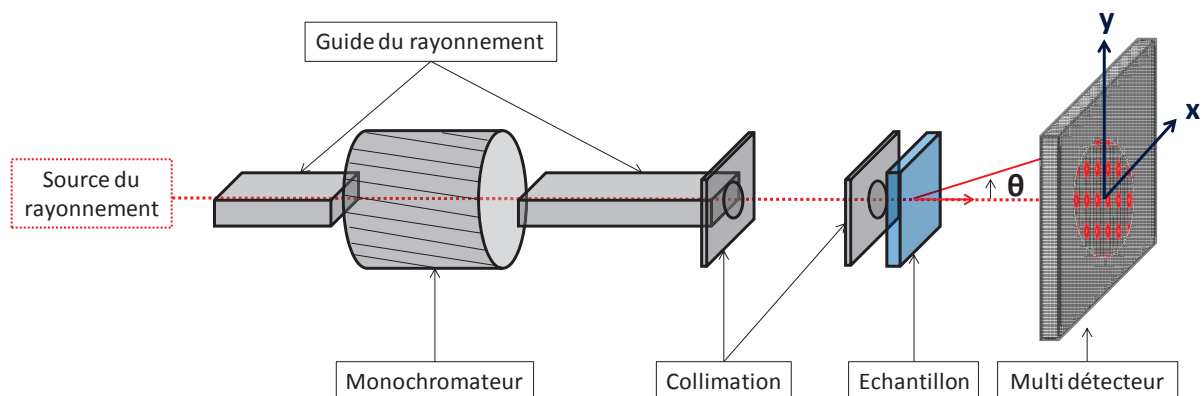


Figure 34 : Schéma de la technique de diffusion des neutrons

La technique consiste à faire passer un flux de neutrons ou de rayons X à travers un guide. Le flux passe ensuite par un monochromateur qui permet de choisir la longueur d'onde  $\lambda$ . Dans le cas des rayons X, l'origine du rayonnement est une source au molybdène (raie  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ) alors que les neutrons sont produits dans le réacteur nucléaire Orphée. Le flux traverse ensuite des collimateurs qui définissent la résolution du signal. Une fois que le flux est collimaté, il traverse alors l'échantillon et celui-ci diffuse une partie du faisceau incident dans toutes les directions de l'espace. Le multi

détecteur recueille au final une partie du faisceau diffusé et mesure la variation d'intensité du faisceau en fonction du vecteur d'onde  $q$ .

Les courbes de diffusion sont donc définies par une gamme de vecteurs d'onde  $q$ . Dans le cas des rayons X, le type d'appareillage utilisé fait que la distance échantillon – détecteur et la longueur d'onde sont fixes pour des valeurs respectives de 700 mm et 0,71 Å. En revanche, en ce qui concerne la diffusion de neutrons, plusieurs configurations ont été nécessaires pour couvrir la gamme de vecteur d'onde voulue. Le spectromètre PACE du réacteur Orphée permet de faire varier la distance échantillon – détecteur afin de faire varier l'angle de diffusion. Les trois configurations utilisées lors des expériences menées au cours de cette thèse étaient les suivantes : 12 Å – 5 m ; 6 Å – 5 m ; 6 Å – 1 m.

L'intensité brute mesurée  $I(q)$  dépend des conditions de mesures telles que la longueur d'onde, l'épaisseur de l'échantillon, le type de cellule utilisée pour l'échantillon. Afin d'obtenir un signal reflétant uniquement la diffusion de l'échantillon à l'intérieur de la cellule, des étapes de soustraction du bruit de fond, de la cellule vide sont nécessaires. Dans le cas des neutrons, les données sont également normalisées par le signal de l'eau pour corriger la sensibilité des détecteurs. L'expression de  $I(q)$  est alors donnée par l'Équation I-2 suivante :

**Équation I-4**

$$I(q) = \phi \cdot V_{\text{objet}} \cdot \Delta\rho^2 \cdot P(q) \cdot S(q)$$

Les termes  $\phi$  et  $V_{\text{objet}}$  représentent respectivement la fraction volumique et le volume de l'objet diffusant. Les termes  $P(q)$  et  $S(q)$  représentent respectivement le facteur de forme (taille et forme de l'objet, interactions intra-objet) et le facteur de structure (arrangement spatial des objets, interactions inter-objets).

Le terme  $\Delta\rho$  représente le contraste, à savoir la différence entre la densité de longueur de diffusion des objets diffusants et celle du solvant comme exprimée dans l'Équation I-5 ci-après :

**Équation I-5**

$$\Delta\rho = \rho_{\text{objets}} - \rho_{\text{solvant}}$$

Le contraste entre le solvant et les objets diffusants doit être suffisamment grand pour obtenir une grande intensité diffusée. Les valeurs de contraste sont différentes selon la technique utilisée. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes alors que les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques. Ainsi, le SAXS est utilisé pour caractériser des objets présentant une masse élémentaire élevée par rapport à son milieu. C'est la raison pour laquelle cette technique est surtout utilisée dans le chapitre V afin de caractériser l'organisation de la silice qui précipite en fin de procédé. Par ailleurs, le SANS est très utilisé pour caractériser l'arrangement de molécules organiques en solution dans l'eau en raison de la grande différence d'interactions entre les neutrons et H<sub>2</sub>O ou D<sub>2</sub>O. En effet, ces deux solvants sont chimiquement très proches, mais sont très différents en ce qui concerne leur interaction avec un faisceau de neutrons. Les échantillons sont donc préparés dans le D<sub>2</sub>O. Les molécules organiques à caractériser sont généralement très riches en atomes d'hydrogène, ce qui assure un contraste élevé. C'est la raison pour laquelle la technique de SANS a été surtout utilisée dans le chapitre IV pour caractériser l'arrangement des micelles de tensioactifs sous l'effet de l'ajout d'un complexe organophosphoré – Nd.

La densité de longueur de diffusion  $\rho$  est définie comme étant égale à la somme des longueurs de diffusion cohérentes  $b_{\text{atome}}$  de tous les atomes constituant les molécules diffusantes, divisée par le volume moléculaire  $V$  comme dans l'Équation I-6 ci-dessous :

$$\text{Équation I-6} \\ \rho = \frac{\sum_{\text{atomes}} n_{\text{atome}} b_{\text{atome}}}{V}$$

Le Tableau 7 suivant présente les valeurs de densité de longueur de diffusion neutronique pour les différents composés utilisés dans ce travail de thèse. La valeur de H<sub>2</sub>O est simplement indiquée pour information afin de bien comprendre la spécificité de cette technique :

Composé	POE	POP	P123	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$\rho_{\text{composé}} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$0,571 \cdot 10^{10}$	$0,347 \cdot 10^{10}$	$0,414 \cdot 10^{10}$	$-0,562 \cdot 10^{10}$	$6,41 \cdot 10^{10}$

Tableau 7 : Valeurs de densité de longueur de diffusion neutronique pour quelques composés utilisés dans le cadre de la thèse

La technique de SANS a donc été utilisée pour caractériser les solutions aqueuses préparées lors de ce travail. Les modèles décrits dans les paragraphes suivants ont donc été appliqués à cette technique.

### 1.2.3.1. Interprétation graphique et géométrique d'une solution diluée

Grâce à l'Équation I-2 et pour des solutions diluées, l'allure d'une courbe classique représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde est tracée comme sur la Figure 35 ci-dessous :

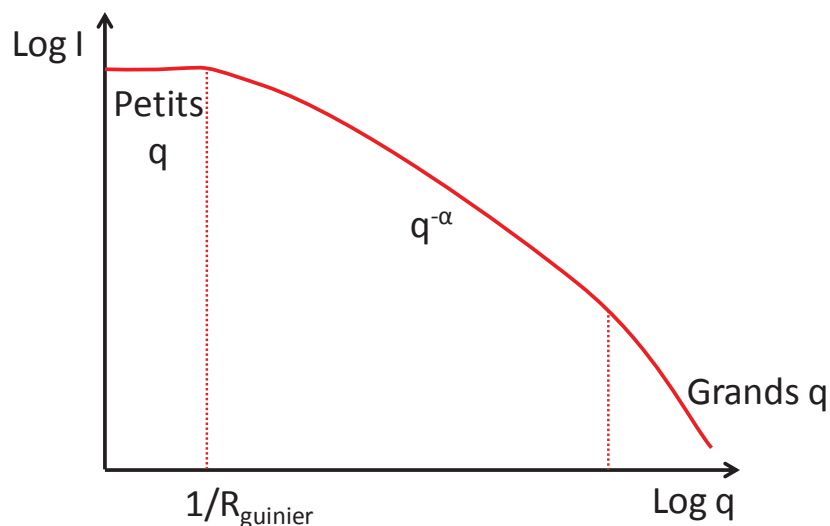


Figure 35: Courbe de diffusion représentant l'intensité  $I$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  pour une solution diluée

Trois domaines distincts sont identifiables sur la Figure 35 à partir de l'allure de cette courbe. Le premier domaine correspondant aux faibles valeurs de  $q$ . La limite des valeurs de  $q$  peut être décrite en utilisant l'approximation de **Guinier** qui est formulée comme dans l'Équation I-7 suivante :

**Équation I-7**

$$I(q) = I_0 e^{-\frac{(q.R_{guinier})^2}{3}}$$

Le terme  $R_{guinier}$  est alors défini comme le rayon de giration de l'objet diffusant. Il représente le rayon d'une sphère en sachant que l'approximation de Guinier n'est valable que pour  $q.R_{guinier} \ll 1$ . En traçant le logarithme de l'intensité diffusée en fonction de  $q^2$ , la pente négative de la droite qui en résulte est proportionnelle au carré du rayon de giration dans le cas d'objets de taille moyenne identique.

Par ailleurs, le rayon de giration peut être relié au rayon hydrodynamique  $R_h$  obtenu par DLS selon l'Équation I-8 suivante (**Grimes et al.**) :

**Équation I-8**

$$R_{guinier}^2 = \frac{3}{5} R_h^2$$





Par la suite, si  $q$  tend vers zéro le facteur  $P(q)$  est égal à 1. La valeur de l'intensité diffusée est donc égale à  $I_0$  et l'Équation I-2 devient l'Équation I-9 suivante :

**Équation I-9**

$$I_0 = \varphi \cdot V_{objet} \cdot \Delta\rho^2$$

Dans le cas des micelles, nous pouvons accéder à la valeur du volume d'un objet qui est égale au produit du nombre d'agrégation par le volume d'une molécule de tensioactif.

Le deuxième domaine intermédiaire est celui où l'intensité diffusée est fonction de la pente de la courbe avec une pente en  $q^{-\alpha}$ . L'exposant  $\alpha$  est la valeur caractéristique de la forme de l'objet ou particule, comme le montre le Tableau 8 ci-après :

Nature de l'objet	Représentation spatiale	Valeur de $\alpha$
Sphères		4
Disques		2
Bâtonnets, cylindres		1
Polymères		Chaîne gaussienne : 2 Chaîne à volume exclu : 1,7

**Tableau 8 : Forme des objets en solution selon la valeur de  $\alpha$  en SANS**

Le dernier domaine correspond aux grandes valeurs de  $q$  et il informe sur l'interface des objets.

***1.2.3.2. Modèles d'ajustement numériques***

Des modèles d'ajustement numériques ont été élaborés afin d'approximer la courbe de diffusion de neutrons représentant l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  avec une courbe

d'équation définie. Ce paragraphe présente les modèles d'ajustement numériques utilisés dans le cadre de cette thèse à l'aide du logiciel SASfit.

Les modèles utilisés décrivent la forme et la structure des micelles constituées de copolymères à bloc. Il est supposé que les copolymères à bloc sont constitués d'une partie pour laquelle le solvant est « mauvais » et d'une partie pour laquelle le solvant est « bon » (hydrophobe et hydrophile pour un milieu aqueux).

### I.2.3.2.1. Facteur de forme

Le facteur de forme d'une micelle est alors défini selon les quatre termes différents qui sont :

- L'auto corrélation du cœur de la micelle  $N_{ag}^2 \beta_{coeur}^2 P_{coeur}(q)$
- L'auto corrélation des chaînes de polymère  $N_{ag} \beta_{couronne}^2 P_{corona}(q)$
- Le terme croisé entre le cœur et les chaînes de polymère  $2N_{ag}^2 \beta_{coeur} \beta_{corona} S_{coeur,corona}(q)$
- Le terme croisé entre les différentes chaînes de polymère  $N_{ag}(N_{ag} - 1) \beta_{corona}^2 S_{corona,corona}(q)$

L'intensité diffusée d'une micelle peut alors être exprimée comme la somme de ces quatre contributions selon l'équation de **Pedersen et Gerstenberg** suivante :

#### Équation I-10

$$I_{mic} = N_{ag}^2 \beta_{coeur}^2 P_{coeur}(q) + N_{ag} \beta_{corona}^2 P_{corona}(q) + 2N_{ag}^2 \beta_{coeur} \beta_{corona} S_{coeur,corona}(q) + N_{ag}(N_{ag} - 1) \beta_{corona}^2 S_{corona,corona}(q)$$

Le terme  $N_{ag}$  représente le nombre d'agrégation des micelles. Les termes  $\beta_{corona} = V_{corona}(\rho_{corona} - \rho_{solv})$  et  $\beta_{coeur} = V_{coeur}(\rho_{coeur} - \rho_{solv})$  représentent respectivement la longueur de diffusion excédante d'un bloc situé dans la couronne et dans le cœur. Les termes  $V_{corona}$  et  $V_{coeur}$  représentent le volume d'un bloc polymère dans la couronne ou le cœur. Les termes  $\rho_{corona}$  et  $\rho_{coeur}$  désignent les densités de longueur de diffusion relatives respectivement à la couronne et au cœur tandis  $\rho_{solv}$  est la densité de longueur de diffusion du solvant. Les fonctions  $P_{coeur}(q)$ ,  $P_{corona}(q)$ ,  $S_{corona,corona}(q)$  et  $S_{coeur,corona}(q)$  sont respectivement définies comme le facteur de forme du cœur des micelles  $P_{coeur}(q)$ , le facteur de forme des chaînes de polymères dans la couronne micellaire  $P_{corona}(q)$ , le facteur d'interaction entre les chaînes de polymères de la couronne micellaire  $S_{corona,corona}(q)$  et le facteur d'interaction entre les chaînes de polymère du cœur et de la couronne micellaire  $S_{coeur,corona}(q)$ . La valeur de tous ces termes est proche de 1 lorsque  $q$  tend vers 0. La définition de ces fonctions dépend de la forme théorique du cœur qui dans notre cas est assimilée à une ellipsoïde.

Le modèle d'ajustement choisi est un modèle représentant une micelle à cœur ellipsoïdal à semi-axes  $(R_{coeur}, R_{coeur}, \epsilon R_{coeur})$ . Le terme  $\epsilon$  désigne l'excentricité de l'ellipse telle que pour  $\epsilon = 1$  l'ellipse est une sphère de rayon  $R_{coeur}$ . Les quatre fonctions précédentes sont alors exprimées selon ce modèle comme suit :

**Équation I-11**

$$P_{coeur}(q, R_{coeur}, \varepsilon) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi^2(qr(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha)) \sin \alpha d\alpha$$

**Équation I-12**

$$\text{Avec } \Phi(qR) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3}$$

**Équation I-13**

$$\text{Et } r(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha) = R_{coeur} \sqrt{\sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cos^2 \alpha}$$

Le facteur de forme des chaînes de polymère constituant la couronne micellaire est celui d'une chaîne gaussienne :

**Équation I-14**

$$P_{corona}(q, R_g) = 2 \frac{e^{-R_g^2 q^2} - 1 + R_g^2 q^2}{R_g^4 q^4}$$

Avec  $R_g$  le rayon de giration du polymère dans la couronne micellaire.

Enfin, les termes d'interaction des chaînes de polymères de type cœur-couronne et couronne-couronne sont indiqués ci-dessous :

**Équation I-15**

$$S_{coeur,corona}(q, R_{coeur}, \varepsilon, R_g, d) = \varphi(qR_g) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi(qr(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha)) \frac{\sin(qr(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha) + dR_g)}{q(r(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha) + dR_g)} \sin \alpha d\alpha$$

**Équation I-16**

$$S_{corona,corona}(q, R_{coeur}, d, R_g) = \varphi^2(qR_g) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left( \frac{\sin(q(r(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha) + dR_g))}{q(r(R_{coeur}, \varepsilon, \alpha) + dR_g)} \right)^2 \sin \alpha d\alpha$$

Avec  $d$ , le facteur de non pénétration des chaînes de la couronne dans le cœur micellaire. Si  $d$  est proche de 1, cela indique que les chaînes polymères de chaque partie de la micelle ne sont pas interpénétrées.

**I.2.3.2.2. Notion de polydispersité**

La plupart des cas réels font état d'objets polydisperses en solution. Les suspensions colloïdales monodisperses sont très rares. Cette tendance se vérifie également dans le cas des micelles de copolymères triblocs. Il est connu que ces systèmes sont polydisperses notamment en raison du mode de synthèse des copolymères triblocs qui implique que les degrés de polymérisation de chaque bloc peuvent varier.



Il est donc nécessaire de définir un modèle considérant des micelles polydisperses pour pouvoir ajuster parfaitement les séries de données. En pratique, l'allure des courbes de diffusion relatives à un système présentant des tailles monodisperses décrit de fortes oscillations très marquées pour les grandes valeurs de vecteur d'onde. Or, ces oscillations ne sont que rarement observées. La prise en compte d'une polydispersité sur la taille des cœurs micellaires permet d'atténuer ces oscillations, jusqu'à totalement les lisser pour les cas les plus polydisperses.

Il existe plusieurs lois pouvant régir la polydispersité des objets micellaires en solution. Dans notre cas, une loi log-normale appliquée sur le rayon des cœurs de micelle  $R_{\text{cœur}}$  a été choisie :

Équation I-17

$$\text{LogNorm}(R_{\text{cœur}}, \mu, \sigma, p) = \frac{N}{C_{LN}} \frac{1}{R_{\text{cœur}}^p} \exp\left(-\frac{\ln(R_{\text{cœur}}/\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

Où  $\mu$ ,  $\sigma$  et  $p$  sont des paramètres propres à la loi log-normale et  $N$  est la densité micellaire en nombre d'objets par unité de volume.

$C_{LN}$  est défini comme suit :

Équation I-18

$$C_{LN} = \sqrt{2\pi}\sigma\mu^{1-p} \exp\left((1-p)^2 \frac{\sigma^2}{2}\right)$$

Cette fonction permet donc de considérer que les cœurs de micelle présentent une distribution de taille plus ou moins marquée. À titre d'exemple, la Figure 25 suivante présente différents cas, avec l'influence de chaque paramètre sur la distribution de taille log-normale correspondante :

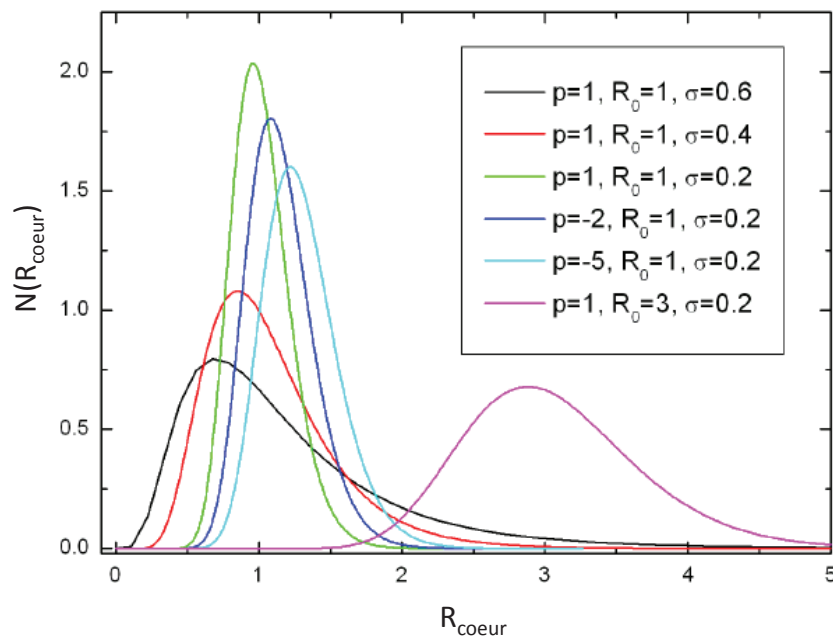


Figure 36 : Distribution de taille log-normale en fonction de  $R_{\text{cœur}}$

### I.2.3.2.3. Facteur de structure

De la même manière qu'un facteur de forme a été défini pour décrire la forme des objets, il faut également considérer un facteur de structure qui prenne en compte les interactions inter-micellaires. Il existe de nombreux modèles pour décrire un facteur de structure mais uniquement trois modèles sont utilisés dans le cadre de cette thèse :

- Le modèle des sphères dures sans interaction attractive ou répulsive
- Le modèle des sphères dures avec interaction attractive
- Le modèle d'agrégation fractale de sphères dures

Le premier modèle repose sur l'approximation de **Percus et Yevick** (PY) qui suppose que les objets diffusants (micelles) sont assimilés à des sphères dures dispersées dans le milieu et sans interactions entre-elles. Le modèle de PY permet d'écrire la relation suivante :

$$S_{SD}(q, R_{SD}, \varphi) = \frac{1}{1 + 24\varphi \frac{G(\varphi, qR_{SD})}{qR_{SD}}}$$

Les termes  $R_{SD}$  et  $\varphi$  représentent respectivement le rayon des sphères dures et la fraction volumique. Le terme  $G$  est une fonction trigonométrique exprimée ci-dessous :

$$G(q) = \alpha \frac{\sin A - A \cos A}{A^2} + \beta \frac{2A \sin A + (2 - A^2) \cos A - 2}{A^3} + \gamma \frac{-A^4 \cos A + 4((3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6)}{A^5}$$

Les termes  $A, \alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont définis tel que :

$$\begin{aligned} A &= 2R_{SD}q \\ \alpha &= \frac{(1 + 2\varphi)^2}{(1 - \varphi)^4} \\ \beta &= -6\varphi \frac{\left(1 + \frac{\varphi}{2}\right)^2}{1 - \varphi} \\ \gamma &= \frac{\varphi\alpha}{2} \end{aligned}$$

$R_{SD}$  représentant le rayon des sphères dures peut alors être déterminé par ce modèle d'ajustement du facteur de structure. Le  $R_{SD}$  peut s'apparenter au rayon hydrodynamique des micelles qui est déterminé par la diffusion de la lumière en mode dynamique.

Le deuxième modèle repose sur la théorie de Baxter décrivant l'attraction ou adhésion des sphères dures entre-elles. Il permet d'exprimer le facteur de structure en fonction de l'indice  $s$ ,  $s$  représentant la propension à adhérer ou force adhésive (en anglais « stickiness ») des objets sphériques diffusants, indiquant une interaction entre les sphères dures. Le facteur de structure s'exprime alors tel que :

$$S_{SDattract}(q, R_{HS}, \varphi, s) = \frac{1}{1 - C(q)}$$

Avec la fonction C(q) définie selon l'expression suivante :

$$C(q) = 2 \frac{\eta\lambda}{A} \sin A - 2 \frac{\eta^2\lambda^2}{A^2} (1 - \cos A) \\ - \left\{ \alpha A^3 (\sin A - A \cos A) + \beta A^2 (2A \sin A - (A^2 - 2) \cos A - 2) \right. \\ \left. + \frac{\eta\alpha}{2} ((4A^3 - 24A) \sin A) - (A^4 - 12A^2 + 24) \cos A + 24 \right\} \times 24 \frac{\eta}{A^6}$$

Les termes  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont définis tels que :

$$\eta = \varphi \left( \frac{2R_{SD}}{2R_{SD}} \right)^3 \\ \gamma = \varphi \frac{1 + \frac{\eta}{2}}{3(1 - \eta)^2} \\ \lambda = \frac{6}{\eta} \left( s + \frac{\eta}{1 - \eta} - \sqrt{\left( s + \frac{\eta}{1 - \eta} \right)^2 - \gamma} \right) \\ \beta = - \frac{3\eta(2 + \eta)^2 - 2\lambda\eta(1 - \eta)(1 + 7\eta + \eta^2) + (2\lambda\eta(1 - \eta))^2(2 + \eta)}{2(1 - \eta)^4} \\ \alpha = \frac{(1 + 2\eta - 2\lambda\eta(1 - \eta))^2}{(1 - \eta)^4}$$

Ce modèle permet donc d'obtenir le rayon des sphères dures avec également la force adhésive entre les objets diffusants (micelles).

Le troisième modèle donné par **Sorensen et al.** (1992 et 1999) suppose que les objets diffusants sont des sphères dures qui s'organisent en suivant une fonction de corrélation de paire  $g(r)$  qui décrit le nombre total d'objets inclus dans une sphère de rayon  $r$  centrée sur un objet central exprimée selon la relation :

$$\varphi g(r) = \frac{D}{4\pi r_0} r^{D-3}$$

Les termes  $D$  et  $r_0$  représentent respectivement la dimension fractale et le rayon de l'objet central. Le facteur de structure est alors exprimé selon la relation :

$$S(q) = 1 + 4\pi\varphi \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr$$

Le modèle de sphères dures avec fractalité permet donc d'obtenir les paramètres  $D$  pour la dimension fractale et  $r$  qui représente le rayon de l'agrégat composé de plusieurs sphères dures en interaction fractale.

### I.3. Technique d'analyse par l'imagerie wet-STEM

La technique de « wet-STEM » ou mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) en milieu hydraté est complémentaire de la technique ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*) qui permet d'observer uniquement des objets hydratés en surface et avec peu de contraste et de résolution. Le mode STEM en milieu humide permet l'observation en microscopie électronique par transmission d'échantillons non conducteurs, liquides et comportant des objets aux caractéristiques nanométriques. Le montage expérimental est inspiré de la thèse d'Agnès Bogner (*Bogner et al.*) et est illustré sur la Figure 37 suivante :

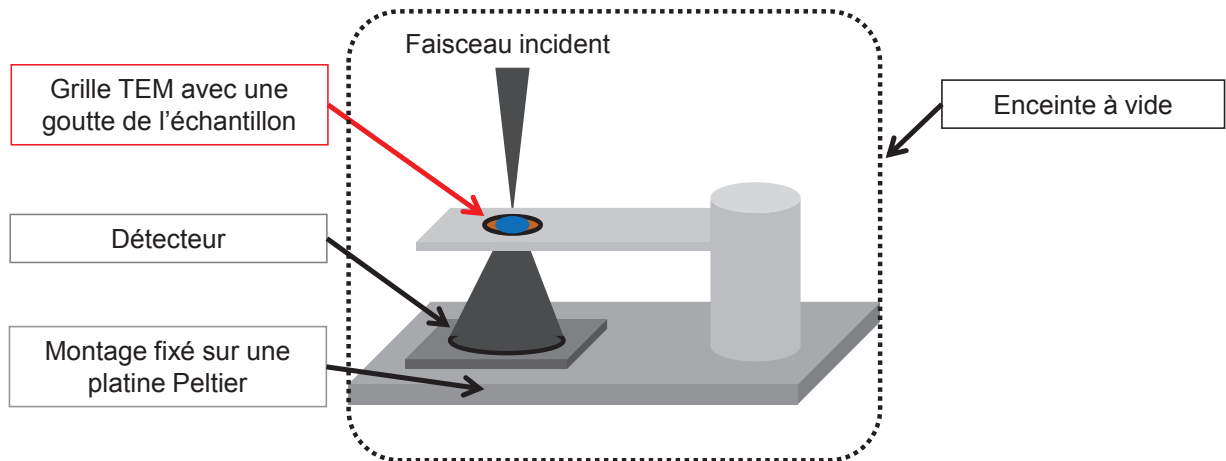


Figure 37 : Schéma du montage d'un microscope électronique en mode wet-STEM

Le montage se situe dans l'enceinte du microscope électronique qui est placée sous environnement de vapeur d'eau. C'est-à-dire que l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte est constituée entièrement par de la vapeur d'eau au moyen d'un cycle de purges (14 purges sont généralement nécessaires pour éliminer l'air de l'atmosphère dans l'enceinte).

Par la suite, le faisceau d'électrons incidents converge vers la grille TEM où est déposée une goutte de l'échantillon liquide. Cette grille de microscopie est illustrée dans la Figure 38 ci-dessous :

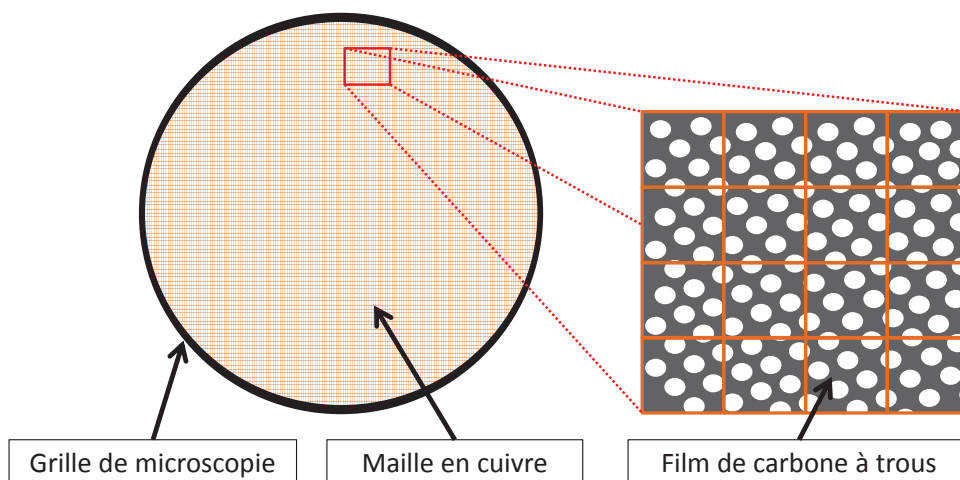


Figure 38 : Représentation d'une grille de microscopie utilisée en mode wet STEM

La Figure 38 montre que la grille de microscopie est composée d'une maille en cuivre couvrant un film en carbone comportant des trous qui permettent la transmission du faisceau d'électrons.

Par ailleurs, la température de la grille est contrôlée à l'aide d'une platine Peltier. En effet, le contrôle de la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'enceinte d'analyse et de la température de l'échantillon permet d'atteindre l'équilibre entre la vapeur d'eau et l'eau liquide, appelé le point de rosée. Cela permet alors d'analyser l'échantillon à l'état liquide.

De plus, le contrôle en ligne de ces deux paramètres (pression de vapeur d'eau et température de l'échantillon) rend possible un ajustement in-situ de l'épaisseur du film de liquide observé. La transmission des électrons au travers de l'échantillon n'est possible que si l'épaisseur du film est suffisamment fine. Il y a donc un effet de concentration non négligeable à prendre en compte lors de l'analyse d'un échantillon.

Lors de cette thèse, une étude complète a été menée afin d'estimer ce facteur de concentration (cf. **Annexe 7**). Cette étude montre que les analyses en imagerie wet-STEM concentrent les échantillons liquides d'un facteur approximativement égal à 30. Par conséquent, la préparation d'un échantillon pour une analyse par imagerie wet-STEM nécessite une dilution d'un facteur 30 de l'échantillon à analyser afin d'obtenir des informations sur l'échantillon réel à une concentration donnée.

Les électrons passent à travers l'échantillon et sont ensuite collectés sur un détecteur annulaire situé sous l'objet et centré sur l'axe optique. Les électrons directement transmis ne sont pas collectés pour permettre une surface de détection annulaire des électrons diffusés plus importante que dans le cas d'une détection directe.

En pratique, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage environnemental **FEI Quanta 200 ESEM FEG**. Il permet de caractériser des colloïdes en solution quand il est en mode wet-STEM et de contrôler la température entre -10 et 60 °C.

## II. Techniques d'analyses des solides

### II.1. Diffusion des rayons X aux petits angles appliquée aux solides

La diffusion des rayons X est une technique utilisée pour l'étude des structures périodiquement ordonnées à des échelles atomiques. Les longueurs d'ondes des rayons X sont du même ordre de grandeur que la distance entre deux plans cristallographiques d'un matériau cristallin. Lorsque les rayons X pénètrent la matière, leur direction est modifiée par diffusion du nuage électronique autour des atomes comme le montre la Figure 39. L'intensité des rayons X diffusés peut ensuite être tracée soit en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ , soit en fonction du vecteur d'onde  $q$ . La distance inter-réticulaire peut ensuite être calculée d'après la loi de Bragg selon l'Équation II-1 suivante :

$$\text{Équation II-1} \\ n\lambda = 2 \times d_{hkl} \sin \theta$$

Avec  $n$  pour l'ordre de diffraction,  $\lambda$  pour la longueur d'onde  $d_{hkl}$  pour la distance inter-réticulaire ( $h, k$  et  $l$  les indices de Miller) et l'angle d'incidence des rayons X.

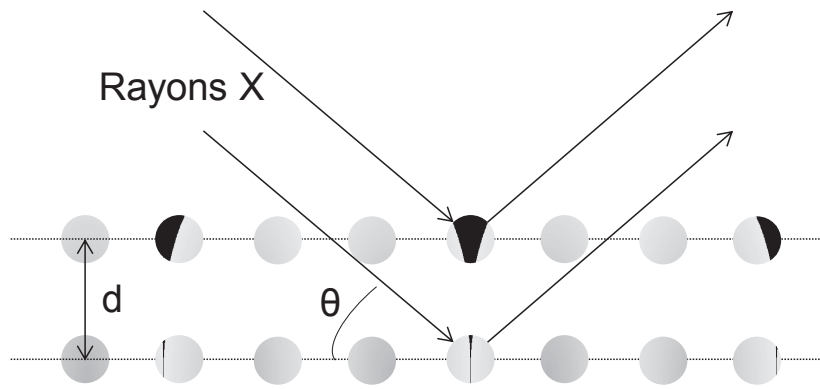


Figure 39 : Illustration de la diffraction d'après la loi de Bragg

Dans le chapitre bibliographique, la structure du matériau de type SBA-15 a été explicitée. Les pores de la silice SBA-15 se structurent selon un réseau 2D-hexagonal régulier comme le montre la Figure 40 suivante :

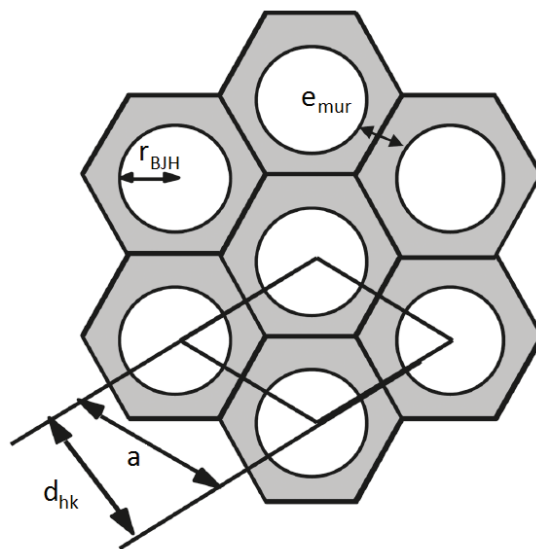


Figure 40 : Représentation d'une structure hexagonale 2D avec la distance  $d_{hk}$  et du paramètre de maille  $a$

La distance  $d_{hk}$  est exprimée pour un système hexagonal 2D en fonction des indices de Miller ( $h, k$ ) et du paramètre de maille ( $a$ ) selon l'Équation II-2 suivante :

$$\text{Équation II-2}$$

$$d_{hk} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \times a^2 \times (h^2 + k^2 + hk)}}$$

Pour un système hexagonal, les positions relatives des pics de Bragg sont  $1, \sqrt{3}, 2$  et  $\sqrt{7}$ , ce qui correspond respectivement aux plans (10), (11), (20) et (21).

Dans le cas des analyses SAXS dans les paragraphes suivants, l'intensité des rayons X diffractés est tracée en fonction du vecteur d'onde  $q$  qui peut être relié à la distance  $d_{hk}$  selon l'Équation II-3 suivante :

### Équation II-3

$$q = \frac{2\pi}{d_{hk}}$$

Le paramètre de maille « a » peut alors être déterminé à partir du premier pic de diffraction de Bragg en appliquant les valeurs h=1 et k=0 dans l'Équation II-2 et en remplaçant  $d_{hk}$  par q (Équation II-3) pour obtenir l'Équation II-4 suivante :

### Équation II-4

$$a = \frac{4\pi}{\sqrt{3}q}$$

Cette valeur de « a » représente la distance entre les centres des mésopores. Il est donc important d'estimer cette distance afin d'étudier les différents effets explicités dans les chapitres suivants.

Le montage de diffusion des rayons X utilisé pour caractériser les poudres est le même que celui utilisé pour les échantillons liquides.

## II.2. Analyses porale et surfacique d'un solide poreux par adsorption de gaz

L'adsorption de gaz est une technique très utilisée pour la caractérisation de poudres poreuses. Elle permet de déterminer l'aire d'une surface de solide et la distribution du volume des pores en fonction de leur taille au sein d'un solide.

### II.2.1. Phénomènes d'adsorption et isothermes d'adsorption/désorption

Le principe de l'adsorption repose sur les interactions physiques ou chimiques lors du contact d'un gaz ou d'un liquide avec un solide poreux. Les molécules de gaz ou de liquides vont ainsi s'adsorber à la surface du solide par un phénomène de physisorption ou de chimisorption. Cependant la chimisorption modifie les propriétés de surface des solides, c'est pour cela que seule la physisorption est considérée pour la suite. Cette adsorption de molécules de gaz s'effectue à la surface du solide composé de différents types de pores comme représentés sur la Figure 41 ci-dessous, selon

**Rouquerol et al. :**

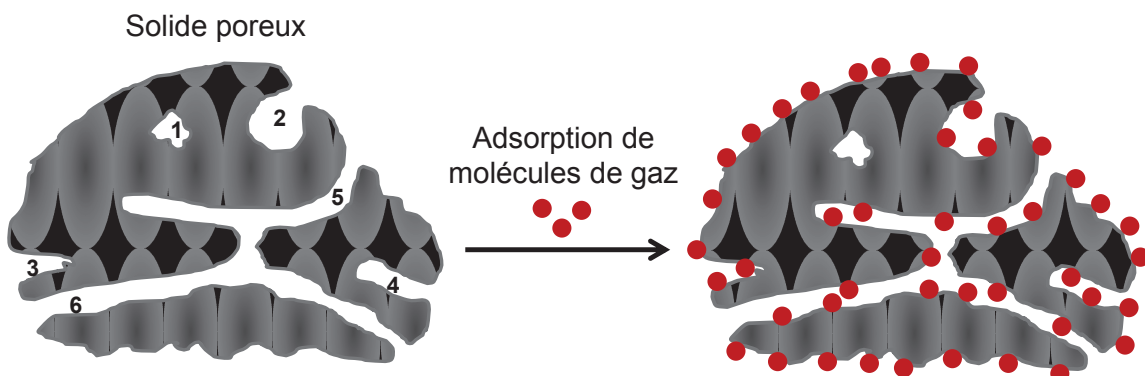


Figure 41 : Adsorption de gaz à la surface d'un solide comportant différents types de pores ; Type 1 : pores fermés ne participant pas à l'adsorption ; Type 2,3,4 : Pores ouverts borgnes de formes « bouteilles d'encre », conique ou cylindrique ; Type 5,6 : Pores ouverts interconnectés en forme de fente ou entonnoir

Les pores sont catégorisés en trois familles d'après les recommandations IUPAC (1991) et sont définis comme suit :

- Les micropores ont une largeur moyenne inférieure à 2 nm
- Les mésopores ont une largeur moyenne comprise entre 2 et 50 nm
- Les macropores ont une largeur moyenne supérieure à 50 nm

Le solide est par la suite appelé l'adsorbant et les molécules de gaz représentent l'adsorbable. En pratique, la caractérisation de la surface d'un adsorbant s'effectue principalement par l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction. La quantité de gaz adsorbée à la surface d'un adsorbant dépend de l'étendue de l'interface, la pression du gaz et de la température. Les molécules de gaz s'adsorbent à mesure que la pression augmente selon un équilibre établi entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. La quantité de gaz adsorbée  $Q_{ads}$  est alors fonction de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  qui représente le rapport de la pression de l'adsorbable sur la pression de vapeur saturante de l'adsorbable à l'équilibre. A une température donnée (généralement diazote liquide à 77°K), l'ensemble de ces états d'équilibre et donc l'ensemble des quantités de gaz adsorbées correspondant à des pressions comprises entre 0 et  $p_0$  est appelé l'isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont représentées sous forme graphique et peuvent présenter plusieurs types de forme comme sur la Figure 42 suivante selon **Sing et al.** (IUPAC) :

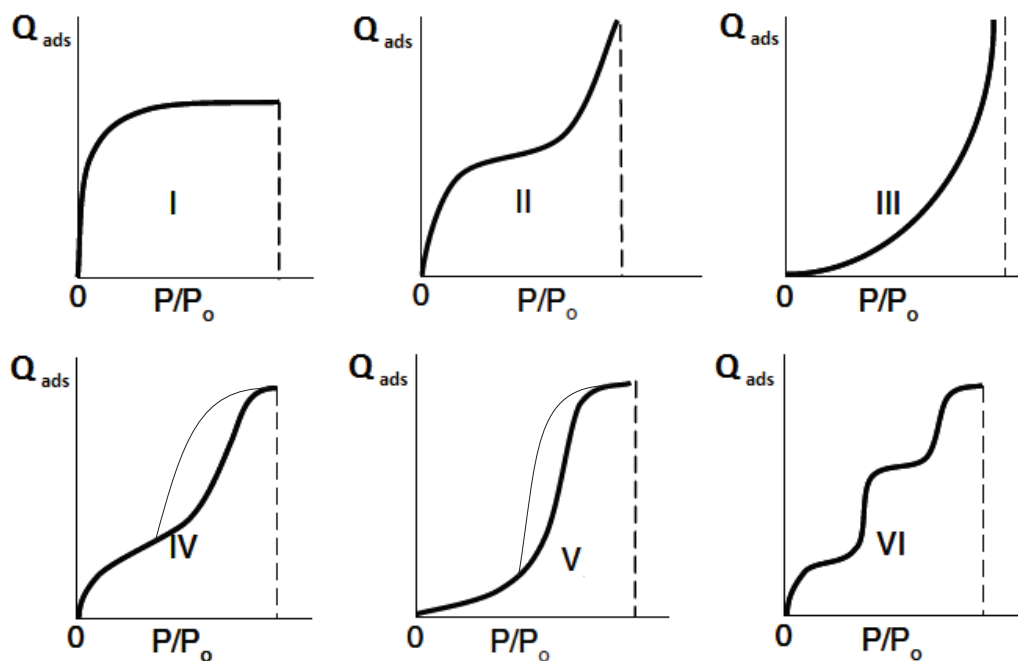


Figure 42 : Représentation de différents types d'isothermes de physisorption

Les isothermes de type I sont obtenues par des solide microporeux dont les micropores se remplissent à des pressions plus basses en fonction de la faiblesse de leur largeur. Les isothermes de type II correspondent à la forme normale d'une isotherme obtenue par un solide non-poreux ou un adsorbant macroporeux. Les isothermes de type IV présentent la formation d'une hystérésis associée à la condensation capillaire qui a lieu dans les mésopores du solide. Aux basses pressions, l'isotherme de type IV correspond à celle de type II mais aux plus hautes pressions, la désorption de l'azote par capillarité n'est pas réversible et produit l'hystérésis. Les isothermes de type III et V sont peu communes avec une forme convexe sans point d'inflexion sur les courbes. Elles correspondent à des



interactions entre adsorbable et adsorbant faibles qui peuvent être obtenues avec certains matériaux poreux à caractère hydrophobe. Enfin les isothermes de type VI représentent l'adsorption de plusieurs couches d'adsorbable sur la surface uniforme de matériaux non poreux. Elles sont obtenues lors de l'adsorption d'argon ou de krypton sur du noir de carbone sous forme graphite à la température du diazote liquide.

Par ailleurs, les hystérésis observées peuvent exhiber une large variété de formes qui peuvent être caractéristiques de la forme des pores de l'adsorbant. Les différents types d'hystérésis sont représentés sur la Figure 43 suivante (Sing et al.) :

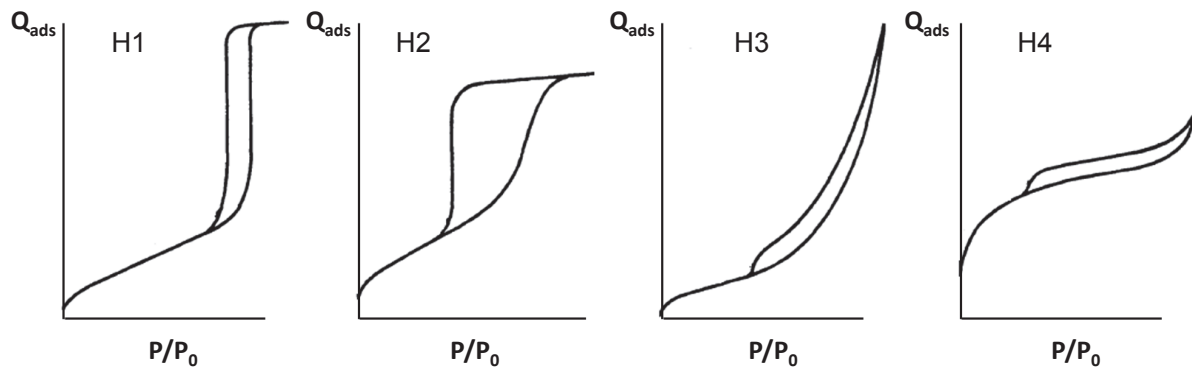


Figure 43 : Représentation des différents d'hystérésis d'une isotherme de physisorption

Les hystérésis de type H1 correspondent à des solides poreux composés d'agglomérats de sphères relativement uniformes en rangée régulière avec une distribution étroite de la taille des pores. Les hystérésis de type H2 peuvent éventuellement représenter des pores en forme de bouteilles d'encre. Les hystérésis de type H3 sont observées pour des pores sous forme de fentes. De la même façon, les hystérésis de type H4 correspondent à une distribution étroite de pores sous forme de fente et l'isotherme d'adsorption de type I est indicative également de la présence de micropores.

## II.2.2. Théorie de l'adsorption

La première modélisation d'une isotherme d'adsorption est réalisée par Langmuir qui a mis en relation l'adsorption de molécules de gaz sur la surface d'un solide avec la pression à une température donnée à partir d'une chimisorption. Le modèle de Langmuir considère l'adsorption et la désorption comme des réactions chimiques entre une molécule de gaz et un site libre, représenté sur la Figure 44 suivante :

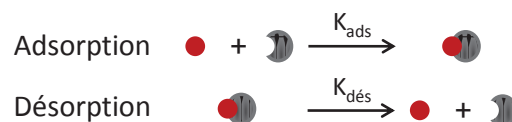


Figure 44 : Schématisation de l'adsorption et désorption d'une molécule de gaz (●) sur un site libre (☾)

Les termes  $K_{\text{ads}}$  et  $K_{\text{dés}}$  correspondent aux constantes d'équilibre respectivement des « réactions » d'adsorption et de désorption. Elles rentrent en jeu dans l'expression des vitesses d'adsorption  $v_{\text{ads}}$  et de désorption  $v_{\text{dés}}$  dans les équations suivantes :

Équation II-5

$$v_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} \times P(N_{\text{ST}} - N_{\text{SO}})$$

$$v_{dés} = K_{dés} \times N_{SO}$$

Le terme P représente la pression de l'adsorbable, les termes  $N_{ST}$  et  $N_{SO}$  correspondent respectivement au nombre total de sites et au nombre de sites occupés sur l'adsorbant. Lorsque l'équilibre entre l'adsorption et la désorption est atteint, les vitesses associées sont égales ( $v_{ads} = v_{dés}$ ). De plus si le taux de recouvrement des sites  $\theta$  est explicité tel que  $\theta = \frac{N_{SO}}{N_{ST}}$ , alors l'équation de Langmuir peut être formulée selon l'Équation II-6 suivante :

**Équation II-6**

$$\theta = \frac{\alpha \times P}{1 + \alpha \times P}$$

Le coefficient  $\alpha$  représente en quelque sorte la constante d'équilibre de la « réaction chimique » d'adsorption/désorption tel que  $\alpha = \frac{K_{ads}}{K_{dés}}$ . Le modèle de Langmuir permet d'interpréter les isothermes de type I et n'est valable que pour l'adsorption/désorption chimique d'une monocouche en considérant une surface homogène et aucune interaction entre les molécules adsorbées.

Par la suite, **Brunauer, Emmett et Teller** (B.E.T.) généralise le modèle de Langmuir pour l'adsorption de plusieurs couches de gaz sur un solide poreux selon l'adsorption de type physique. En effet, le modèle BET considère la physisorption de molécules de gaz qui peut avoir lieu sur toute la surface du solide mais également sur les molécules de gaz déjà adsorbées. Ce modèle d'adsorption en multicouches repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide peut être divisée en fractions de surface  $S_i$  recouvertes par i couches de molécules adsorbées représentées sur la Figure 45
- Il y a équilibre entre la couche i et la couche i-1
- La vitesse d'adsorption est une fonction de la pression tandis que la vitesse de désorption est directement proportionnelle à la surface et à la température

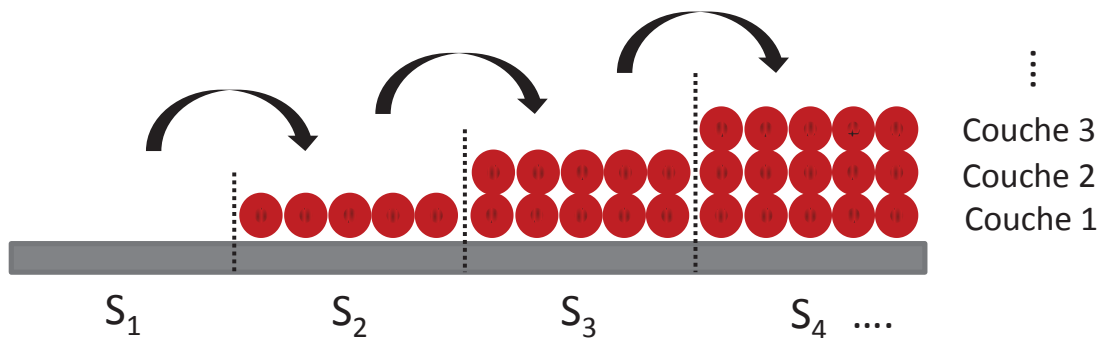


Figure 45 : Modèle B.E.T. de la physisorption de molécules de gaz (●) en couche i sur une fraction de surface  $S_i$  le gaz s'adsorbant d'abord en monocouche ( $S_2$ ) puis en plusieurs couches pour les fractions de surface  $S_3, S_4$  etc. (■)

Il apparaît que la première couche adsorbée est différente des autres étant donné qu'elle subit directement l'influence de la surface du solide. Les autres couches se trouvent alors dans un état condensé de façon similaire à un liquide. Par ailleurs, la dernière couche est en équilibre avec la phase gazeuse et elle peut être en équilibre à une pression inférieure à la pression saturante à cause

de l'effet de surface. **Brunauer, Emmett et Teller** ont alors mis en équation cet équilibre selon l'Équation II-7 suivante :

$$\text{Équation II-7}$$

$$\frac{P}{Q_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{Q_{c1}C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{Q_{c1}C_{BET}} \times \frac{P}{P_0}$$

Les termes P et P<sub>0</sub> représentent respectivement la pression et la pression saturante du gaz, Q<sub>ads</sub> est la quantité de gaz adsorbé à P/P<sub>0</sub>, Q<sub>c1</sub> correspond à la quantité de gaz adsorbé quand toute la surface du solide est recouverte de la première couche de gaz et C<sub>BET</sub> est une constante BET de valeur >> 1 dépendante de la forme de l'isotherme.

### II.2.3. Méthodes de détermination des principaux paramètres

- Calcul de la surface totale de l'adsorbant par la méthode BET

D'après l'Équation II-7, une relation linéaire pour une pression relative inférieure à 0,3 peut être donnée en traçant le terme  $\frac{P}{Q_{ads}(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  afin d'obtenir la valeur de Q<sub>c1</sub>. En effet, l'équation de la droite donne les valeurs de la pente et de l'intersection et l'inverse de la somme de ces deux valeurs donne la valeur de Q<sub>c1</sub>. La plupart des logiciels expriment Q<sub>ads</sub> et Q<sub>c1</sub> en cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> dans les conditions normales de température et de pression (P = 101325 Pa et T = 273,15°K).

Dans le cas d'une expérience d'adsorption réalisée sous un gaz de diazote, et dans le cas où la quantité de gaz adsorbé sur toute la surface selon une monocouche est connue, il est alors possible de calculer l'aire de la surface BET A<sub>surf,BET</sub> de l'adsorbant selon l'Équation II-8 suivante :

$$\text{Équation II-8}$$

$$A_{surf,BET} = \frac{Q_{c1} \times N_A \times A_{N_2}}{V_m}$$

Les termes A<sub>N<sub>2</sub></sub> et V<sub>m</sub> représentent respectivement l'aire de la section efficace d'une molécule de diazote (1,62.10<sup>-19</sup> m<sup>2</sup> à 77°K) et le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions normales de température et de pression (22414 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>) et N<sub>A</sub> est le nombre d'Avogadro (6,023.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>). En gardant les unités précédemment citées et en prenant Q<sub>c1</sub> en cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> dans les conditions normales de température et de pression, l'aire de la surface BET est obtenue en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> selon l'Équation II-9 suivante :

$$\text{Équation II-9}$$

$$A_{surf,BET} = 4,353 \times Q_{c1}$$

L'aire de la surface selon la méthode BET donne la valeur de la surface totale de la poudre, c'est-à-dire en considérant l'aire de la surface externe et l'aire de la surface des pores de l'adsorbant.

- Calcul de la surface de l'adsorbant par la méthode « t-plot »

Dans le cas où l'adsorbant contient des micropores, il convient de calculer l'aire de la surface externe A<sub>surf,t</sub> sur laquelle est formée une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t augmente régulièrement avec la pression relative d'équilibre. Cette surface externe représente la surface

relative aux mésopores et aux macropores. La différence entre  $A_{surf,BET}$  et  $A_{surf,t}$  est alors révélatrice de l'existence d'une microporosité.

L'épaisseur  $t$  (en nm) est calculée à partir du nombre de couches adsorbées  $N$  et de l'épaisseur d'une couche monomoléculaire  $e$  avec  $t = N \times e$  (**Boer et al.**). L'épaisseur  $e$  vaut 0,354 nm pour le diazote liquide à 77°K et  $N = \frac{Q_{ads}}{Q_{c1}}$ . Il vient donc l'Équation II-10 suivante :

**Équation II-10**

$$t \text{ (en nm)} = 0,354 \times \frac{Q_{ads}}{Q_{c1}}$$

Il suffit ensuite de tracer la courbe  $Q_{ads}$  en fonction de  $t$  et de déduire la valeur de la pente de la partie linéaire de la courbe. Cette pente  $s(t)$  est reliée à l'aire externe  $A_{surf,t}$  selon l'Équation II-11 suivante :

**Équation II-11**

$$s(t) = \frac{Q_{ads}}{Q_{c1}} \times \frac{1}{t} = A_{surf,t} \times \frac{\rho_{N_2}}{M_{N_2}}$$

En exprimant la valeur de  $s(t)$  en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ , l'Équation II-11 se réduit à l'Équation II-12 suivante :

**Équation II-12**

$$A_{surf,t} \text{ (en } m^2 \cdot g^{-1}) = 1,544 \times s(t)$$

Pour les valeurs de  $t$ , la méthode la plus utilisée est celle d'**Harkins et Jura** (HJ) qui utilise l'Équation II-13 suivante afin d'obtenir les valeurs de  $t$  en nm pour chaque rapport  $\frac{P}{P_0}$  :

**Équation II-13**

$$t \text{ (en nm)} = \sqrt{\frac{0,1399}{\left(0,034 - \log \frac{P}{P_0}\right)}}$$

C'est à partir de cette équation que sera calculée la surface externe  $A_{surf,t}$  relative uniquement aux mésopores et aux macropores de l'adsorbant.

La soustraction de la surface totale calculée par la méthode BET et de la surface externe calculée par la méthode HJ permet d'obtenir la surface relative aux micropores de l'adsorbant  $A_{surf,micro}$ .

- Calcul de la taille des pores de l'adsorbant

Avec la méthode BET, il est possible de calculer le volume total des pores  $V_T$  en considérant la valeur de  $Q_{ads}$  lorsque la pression relative est proche de 1. L'hypothèse est que les pores sont remplis avec de l'azote sous forme liquide.  $V_T$  est alors calculé grâce à l'Équation II-14 suivante :

**Équation II-14**

$$V_T = Q_{ads} \times \frac{P_{CNTP} \times M_{N_2}}{R \times T_{CNTP} \times \rho_{N_2}}$$

Les termes  $P_{CNTP}$  et  $T_{CNTP}$  correspondent à la pression et à la température dans les conditions normales (101325 Pa et 273,15 °K),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°K}^{-1}$ ),  $M_{N_2}$  et  $\rho_{N_2}$  représentent la masse molaire et la masse volumique de l'azote liquide ( $28 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $0,809 \text{ g.cm}^{-3}$ ).  $Q_{ads}$  devrait être en  $\text{m}^3$  mais en prenant en compte la valeur de  $Q_{ads}$  en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  dans les conditions normales,  $V_T$  (exprimé en  $\text{cm}^3$ ) est alors déduit de l'Équation II-15 et s'exprime selon l'Équation II-15 suivante :

**Équation II-15**

$$V_T = 0,001544 \times Q_{ads}$$

Cependant, la méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode **Barrett, Joyner et Halenda** (méthode BJH). Elle consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption/désorption de diazote à 77°K, de type IV avec une hystérésis de type H1 ou H2. La taille des pores est calculée en traçant la distribution de taille de pores qui correspond au volume des pores en fonction de la taille moyenne des pores ( $d_{BJH}$  en nm). Le maximum de la courbe obtenue donne la taille moyenne des pores de l'adsorbant. Dans le cas où les pores sont de forme cylindrique, la valeur de taille de pores obtenue par la méthode BJH correspond au diamètre des mésopores.

Ainsi, en supposant que les pores sont cylindriques, et en ayant au préalable déterminé le paramètre de maille  $a$  de la poudre de silice (déterminé par SAXS), il est possible de déterminer l'épaisseur  $e_{mur}$  (en nm) du mur de silice séparant deux mésopores selon l'Équation II-16 suivante :

**Équation II-16**

$$e_{mur} = a - d_{BJH}$$

L'épaisseur du mur dépend de plusieurs paramètres tels que les conditions expérimentales et les composés utilisés.

L'appareil utilisé par les analyses surfaciques et porales est un analyseur de surface **Micromeritics ASAP 2020** qui permet de travailler avec plusieurs gaz mais seulement le diazote sera utilisé dans cette thèse.



# Chapitre III

Mise en place du procédé de  
séparation pour un système  
de référence et études  
paramétriques sur les  
constituants





## **Chapitre III : Mise en place du procédé de séparation pour un système de référence et études paramétriques sur les constituants**

### **I. Introduction**

Le premier chapitre a donc montré que l'industrie nucléaire et particulièrement les ateliers de décontamination génèrent des effluents aqueux contaminés qui sont essentiellement constitués de tensioactifs, de molécules organiques (graisses, TBP, etc.) et de radioéléments (sous forme cationique). Le procédé de traitement des effluents étudiés au cours de cette thèse vise donc principalement deux types de contamination : organique et ionique.

Afin de faciliter la compréhension des mécanismes mis en jeu, ces deux types de contaminants seront étudiés séparément.

Pour rappel, dans le cas d'une pollution organique, il s'agit de faire précipiter une phase de silice entraînant les micelles de tensioactifs et les polluants organiques qu'elles contiennent.

Alors que dans le cas d'une pollution ionique, l'étape de solubilisation micellaire des ions doit être également étudiée. En effet, les radioéléments étant solubles en phase aqueuse, il est nécessaire d'utiliser un complexant pour les entraîner dans les micelles. Cet adjuvant doit présenter une balance hydrophile/lipophile telle qu'une fois complexé, le radioélément migre vers le cœur de la micelle. Une fois le complexe radioélément/adjuvant inséré dans le cœur micellaire il n'y a plus qu'à faire précipiter le système dans une phase de silice de la même manière que dans le cas d'une dépollution de contamination organique.

Il est évident que les challenges scientifiques les plus importants à relever se situent dans le traitement de la pollution ionique. C'est la raison pour laquelle cette thèse est essentiellement consacrée à cette partie du procédé de traitement.

Le chapitre III présente les effluents modèles choisis pour les deux types de contamination. Puis, les résultats portant sur le traitement de la contamination ionique sont présentés alors que les résultats traitant de la contamination organique ont fait l'objet d'une étude antérieure. Ils sont donc présentés en annexe du document (cf. [Annexe 1](#)).

### **II. Procédé de séparation de référence**

Cette partie définit le procédé de séparation développé dans notre étude à partir d'un effluent modèle. De plus, elle présente les différents composés utilisés, leur définition et leurs rôles au sein du procédé.

#### **II.1. Description de l'effluent modèle**

L'effluent modèle est inspiré de la composition d'un effluent industriel issu par exemple d'un des ateliers de décontamination présents dans les usines de retraitement du combustible usé (AREVA La Hague). La composition de l'effluent est volontairement simplifiée afin d'étudier la faisabilité de ce

nouveau procédé de séparation des polluants. Le Tableau 9 ci-dessous présente l'effluent modèle choisi comparé à l'effluent industriel :

	Solvant	Molécules tensioactives	Polluants organiques	Polluants ioniques
<b>Effluent industriel</b>	Milieu acide (pH 2) Ou Milieu basique (pH 12)	Divers tensioactifs ioniques et non-ioniques	Diverses graisses utilisées dans le nucléaire	Radionucléides et métaux lourds à faibles concentrations ( $10^{-10}$ à $10^{-8}$ mol.L <sup>-1</sup> )
<b>Effluent modèle « organique »</b>	Acide nitrique à pH ajustable selon les conditions opératoires	Copolymère tribloc P123 de formule P(EO) <sub>20</sub> -P(PO) <sub>70</sub> -P(EO) <sub>20</sub>	Tributylphosphate (TBP)	
<b>Effluent modèle « ionique »</b>				Lanthanides à faible concentration ( $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ), simulant les radionucléides

**Tableau 9 : Composition des effluents industriels (NT Areva) et des effluents modèles**

La démarche entreprise qui consiste à traiter séparément les différents des types de polluants, organiques ou ioniques, n'implique que deux compositions modèles de l'effluent à traiter. Par exemple, dans le cas du traitement de la pollution organique, le TBP est utilisé comme simulant de toute la contamination. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, les résultats en rapport avec cette partie ont fait l'objet d'études présentées en annexe de ce document (cf. **Annexe 1**). Concernant le traitement de la pollution ionique, pour simplifier le système et en comprendre les mécanismes, l'effluent utilisé ne contient que le simulant de la pollution ionique et les tensioactifs. La phase organique sera constituée des ligands choisis pour la complexation des cations.

Dorénavant, pour les raisons évoquées dans le paragraphe d'introduction, l'étude se concentrera sur le traitement de la pollution ionique. Dans ce cas, l'effluent modèle est composé :

- D'un solvant : la solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à un pH ajustable selon les conditions expérimentales et les composés utilisés
- D'un tensioactif P123 à concentration fixée à 10 g.L<sup>-1</sup>, elle doit être idéalement inférieure ou égale à 1% en masse de la solution dans le domaine du nucléaire. Le P123 est choisi pour sa non toxicité, son faible coût.
- D'un cation métallique qui est un lanthanide de degré d'oxydation +III qui simule le comportement chimique des actinides comme le plutonium ou l'uranium. La terre rare choisie est le néodyme, car celui-ci possède un rayon ionique et une charge similaire à l'américium ou au plutonium (**Den Auwer et al.**). Le Nd<sup>3+</sup> est dissous dans la solution à partir du Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O et sa concentration est fixée à 20 mg.L<sup>-1</sup> pour rester dans le domaine des faibles concentrations, simulant les concentrations généralement retrouvées dans les effluents industriels.

L'objectif à partir de cet effluent modèle est de récupérer le tensioactif P123 et le cation Nd<sup>3+</sup> dans une phase de silice précipitée afin de dépolluer la solution acide.

## II.2. Rappel du procédé en différentes étapes

Le procédé de séparation proposé pour cet effluent modèle se décompose en deux étapes successives décrites sur la Figure 46 suivante :

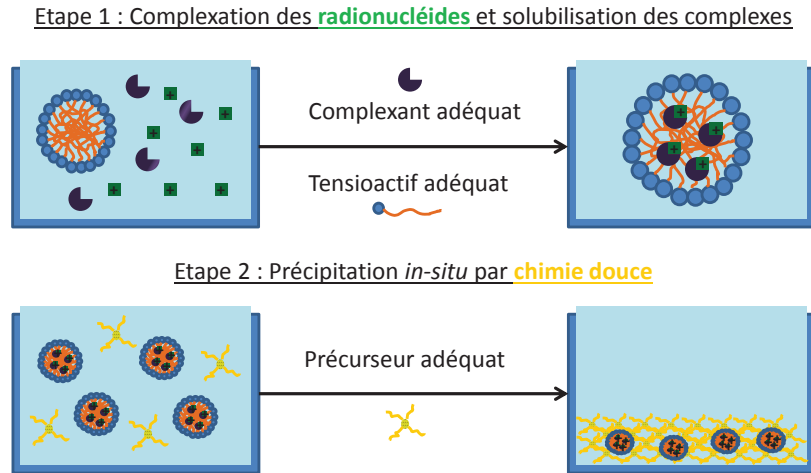


Figure 46: Procédé de séparation des cations par complexation et précipitation *in-situ*

La première étape consiste à complexer le cation métallique par l'ajout d'un ligand faiblement soluble dans l'eau. Le complexe ligand-cation ainsi formé peut alors interagir avec les micelles de tensioactifs. En effet, ce complexe organométallique est potentiellement hydrophobe puisque la partie polaire du ligand, responsable de l'hydrophilie du ligand, est modifiée par la présence du cation complexé. Le complexe peut alors se positionner à proximité des micelles et idéalement se solubiliser dans le cœur de celles-ci. Cette interaction peut être suivie par l'étude des modifications des paramètres physico-chimiques du système. En effet, l'interaction complexe-micelle modifie les propriétés intrinsèques des micelles comme par exemple, leur taille ou leur état d'agrégation.

Idéalement, cette première étape du procédé aboutit donc à l'immobilisation des cations au voisinage direct des micelles de tensioactifs. Et la seconde étape est alors de récupérer cet édifice moléculaire au sein d'une matrice inorganique comme lors de la précipitation des micelles contenant la pollution organique (cf. chapitre I).

## II.3. Choix des composés pour ce procédé de séparation des cations

Les deux étapes du procédé de décontamination telles que décrites précédemment mettent en relief les différents composés influents pour séparer les micelles et les cations présents en solution.

Le premier composé influent est le **ligand** qui une fois ajouté à la solution doit complexer le cation. Pour rappel, le procédé TALSPEAK utilise un organophosphate à fort pouvoir complexant et faiblement soluble dans l'eau (cf. chapitre I). Ce composé est l'acide bis-(2-éthylhexyl)phosphate (HDEHP) dont la formule est représentée sur la Figure 47 ci-dessous :

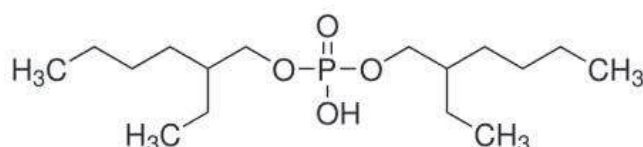


Figure 47 : Formule de l'acide bis-(2-éthylhexyl)phosphate (HDEHP)

Sa solubilité dans l'eau est de  $182 \text{ mg.L}^{-1}$  et sa constante de dissociation est mesurée à 3,49 selon un document de l'agence pour la protection environnementale américaine (US EPA 2009).

L'HDEHP est utilisé ici comme ligand de référence pour le traitement de l'effluent modèle. Il est susceptible de former un complexe avec le  $\text{Nd}^{3+}$  de stœchiométrie  $\text{Nd}(\text{HDEHP})_3$ .

Le deuxième composé influent est le **précurseur de silice**. Dans le chapitre I, la précipitation avec le tétraéthoxysilane (TEOS) des micelles de P123 avec le TBP a été explicitée. Pour le traitement de l'effluent modèle contenant les ions et les micelles, le même composé est utilisé et sa formule est représentée sur la Figure 48 suivante :

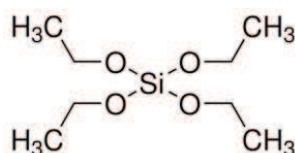


Figure 48 : Formule du tétraéthoxysilane (TEOS)

La composition du système de référence pour le traitement d'un effluent modèle est donnée dans le Tableau 10 suivant :

Etape initiale : Composition de l'effluent modèle	Etape 1 : Complexation des ions par le ligand	Etape 2 : Précipitation par le précurseur de silice
$\text{HNO}_3$ à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ P123 à $10 \text{ g.L}^{-1}$ (1% massique) $\text{Nd}^{3+}$ à $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$	HDEHP à $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$ (3 fois plus que la concentration molaire en cations)	TEOS à $35 \text{ g.L}^{-1}$ (3,5 fois plus que la concentration massique en P123)

Tableau 10 : Composition du système de référence pour le traitement de l'effluent modèle

## II.4. Protocole expérimental pour le système de référence

La démarche consiste à préparer au préalable une solution acide à un pH de 4 avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , à température ambiante et dans un flacon de 50 mL.

Les cristaux de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sont ensuite ajoutés et dissous dans la solution pour obtenir une concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  de  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$  soit  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . La solution filtrée est analysée par ICP-AES pour connaître la teneur initiale en néodyme avant traitement. La valeur de la concentration en néodyme est fixée de manière à être minimale au regard de la technique d'analyse utilisée pour la mesurer. En effet, le Tableau 9 montre que la concentration en radionucléides dans les effluents réels est très faible. Ces niveaux de concentration en solution ne sont mesurables par aucunes techniques classiques. Lors de l'établissement du système modèle, il a donc fallu se placer dans une gamme de concentration minimale afin de minimiser l'écart avec le système réel. Bien que  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$  soit relativement éloignée de la limite de détection de l'ICP-AES, ce niveau est nécessaire afin de pouvoir observer une diminution de concentration après traitement.

Une fois le cation dissous, le tensioactif P123 est ajouté à une concentration de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Les micelles de P123 se forment car la concentration est supérieure à la CMC du tensioactif ( $0,3 \text{ g.L}^{-1}$  **Alexandridis et al. 1994**). A ce stade du protocole, des interactions sont possibles entre les cations et les micelles. Il est donc nécessaire de contrôler la concentration de Nd en solution après l'ajout du tensioactif. L'analyse par ICP-AES de la solution filtrée à  $1,2 \mu\text{m}$  permet donc de savoir si la concentration en cation reste inchangée ou si une précipitation ou une interaction avec le filtre a lieu. Par ailleurs, l'éventuelle modification de la taille caractéristique des micelles de P123 par une interaction avec le néodyme en solution peut être observée par DLS.

Une fois le tensioactif et les cations dissous dans la solution, le ligand HDEHP est ajouté à une concentration de  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  soit  $134 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette concentration correspond à 3 fois celle du néodyme en mole, étant donné que la stœchiométrie du complexe attendu entre HDEHP et  $\text{Nd}^{3+}$  est de 3 :1. Si la formation du complexe est avérée, les analyses ICP-AES permettent de savoir si les complexes sont insolubles et précipitent (diminution de la concentration en  $\text{Nd}^{3+}$ ) ou si ceux-ci restent en solution (concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  stable) stabilisés par les micelles. Pour étudier l'influence du ligand, il convient de préparer des solutions témoins telles qu'une solution contenant uniquement le ligand et le cation, puis une solution contenant uniquement le ligand et le tensioactif. Les analyses ICP-AES et DLS peuvent ainsi permettre de conclure sur les interactions ligand-cations-tensioactif.

Lorsque la solution contenant le tensioactif, le cation et le ligand est stabilisée après 1 à 2 jours d'agitation magnétique, le précurseur de silice est ajouté. La concentration en TEOS est fixée à un ratio massique de 3,5 par rapport au tensioactif, soit  $35 \text{ g.L}^{-1}$ . Des études préliminaires sur des systèmes ne contenant que du tensioactif en phase aqueuse ont permis de définir ce ratio comme étant celui qui permet une précipitation in-situ rapide et complète (**Annexe 1**). Dès l'ajout du TEOS, une réaction d'hydrolyse se produit et trouble la solution qui redevient limpide à la fin de l'hydrolyse. Puis après quelques heures, la solution présente des précipités blancs caractérisant l'avancée de la réaction de polycondensation sol-gel. L'analyse de la solution filtrée par ICP-AES permet de connaître l'efficacité du procédé, à savoir si les cations sont éliminés par précipitation de la silice. De plus, les analyses en DLS permettent de connaître l'avancement de la réaction, et notamment de savoir s'il reste des micelles en solution. Dans notre cas, les expériences préliminaires ont montré que la transition sol-gel est considérée comme terminée au bout d'un vieillissement de trois jours.

Pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu lors de chaque étape du procédé, chacune d'entre elles a été étudiée séparément. Dans un premier temps, l'étude s'est focalisée sur la compréhension des interactions s'établissant entre chaque constituant du système, avant la transition sol-gel. Dans un deuxième temps, l'étude a porté sur l'effet de la transition sol-gel sur les différents systèmes. La Figure 49 suivante résume cette démarche de l'étude de différentes interactions de façon décorrélée :

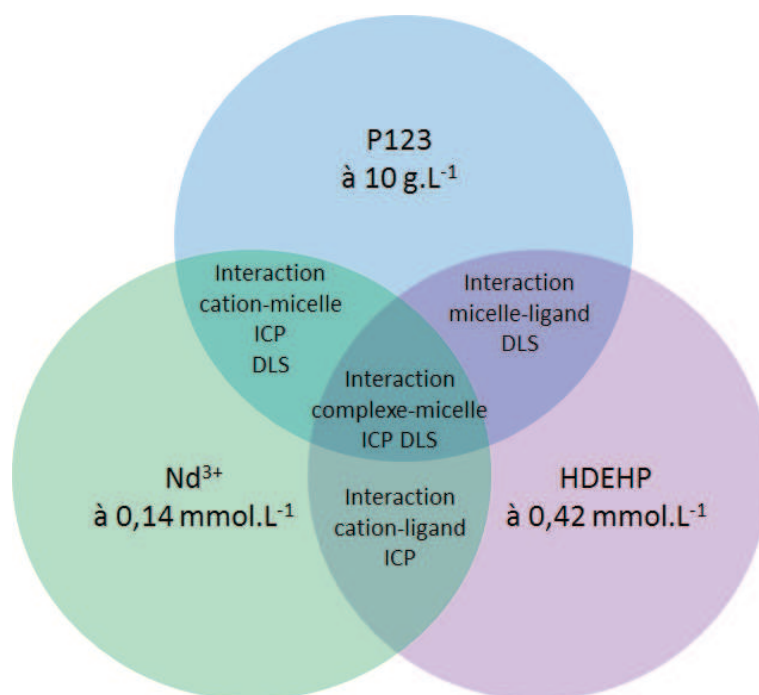


Figure 49 : Interactions à étudier entre les différents composants de la solution avant la transition sol-gel

Remarque : au préalable de toutes analyses, les échantillons sont filtrés par une membrane acrylique de 1,2  $\mu\text{m}$  de taille de pores. Cette taille estimée est la taille au-delà de laquelle les objets en solution sédimentent.

## II.5. Etude des interactions à partir du système de référence

Les premiers essais portent donc sur l'étude des différentes interactions avant et après précipitation par transition sol-gel dans le système qui comprend le tensioactif P123, le cation  $\text{Nd}^{3+}$  et le ligand HDEHP. Les résultats sont suivis par deux techniques d'analyses que sont l'ICP-AES et la diffusion de lumière en mode dynamique (DLS).

### II.5.1. Interaction cation - micelles

Une solution contenant uniquement le néodyme (à 0,14  $\text{mmol.L}^{-1}$  théorique) et une solution contenant le néodyme (à 0,14  $\text{mmol.L}^{-1}$  théorique) et le tensioactif (à 10  $\text{g.L}^{-1}$  théorique) sont préparées à température ambiante. Par la suite le TEOS est ajouté à chacune des deux solutions pour former une phase de silice par transition sol-gel sur une durée de trois jours. Quatre prélèvements sont effectués dont deux sur chaque solution avant l'ajout de TEOS et deux autres sur chaque solution après trois jours de vieillissement. Les résultats des analyses en ICP-AES des deux solutions avant et après la transition sol-gel sont présentés dans le Tableau 11 ci-dessous :

Nature de la solution	[Nd] initial ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[Nd] après TEOS ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
Nd	0,146	0,146
Nd + P123	0,076	0,076

Tableau 11 : Analyses ICP-AES des solutions Nd et Nd+P123 avant et après sol-gel

Ces résultats des analyses ICP-AES permettent d'ores et déjà de donner les conclusions suivantes :

- i) La concentration en Nd de la solution contenant uniquement le Nd reste constante à  $0,146 \text{ mmol.L}^{-1}$  après trois jours de transition sol-gel. Il est donc clair que le néodyme n'interagit pas avec le précurseur de silice.
- ii) La concentration en Nd de la solution contenant le Nd et le tensioactif P123 est divisée par deux comparée à la concentration d'une solution contenant uniquement le Nd passant de  $0,146$  à  $0,076 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Cette différence peut être due à un effet de complexation du cation par le tensioactif telle que ce complexe serait suffisamment gros pour être retenu par la membrane de filtration ou à une interaction directe de la membrane de filtration avec le système cation-micelle.

**Sun Lee et al.** a montré que le P123, à de très fortes concentrations en acide, pouvait complexer les métaux de transition de degré d'oxydation +II grâce à ces chaînes POE. Or dans notre cas, l'acidité est faible et la complexation des lanthanides est très différente de celles des métaux de transition.

Une étude complémentaire a été réalisée afin de confirmer l'une ou l'autre des hypothèses précédentes (cf. **Annexe 2**). Elle a montré que le P123 contient une impureté capable d'interagir avec le néodyme en solution. En effet, le P123 utilisé dans notre étude provient d'un fournisseur industriel qui ne certifie pas un produit complètement pur. L'étude complémentaire montre que cette impureté contient du phosphore. Celle-ci va venir complexer le néodyme et le complexe alors formé est retenu par la membrane acrylique du filtre. L'étude a été menée sur différentes concentrations en néodyme en gardant constante la concentration en P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . La conclusion est que la rétention en néodyme observée est constante et est égale à  $0,07 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Pour la suite de nos expériences, nous nous affranchissons de cette rétention en préparant initialement une solution de néodyme à  $0,21 \text{ mmol.L}^{-1}$  afin d'obtenir alors la concentration désirée de  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$  après l'ajout du tensioactif suivi de l'étape de filtration.

Les deux solutions avant et les deux solutions après la transition sol-gel présentées dans le Tableau 11 sont maintenant analysées par diffusion de lumière (DLS) à  $20^\circ\text{C}$  et les distributions de taille sont présentées sur la Figure 50 ci-dessous :

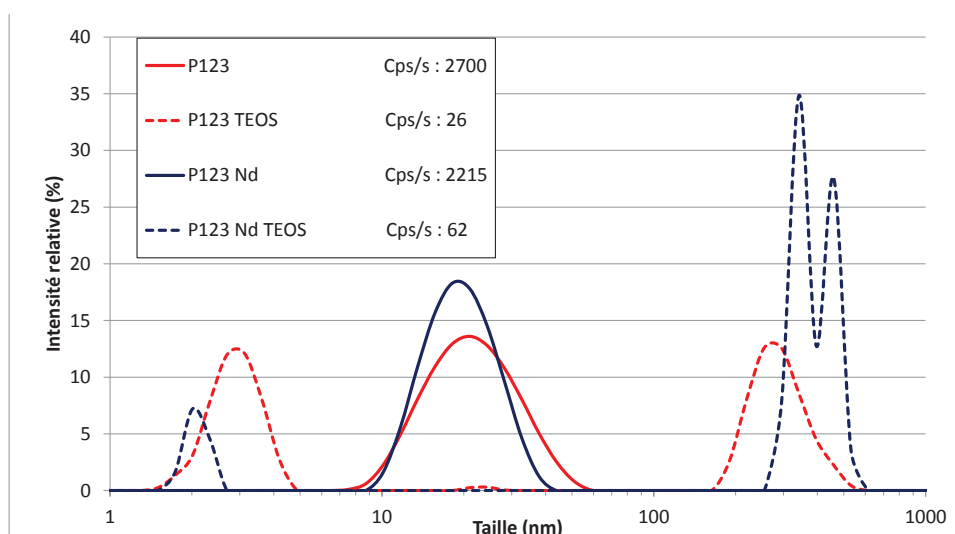


Figure 50 : Distributions de taille des solutions P123, P123 + TEOS, P123 + Nd et P123 + Nd + TEOS à  $20^\circ\text{C}$

*Remarque : Si le taux de diffusion  $\tau_d$  est inférieur à 150 coups par seconde, la solution est définie comme ne présentant pas assez d'objets diffusants pour être mesurés selon les directives de Malvern, fabricant du Zetasizer Nano ZS.*

La distribution de taille des objets présents dans la solution contenant uniquement le tensioactif P123 indique que le diamètre hydrodynamique  $d_h$  des micelles de P123 est de l'ordre de 20 nm. Cette taille caractéristique est cohérente avec celles de la littérature. Par exemple **Nolan et al.** et **Jansson et al.** trouvent respectivement un  $d_h$  de 18 nm à 25°C et de 19,6 nm à 40°C pour les micelles de P123 en solution.

La distribution de taille des objets présents dans la solution contenant le tensioactif P123 et le néodyme montre que la présence du cation n'influe pas sur le diamètre hydrodynamique des micelles de P123.

En revanche, l'analyse des distributions de taille relatives aux solutions contenant le TEOS après trois jours de vieillissement est plus instructive. Par exemple, la distribution de taille des objets présents dans les deux solutions (P123 seul et P123 avec Nd) montre la disparition du pic caractéristique des micelles à 20 nm. De plus, le taux de diffusion associé est très faible (coups par seconde < 150). Cela indique que les micelles de P123 ne sont plus présentes en solution. La théorie selon laquelle la réaction sol-gel crée un réseau de silice qui entraîne les micelles en précipitant semble être confirmée.

En corrélant les analyses ICP-AES et DLS, la conclusion est que le cation et les micelles n'interagissent pas. Après une transition sol-gel de trois jours du système contenant à la fois le tensioactif et le néodyme, ce dernier reste en solution alors que les micelles précipitent entraînées par la formation du réseau de silice. Il apparaît donc que l'ajout d'un composé capable de complexer le néodyme pour former un complexe qui interagirait avec les micelles est nécessaire pour le faire précipiter au sein de la phase de silice et donc pour décontaminer la solution en Nd.

### II.5.2. Interaction micelles – ligand

Le paragraphe précédent met en évidence la nécessité d'utiliser un ligand pour permettre l'interaction du cation avec les micelles. Le ligand choisi dans le système de référence est l'HDEHP. Avant d'étudier la complexation du Nd par ce ligand, il est nécessaire d'étudier indépendamment les interactions entre l'HDEHP et les micelles de P123.

Une solution contenant le tensioactif P123 seul et une solution contenant le P123 et l'HDEHP sont préparées puis analysées par ICP-AES pour connaître cette fois-ci la concentration en phosphore. Par la suite à chaque solution est ajouté le TEOS, puis après une réaction de condensation de la silice par voie sol-gel de trois jours, ces solutions sont analysées également par ICP-AES. Les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau 12 ci-dessous :

Nature de la solution	[P] avant TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )	[P] après TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )
P123	0,029	0,045
P123 + HDEHP	0,322	0,059

Tableau 12 : Analyses ICP-AES des solutions P123 et P123 + HDEHP avant et après sol-gel



La première observation est que la solution contenant le P123 seul contient une faible quantité de phosphore. Cette observation rejoint l'étude complémentaire précédente montrant la présence d'une impureté à base de phosphore dans le P123 commercial. Par ailleurs, après l'ajout du TEOS cette solution présente une concentration en phosphore en augmentation passant de 0,029 à 0,045 mmol.L<sup>-1</sup>. Cela peut signifier que le précurseur de silice contient aussi une très faible quantité de phosphore bien que la différence reste proche de la marge d'erreur (+/- 0,007 mmol.L<sup>-1</sup>).

La deuxième observation est que la solution contenant le P123 et l'HDEHP présente une concentration en phosphore mesurée à 0,322 mmol.L<sup>-1</sup>. Cette concentration est légèrement en deçà de la concentration théorique attendue qui doit être de 0,42 mmol.L<sup>-1</sup>. Après l'ajout de TEOS, cette solution ne contient plus que 0,059 mmol.L<sup>-1</sup> de phosphore. Cette diminution permet de supposer que l'HDEHP qui n'est que très faiblement soluble dans l'eau interagit avec les micelles de P123. En effet, les micelles s'agrègent entre elles lors de la polycondensation de la silice par voie sol-gel et précipitent par la suite. Par conséquent, si l'HDEHP est contenu dans les micelles de P123, il serait de ce fait entraîné au cours de la précipitation induite par le TEOS.

Ces quatre mêmes solutions ont également été analysées par DLS. Les distributions de taille mesurées, présentées sur la Figure 51, permettent de suivre l'influence du ligand sur la taille des micelles P123 et la précipitation des micelles par condensation de la silice après un vieillissement de trois jours :

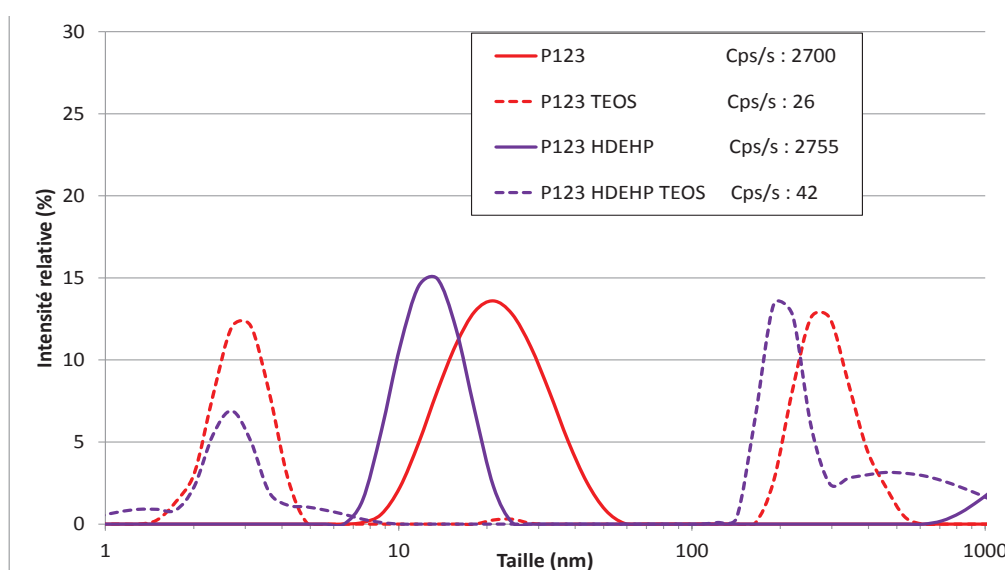


Figure 51 : Distribution de taille des solutions P123, P123 TEOS, P123 HDEHP et P123 HDEHP TEOS à 20°C

Ces analyses montrent tout d'abord que l'ajout du ligand HDEHP modifie le diamètre hydrodynamique des micelles de P123. En effet, ce diamètre hydrodynamique de l'ordre de 20 nm pour les micelles seules est de l'ordre de 13 nm en présence d'HDEHP. Cela indique que l'HDEHP interagit avec les micelles diminuant ainsi leur diamètre hydrodynamique. La DLS permet de confirmer l'hypothèse émise par les résultats d'analyses à l'ICP-AES. L'HDEHP peut avoir des propriétés de co-tensioactif et participer à la structure de la micelle de P123. **Schillen et al.** a par exemple étudié les micelles mixtes de P123 et de C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> et a observé une diminution dans la taille des micelles de P123. Au contraire, **Lettow et al.** a observé une augmentation de taille des micelles de P123 par l'ajout de triméthylbenzène (TMB). Le TMB est notamment connu pour se solubiliser

massivement dans le cœur des micelles. Il apparaît dans notre cas que l'HDEHP se comporterait plutôt comme un co-tensioactif.

Enfin, ces résultats d'analyses DLS montrent également que la présence du ligand HDEHP n'empêche pas la précipitation des micelles après l'ajout de TEOS et trois jours de vieillissement. En effet la distribution de taille finale ne présente aucun pic caractéristique des micelles et les taux de diffusion liés aux objets diffusants sont faibles (coups par seconde < 150).

### II.5.3. Interaction cation – ligand

Une solution contenant le cation ( $\text{Nd}^{3+}$  à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) seul et une solution contenant le cation et le ligand (HDEHP à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) sont préparées et analysées par ICP-AES pour doser la quantité de Nd et de P. Les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau 13 suivant :

Nature de la solution	[Nd] ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[P] ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
Nd	0,146	< 0,007
Nd + HDEHP	< 0,007	0,08

Tableau 13 : Analyses ICP-AES des solutions Nd et Nd + HDEHP

Ces résultats montrent que le néodyme n'est plus présent dans la solution dès l'ajout du ligand HDEHP. L'observation visuelle montre par ailleurs que l'ajout du ligand HDEHP provoque la formation d'un composé flottant à la surface de la solution et de couleur violette caractéristique de la présence de Nd. Cela indique qu'il y a eu très probablement formation d'un complexe insoluble entre le cation et le ligand dans la solution aqueuse. En effet, l'HDEHP est un peu soluble en phase aqueuse grâce au groupement phosphate polaire. Or une fois complexé, le ligand perd sa polarité et devient de ce fait hydrophobe et le complexe formé avec le néodyme précipite. Par ailleurs, des analyses par RMN du phosphore ont permis d'appuyer l'hypothèse de la formation de complexes entre le ligand HDEHP et le néodyme. Ces analyses sont présentées dans le chapitre IV.

La présence du tensioactif est donc nécessaire pour stabiliser le mélange Nd-HDEHP en solution et éviter sa précipitation. C'est pour cela que la solution contenant uniquement Nd et HDEHP n'a pas été analysée par DLS.

### II.5.4. Interaction micelles – cation – ligand

L'influence de l'ajout de TEOS sur une solution contenant le tensioactif P123, le néodyme et le ligand HDEHP a été étudiée à partir des analyses ICP-AES et DLS de cette solution avant et après ajout de TEOS. Les analyses ICP-AES en néodyme et en phosphore de ces solutions comparées aux solutions sans ligand sont données dans le Tableau 14 ci-dessous :

Nature de la solution	[Nd] initiale ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[P] initiale ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[Nd] après TEOS ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[P] après TEOS ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
P123 + Nd	0,145	0,010	0,145	0,013
P123 + Nd + HDEHP	0,145	0,465	< 0,007	0,052

Tableau 14 : Analyses ICP-AES des solutions P123 + Nd avec ou sans ligand et suivies d'une réaction sol-gel

Ces résultats d'analyses ICP-AES montrent tout d'abord que l'ajout du ligand HDEHP n'a pas modifié la concentration en néodyme de la solution avant l'ajout du TEOS. Il semblerait donc que les

complexes Nd-HDEHP formés restent en solution, en interaction avec les micelles de P123, ce qui n'est pas le cas en l'absence de tensioactif (voir paragraphe précédent). Par ailleurs, la concentration en phosphore après l'ajout du ligand est de  $0,465 \text{ mmol.L}^{-1}$  proche de la teneur théorique en HDEHP ajouté.

Après la condensation de la silice et un vieillissement de trois jours observés visuellement par la formation d'un précipité blanchâtre, le néodyme est éliminé de la solution. La disparition du néodyme suit également la disparition du phosphore. Cela indique que les complexes très probablement formés ont été précipités par la polycondensation sol-gel.

Ces deux solutions (P123 Nd HDEHP avant et après ajout de TEOS) sont ensuite analysées par DLS à  $20^\circ\text{C}$ . Les distributions de taille sont comparées à celle d'une solution contenant le P123 seul et celle contenant le P123 et le Nd, sont suivies de la transition sol-gel et sont représentées sur la Figure 52 ci-dessous :

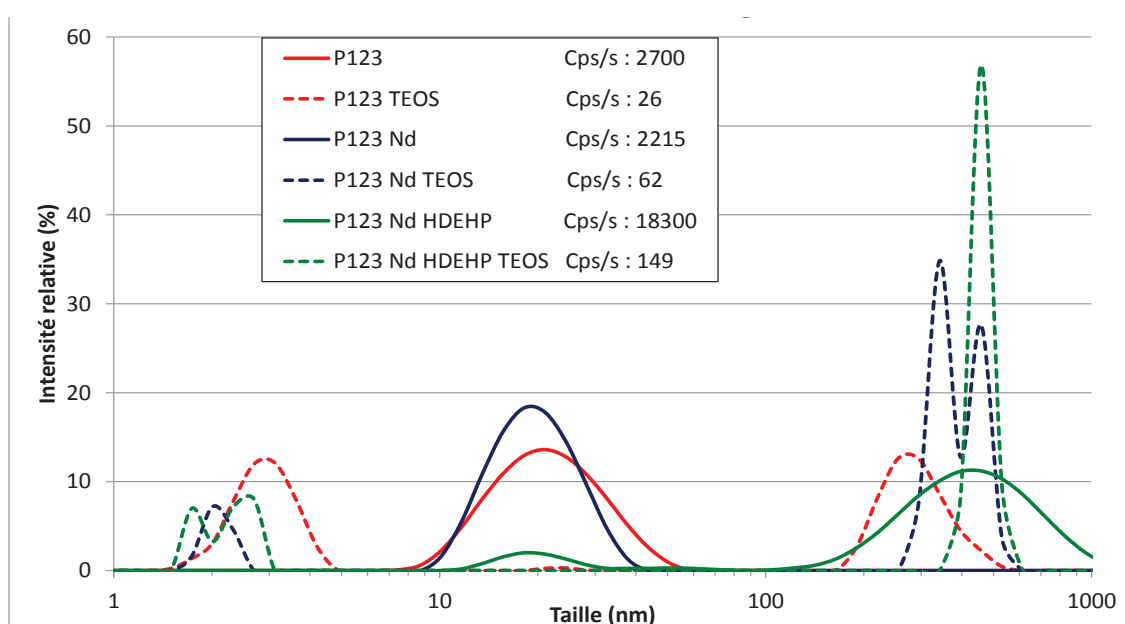


Figure 52 : Distribution de taille des solutions P123 seul, + Nd et + Nd-HDEHP avant et après sol gel

L'ajout du ligand HDEHP au système comprenant le P123 et le néodyme a modifié les tailles caractéristiques des objets en solution. En effet, les analyses DLS nous montrent la présence de deux pics caractéristiques correspondant à deux tailles différentes (courbe pleine verte) :

- i) Le premier pic à 20 nm correspond à la taille caractéristique des micelles seules de P123. Ce résultat contraste avec celui d'une solution contenant le P123 et l'HDEHP où ce pic caractéristique des micelles de P123 est déplacé vers des tailles plus petites (voir paragraphe précédent). Ainsi en présence de Nd, l'HDEHP interagit préférentiellement avec le cation au lieu d'interagir avec les micelles, ne modifiant pas leur taille dans ce cas.
- ii) Un deuxième pic apparaît vers des tailles plus élevées à 400 nm. Ce dernier pic caractérise des plus gros objets diffusants et pourrait confirmer l'hypothèse d'une complexation entre le ligand et le cation. Si nous corrélons cette observation avec les analyses ICP-AES, les complexes formés ne précipitent pas en présence de tensioactifs et les analyses DLS montrent alors que les complexes interagissent avec les micelles de P123 pour former des objets diffusants aux grandes tailles.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'interaction des complexes à base d'HDEHP et de Nd avec les micelles de P123 à l'origine de l'augmentation de la taille des objets diffusants :

- Les complexes Nd-HDEHP formés sont hydrophobes et insolubles dans l'eau et vont alors se solubiliser dans le cœur hydrophobe des micelles entraînant une augmentation de leur taille,
- Les complexes formés sont insolubles dans l'eau mais sont stabilisés par la présence de micelles. Ces complexes vont alors se positionner autour des micelles et vont permettre la formation d'agrégats de micelles.

Enfin la DLS montre que l'ajout de TEOS, suivi d'un temps de vieillissement de trois jours, provoque la disparition des pics caractéristiques des micelles de P123 (20 nm) et des pics des objets plus volumineux. La disparition de ces pics est confirmée par la diminution drastique du taux de diffusion de 18300 à 149 cps/s qui indique que la solution présente moins d'objets diffusants.

### II.5.5. Conclusions sur le système extractant modèle

L'usage des deux techniques d'analyses en parallèle (ICP-AES et DLS) nous permet de conclure sur la faisabilité et l'efficacité du procédé de séparation des cations métalliques.

Les différentes interactions possibles entre les divers constituants du système de référence ont été étudiées. Il découle de ces études plusieurs conclusions qui sont résumées sur la Figure 53 ci-après :

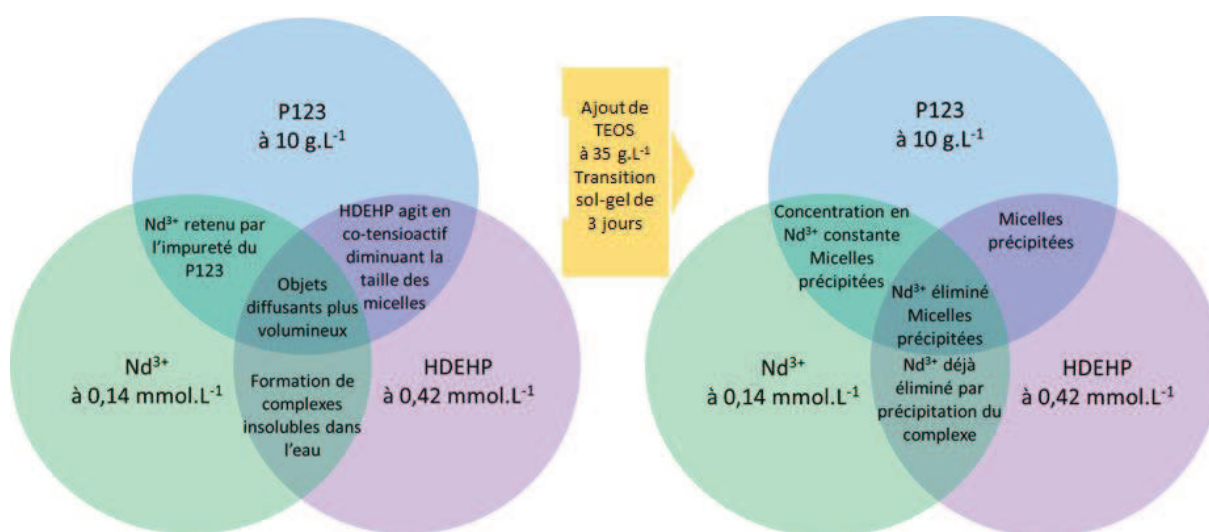


Figure 53 : Interactions entre les constituants du système de référence avant (gauche) et après sol-gel (droite)

L'étude de l'interaction micelles – cation montre que le tensioactif n'interagit pas avec le cation, excepté lorsque l'impureté phosphorée est présente. Afin de pallier à ce problème, une simple étape de purification est mise en place en partant de 0,21 mmol.L<sup>-1</sup> de Nd<sup>3+</sup> dans une solution de P123 à 10 g.L<sup>-1</sup> pour après filtration obtenir 0,14 mmol.L<sup>-1</sup> en Nd<sup>3+</sup>. La réaction sol-gel permet la précipitation des micelles mais le cation reste en solution.

L'étude de l'interaction micelles – ligand montre que le ligand interagit avec les micelles en diminuant leur diamètre hydrodynamique passant de 20 nm à 13 nm. Le ligand se positionnerait au

voisinage des micelles en solution. Cette interaction ne perturbe pas la précipitation des micelles par la polycondensation sol-gel par la suite.

L'étude de l'interaction cations – ligand montre que l'ajout du ligand à une solution de  $\text{Nd}^{3+}$  provoque une précipitation d'un complexe, faisant disparaître le  $\text{Nd}^{3+}$  de la solution. Le complexe formé est donc insoluble et hydrophobe et précipite en l'absence de tensioactif.

L'étude de l'interaction micelles – cations – ligand montre que la présence de tensioactif stabilise le complexe formé entre le ligand et le cation. La concentration en  $\text{Nd}^{3+}$  reste constante après ajout du ligand et des objets plus volumineux autres que les micelles seules sont formés en solution. Après l'ajout du TEOS, la transition sol-gel a lieu et provoque la précipitation des agrégats de micelles ainsi que la disparition du  $\text{Nd}^{3+}$  dans un sédiment de silice.

La faisabilité du procédé et son efficacité ont donc été démontrées au travers de ces différentes études. L'optimisation de ce procédé et la compréhension des mécanismes mis en jeu passe ensuite par l'étude de son efficacité sur d'autres systèmes cation-ligand-micelle.

### III. Etudes paramétriques sur le procédé de séparation

#### III.1. Rôle et influence de la nature du lanthanide

Les études précédentes reposent uniquement sur un lanthanide spécifique tel que le néodyme. Il semble opportun d'étendre le système de référence à d'autres cations de degré d'oxydation +III, en particulier d'autres lanthanides.

Le néodyme est un lanthanide choisi pour simuler le comportement d'un actinide comme l'américium ou le plutonium. Les autres lanthanides +III choisis pour l'étude de la complexation avec HDEHP sont le lanthane, le samarium et l'euporium afin d'encadrer le néodyme dans la série des lanthanides. Leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 15 ci-dessous :

Lanthanide	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Configuration électronique	Rayon atomique (pm)	Rayon ionique (pm)
Nd	144,24	[Xe]5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	181,4	98,3
La	138,9055	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	183	103,2
Sm	150,36	[Xe]5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	180,4	95,8
Eu	208,4	[Xe]5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	208,4	94,7

Tableau 15 : Caractéristiques des lanthanides utilisés (cf. chapitre bibliographique)

La même démarche pour les systèmes de référence a été appliquée pour l'étude des différentes interactions mises en jeu dans ces systèmes. Le protocole expérimental est donc identique, le néodyme est remplacé par le lanthane, le samarium ou l'euporium.

##### III.1.1. Interaction lanthanide – micelles et lanthanide – ligand

Les solutions contenant un lanthanide (La, Sm ou Eu) et le P123 sans ligand sont préparées puis

analysées par DLS à 20°C et comparées à une solution de P123 seul. Les courbes de distribution de taille sont présentées sur la Figure 54 suivante :

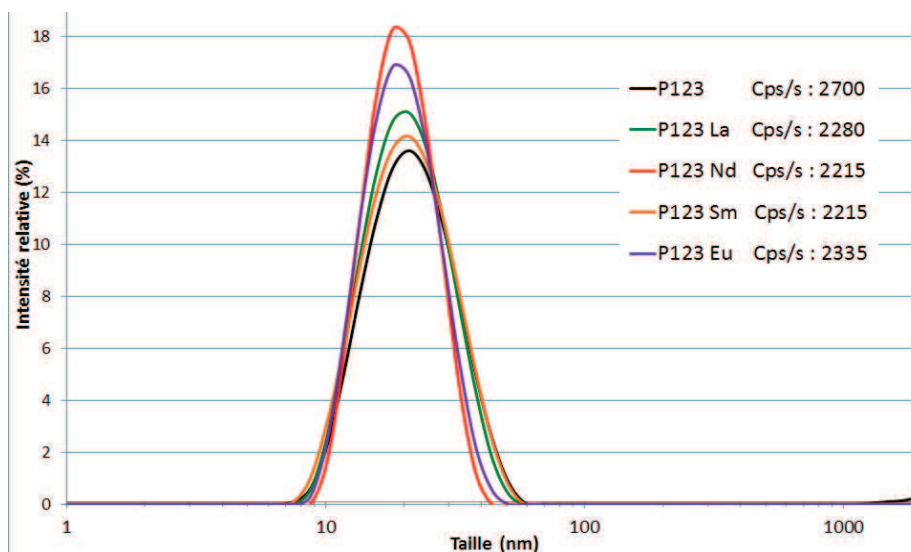


Figure 54 : Distributions de taille des solutions contenant le P123 seul et le P123 et différents lanthanides

Ces résultats d'analyses DLS montrent que toutes les solutions présentent le même pic caractéristique des micelles de P123 avec un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 20 nm. Par ailleurs, les taux de diffusion des différents lanthanides sont du même ordre de grandeur que le taux d'une solution de P123 avec 2700 cps/s. Les lanthanides utilisés ne semblent donc pas interagir avec les micelles de P123.

De la même façon, les analyses par ICP-AES des solutions contenant le P123 et les différents lanthanides montrent que la concentration de chaque lanthanide reste constante après la précipitation de la phase de silice. Ceci confirme le résultat obtenu dans le cas du Nd, à savoir que les cations n'interagissent pas seuls avec le tensioactif de P123.

Par ailleurs, l'ajout du ligand HDEHP à une solution ne contenant uniquement qu'un lanthanide provoque la précipitation des complexes La-HDEHP, Sm-HDEHP ou Eu-HDEHP et ce quel que soit le lanthanide considéré.

### III.1.2. Interaction lanthanide – ligand – micelles

Les solutions contenant le P123, le ligand HDEHP et un lanthanide sont analysées par DLS et les distributions de taille sont représentées sur la Figure 55 suivante :

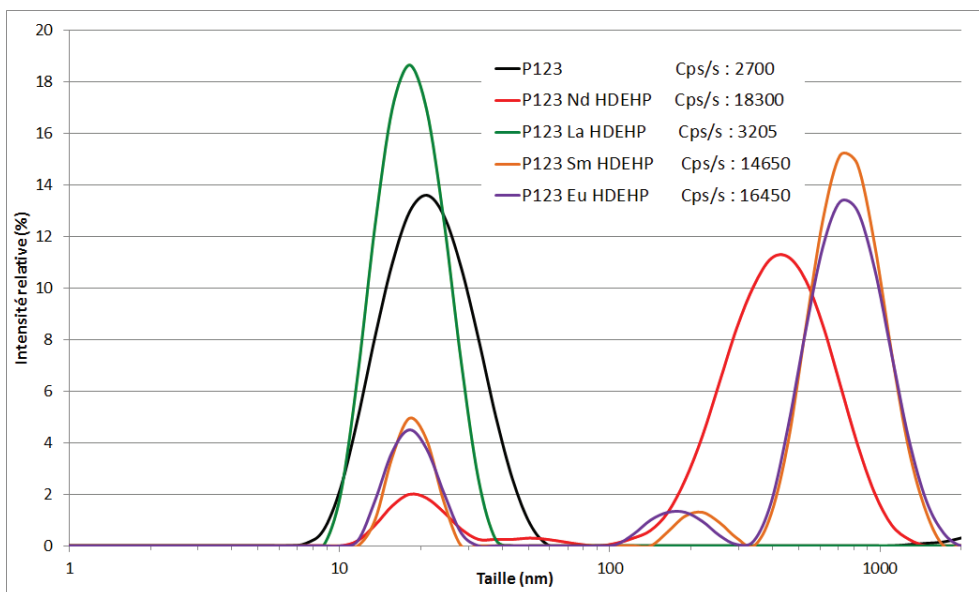


Figure 55 : Distributions de taille des solutions contenant le P123, le ligand HDEHP et un lanthanide

Ces résultats d'analyses DLS montrent que le pic caractéristique de la taille des micelles de P123 situé à 20 nm est présent pour toutes les solutions, quel que soit le lanthanide utilisé. Les micelles de P123 sont donc présentes dans toutes les solutions contenant les complexes lanthanidiques.

Cependant, un autre pic apparaît à des tailles plus importantes pour les solutions contenant les complexes à base de Sm et Eu, comme cela est le cas pour le Nd. Cela signifie que des objets volumineux se forment suite à la présence du lanthanide et du ligand HDEHP en solution. Pour  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ , la taille de ces objets se situe vers 800 nm, alors que pour le  $\text{Nd}^{3+}$  la taille est plus réduite à 400 nm.

En revanche, en présence de lanthane, on n'observe pas d'objets volumineux par DLS. Cependant, la solution contenant le complexe La-HDEHP présente un taux de diffusion particulièrement faible comparé à ceux des solutions contenant les complexes Nd-HDEHP, Sm-HDEHP et Eu-HDEHP. Il semblerait alors que les complexes La-HDEHP ne sont pas entièrement solubles. Par ailleurs ces complexes possèderaient une taille supérieure au seuil de coupure de la membrane de filtration (1,2  $\mu\text{m}$ ) provoquant ainsi leur séparation de la solution lors de l'étape de filtration.

Par la suite toutes ces solutions contenant le P123 et un lanthanide ont été analysées par ICP-AES et les résultats sont présentés dans le Tableau 16 suivant :

Nature de la solution	[Ln] initiale ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[Ln] après ajout de HDEHP ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
P123 1% + La	0,130	0,043
P123 1% + Nd	0,146	0,146
P123 1% + Sm	0,146	0,146
P123 1% + Eu	0,135	0,138

Tableau 16 : Analyses ICP-AES des solutions contenant le P123 et un Ln avant et après l'ajout du ligand HDEHP

Les résultats des analyses ICP-AES montrent que l'ajout du ligand HDEHP ne modifie pas la concentration des lanthanides dans le cas du Nd, Sm et Eu. Les complexes à base de ces lanthanides semblent donc stabilisés en solution par les tensioactifs P123. Ce n'est pas le cas des complexes à base de La qui ne sont pas suffisamment stabilisés en solution et précipitent de façon partielle. En effet, la concentration en La diminue fortement après l'ajout du ligand HDEHP, attestant de la précipitation des complexes La-HDEHP. Ces analyses ICP-AES confirment les analyses par DLS pour le La et l'absence d'objets diffusants différents des micelles de P123.

### III.1.3. Effet de la précipitation de la phase de silice sur la dépollution des lanthanides

Par la suite, la précipitation de la phase de silice et la transition par voie sol-gel sont réalisées sur les solutions contenant le tensioactif P123 et un complexe lanthanidique (Ln-HDEHP).

Les analyses par DLS ont été effectuées sur les solutions contenant le tensioactif P123 et un complexe lanthanidique (La-HDEHP, Nd-HDEHP, Sm-HDEHP ou Eu-HDEHP) après l'ajout de TEOS. Les distributions de taille mettent en évidence la disparition du pic caractéristique des micelles de P123 à 20 nm ainsi que celui des objets volumineux (cf. Figure 55). Par ailleurs, les taux de diffusion associés à chaque solution sont très faibles (< 150 cps/s) indiquant que les micelles ainsi que les complexes ont précipité lors de la précipitation de la silice.

Les analyses de ces solutions contenant le P123 et les complexes lanthanidiques ont par ailleurs été effectuées par ICP-AES et les résultats sont présentés dans le Tableau 17 ci-dessous :

Nature de la solution	[Ln] initiale (mmol.L <sup>-1</sup> )	[Ln] après ajout de TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )
P123 1% + HDEHP + La	0,043	< 0,007
P123 1% + HDEHP + Nd	0,146	
P123 1% + HDEHP + Sm	0,146	
P123 1% + HDEHP + Eu	0,138	

**Tableau 17 : Analyses ICP-AES des solutions contenant le P123 et le complexe lanthanidique (La-HDEHP, Nd-HDEHP, Sm-HDEHP et Eu-HDEHP) avant et après la transition sol-gel**

Les résultats des analyses ICP-AES montrent que la concentration de chaque lanthanide est proche de la limite de détection après la transition sol-gel et trois jours de vieillissement. Cela confirme que les complexes ont tous été entraînés par les micelles et précipitent avec la phase de silice.



### III.1.4. Conclusion sur l'étude de différents lanthanides

L'influence de trois lanthanides sur le procédé de dépollution a été étudiée dans ce paragraphe.

La première étude sur l'influence des lanthanides sur les micelles de P123 montre qu'il n'y a pas d'interaction et que le diamètre hydrodynamique des micelles reste constant à 20 nm quel que soit le lanthanide utilisé.

La deuxième étude concerne l'ajout du ligand HDEHP à une solution contenant le P123 et un lanthanide. De la manière que pour la solution contenant le P123 et le complexe Nd-HDEHP, des objets plus volumineux se forment aux grandes tailles pour les solutions contenant le P123 et les complexes Sm-HDEHP ou Eu-HDEHP. Dans le cas de la solution contenant le P123 et les complexes La-HDEHP, le pic des objets volumineux n'est pas observé étant donné que les complexes La-HDEHP semblent être retenus par la membrane de filtration.

La troisième étude concerne la précipitation de la phase de silice dans les solutions contenant le P123 et les complexes lanthanidiques. Elle a montré que ces derniers précipitent avec les micelles et la phase de silice quel que soit le lanthanide utilisé. La dépollution est donc effective pour tous les lanthanides.

Une étude annexe a été effectuée sur un mélange équimolaire de lanthanides et est présentée en **Annexe 3**. Les conclusions sont les mêmes que pour l'utilisation d'un seul lanthanide.

## III.2. Rôle et influence de la nature du ligand

Dans ce paragraphe, le rôle et l'influence de la nature du ligand sur le système de référence sont étudiés. Il est crucial que le ligand utilisé présente une faible solubilité dans l'eau pour permettre la formation d'un complexe ligand-cation suffisamment hydrophobe afin de favoriser l'interaction entre ce complexe et les micelles de tensioactif. L'étude porte sur deux familles de ligands que sont les béta-dicétones et les composés organophosphorés (voir chapitre bibliographie).

### III.2.1. Les béta-dicétones

#### III.2.1.1. Choix des $\beta$ -dicétones et protocole expérimental

Les ligands  $\beta$ -dicétonates les plus simples sont choisis pour nos expériences. Il s'agit de l'acétylacétone (Acac) et du 3,5-heptanedione (Hepta). Ces deux ligands sont suffisamment solubles dans l'eau pour permettre d'interagir avec un cation en solution. Leurs propriétés sont présentées dans le Tableau 18 suivant :

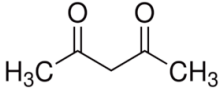
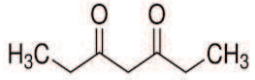
Formule du ligand	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Valeur de pKa à 20°C	Valeur de K à 20°C (cf. chapitre I 5.3.1)	Solubilité dans l'eau
 Acétylacétone	100,11	8,84 <b>Bernasconi et al.</b>	0,23	200 g.L <sup>-1</sup> à 20°C
 3,5-Heptanedione	128,17	9,55 <b>Bernasconi et al.</b>	0,13	10,3 g.L <sup>-1</sup> à 25°C

Tableau 18 : Différents ligands dicétonates utilisés pour le procédé de séparation

Le protocole expérimental avec ces ligands dicétonates est le même que pour le système extractant de référence :

- Préparation d'une solution de Nd<sup>3+</sup> à 0,21 mmol.L<sup>-1</sup> à partir des cristaux de Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O avec [HNO<sub>3</sub>] = 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>
- Ajout du tensioactif P123 à 10 g.L<sup>-1</sup> à la solution de Nd<sup>3+</sup> ce qui conduit alors à une concentration finale en Nd de 0,14 mmol.L<sup>-1</sup> (due à l'effet de l'impureté présente dans le P123 qui extrait une partie du Nd)
- Ajout du ligand dicétonate à une concentration molaire 3 fois supérieure à celle du Nd<sup>3+</sup> soit 0,42 mmol.L<sup>-1</sup>
  - Pour l'acétylacétone, la concentration est donc de 41,6 mg.L<sup>-1</sup>
  - Pour l'heptanedione, la concentration est donc de 53,3 mg.L<sup>-1</sup>
- Ajout du TEOS à 35 g.L<sup>-1</sup> pour une précipitation d'un solide à base de silice par transition sol-gel. Cette étape dure trois jours lors de ce protocole.

Pour chaque étape, la concentration en Nd est suivie par analyses ICP-AES afin de connaître l'effet de l'ajout du ligand et du précurseur de silice sur la décontamination en Nd dans la solution initiale. Les solutions contenant du P123 sont analysées par DLS pour connaître l'effet du ligand sur la taille des micelles et les objets diffusants.

### III.2.1.2. Etude de l'influence des β-dicétones sur la séparation du cation

Quatre solutions différentes ont été étudiées : une solution contenant uniquement le Nd, une solution contenant le tensioactif P123 et le Nd et deux solutions contenant le P123, le Nd et un ligand dicétonate comme l'acétylacétone ou l'heptanedione.

Les résultats des analyses par ICP-AES de ces différentes solutions sont présentés dans le Tableau 19 suivant :

Nature de la solution	[Nd] avant TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )	[Nd] après TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )
Nd	0,222	0,222
P123 + Nd	0,152	0,152
P123 + Nd + Acétylacétone	0,152	0,146
P123 + Nd + Heptanedione	0,152	0,152

Tableau 19 : Analyses ICP-AES des solutions Nd, P123 + Nd, P123 + Nd + (Acac ou Hepta) avant et après TEOS

A partir de ces résultats, plusieurs premières conclusions peuvent être faites :

L'ajout du tensioactif P123 dans une solution contenant le Nd montre une diminution de la teneur en Nd. On retrouve ici le fait que 0,07 mmol.L<sup>-1</sup> de Nd sont retenus par l'impureté du P123 lors de l'étape de filtration (cf. **Annexe 2**). La solution contenant le P123 et le Nd après filtration a une concentration en Nd attendue de 0,152 mmol.L<sup>-1</sup> (concentration théorique de 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>).

Par la suite, l'ajout des ligands dicétonates n'a pas modifié la concentration en Nd. Si les complexes ligands-Nd se sont formés, ceux-ci n'ont pas précipité et sont restés en solution.

Enfin, l'ajout de TEOS n'a pas permis d'éliminer le Nd et ce avec les deux ligands dicétonates étudiés. Soit le Nd n'est pas complexé et donc pas entraîné par les micelles de P123 lors de leur précipitation induite par la polycondensation sol-gel de la silice. Soit le Nd est complexé par les ligands dicétonates mais ceux-ci ne sont pas suffisamment hydrophobes ou insolubles dans l'eau pour se positionner dans ou autour des micelles.

Ces mêmes solutions sont alors analysées par DLS afin de suivre la variation de la taille des micelles. Ces résultats sont présentés sur la Figure 56 suivante :

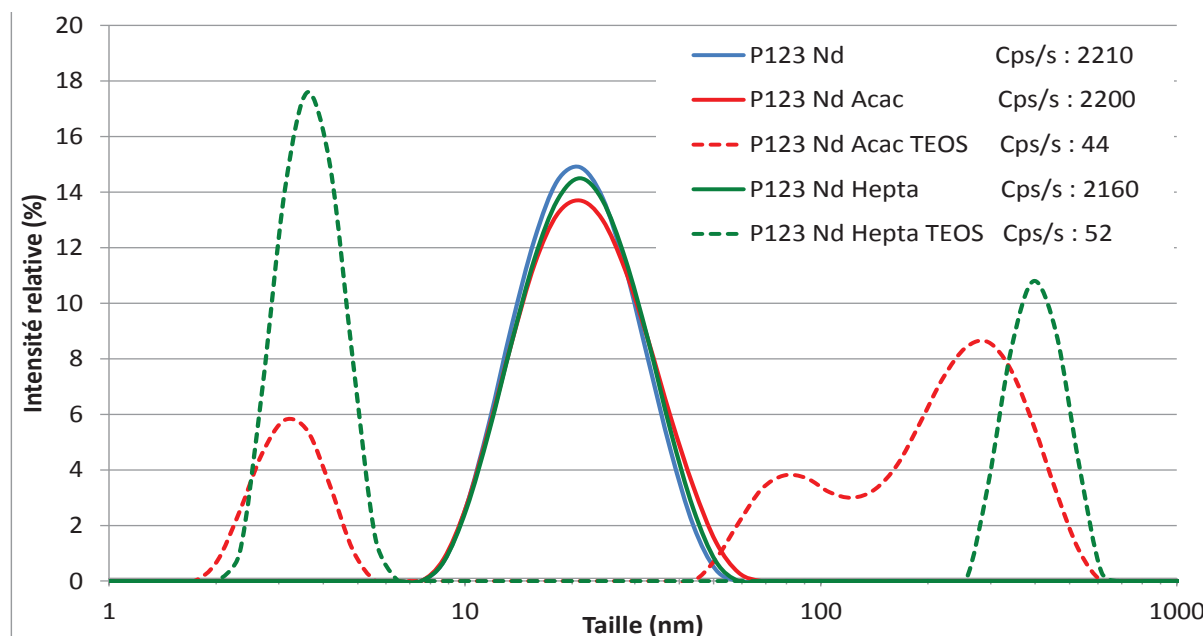


Figure 56 : Distribution de taille des solutions P123 + Nd avec les ligands dicétonés avant et après TEOS à 20°C

Les distributions de taille montrent que l'ajout de chacun des ligands dicétonés à la solution contenant le P123 et le Nd ne modifie pas le pic caractéristique de la taille des micelles de P123 à 20

nm. Il n'y a pas non plus de formation d'objets diffusants à de plus grandes tailles comme dans le cas de l'utilisation du ligand HDEHP.

Toutefois, l'ajout de TEOS entraîne comme attendu une précipitation des micelles. En effet, les micelles de P123 semblent avoir précipité quasi totalement pour les solutions contenant le P123, le Nd et un des deux ligands  $\beta$ -dicétones. Les pics caractéristiques des micelles de P123 (vers 20 nm) a disparu et le taux de diffusion de la solution est très faible étant que  $\tau_d$  est inférieur à 150 coups/s.

### III.2.1.3. Optimisation du système à base des $\beta$ -dicétones

Comme indiqué précédemment, l'absence d'efficacité du système utilisant des  $\beta$ -dicétones peut venir d'un problème lié à la complexation du néodyme par ce type de ligand. En effet, la complexation des cations par les  $\beta$ -dicétones en milieu acide est très limitée en raison de leur valeur élevée de pKa (cf. Tableau 18). Par conséquent, à pH 4, la forme protonée des  $\beta$ -dicétones est largement majoritaire. Etant donné que c'est la forme déprotonée qui est la plus active pour complexer les cations, les conditions ne sont pas optimales. Une des voies d'amélioration consiste donc à favoriser la complexation en utilisant un autre protocole de préparation des solutions bien précis.

**Stite et al.** a par exemple proposé un protocole en plusieurs étapes qui permet de favoriser la forme déprotonée avant de la mettre en contact avec la solution contenant le P123 et le Nd. Nous nous sommes inspirés de ce protocole pour favoriser la complexation du Nd. La Figure 57 qui suit illustre ce nouveau protocole expérimental pour la préparation d'un complexe entre le néodyme et l'acétylacétone :

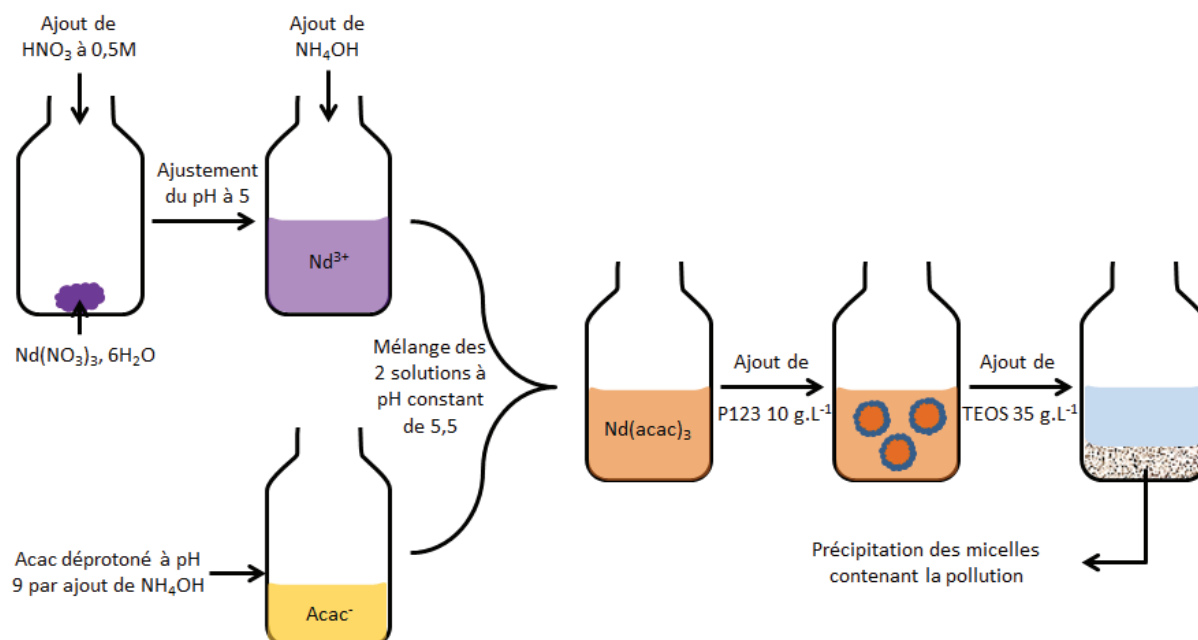


Figure 57 : Protocole expérimental du procédé de séparation du Nd avec l'Acac selon **Stite et al.**

La première étape consiste à dissoudre du nitrate de néodyme hexahydraté dans un minimum de volume d'acide nitrique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution concentrée est ensuite ajustée à un pH de 5 à l'aide d'une base d'ammoniaque pure. La valeur finale du pH de la solution contenant le Nd ne doit

pas dépasser 5,5 puisque pour les pH plus élevés, les hydroxydes de néodyme se forment et précipitent (voir Figure 58 suivante) :

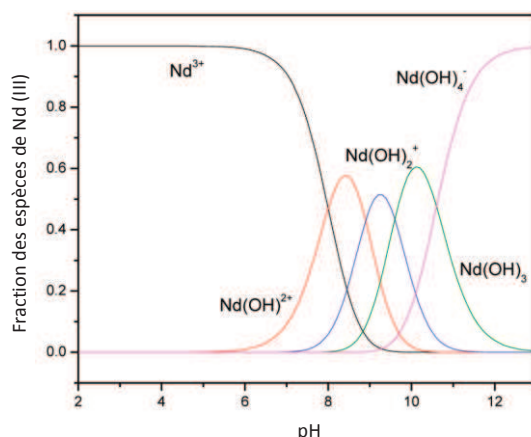


Figure 58 : Représentation des hydroxydes de Nd en fonction du pH selon **H.J. Park et al.**

La deuxième étape consiste à préparer de l'acétylacétone déprotoné à pH égal à 9 en utilisant une base d'ammoniaque pure. Cela permet de favoriser la forme énolate de l'acac qui va plus aisément complexer le néodyme. La quantité d'acac à prendre en compte dépend de la quantité de néodyme à complexer, si nous nous mettons en excès d'acac, nous favorisons une réaction de complexation totale. La stœchiométrie du complexe attendu entre l'acac et le néodyme est de 3:1. Or **Stite et al.** préconise pour ce protocole une quantité molaire d'acac de 4,5 fois supérieure à la quantité molaire de néodyme, car la forme énolique propice à la complexation n'est pas majoritaire selon la constante K (cf. Tableau 18).

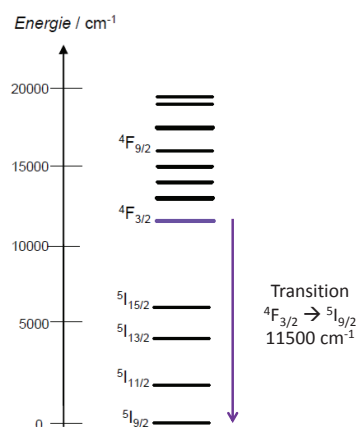
La troisième étape consiste à mélanger les solutions des étapes 1 et 2 délicatement en préservant le pH inférieur à 5,5 à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Enfin la quatrième étape est l'incorporation du tensioactif P123 à hauteur de 10 g.L<sup>-1</sup> à la solution de contenant le Nd et l'acac tel que décrit précédemment. La réaction de précipitation de la silice par voie sol-gel sera alors effectuée sur cette solution finale par l'ajout du TEOS à 35 g.L<sup>-1</sup>.

Par ce protocole, la formation éventuelle du complexe acac-Nd ainsi que la séparation du cation complexé sont étudiées à partir de la spectrométrie en UV-visible.

#### III.2.1.3.1. Etude de la complexation du Nd par les ligands dicétonates selon le protocole optimisé

Afin d'étudier la complexation du Nd en solution par les ligands dicétonates, la technique d'analyse en spectrométrie UV-visible est choisie. Comme vu dans le chapitre bibliographie, la présence d'un ligand organique révèle les électrons de la couche 4f du néodyme qui sont habituellement écrantés. La Figure 59 suivante représente le diagramme partiel d'énergie de l'ion Nd<sup>3+</sup> selon **Koningstein et al.** :



**Figure 59 : Diagramme partiel d'énergie de l'ion Nd<sup>3+</sup>**

La transition  ${}^4F_{3/2} - {}^5I_{9/2}$  est colorée en violet et son énergie est de  $11500 \text{ cm}^{-1}$ . Cela correspond à une longueur d'onde de 870 nm que nous pouvons observer en spectrométrie UV-visible. **Azevedo et al.** a calculé que dans des verres d'oxydes de métaux, cette transition énergétique est visible à 873 nm. C'est pourquoi dans notre étude, nous limiterons la fenêtre du spectre UV aux alentours de cette longueur d'onde de 870 nm.

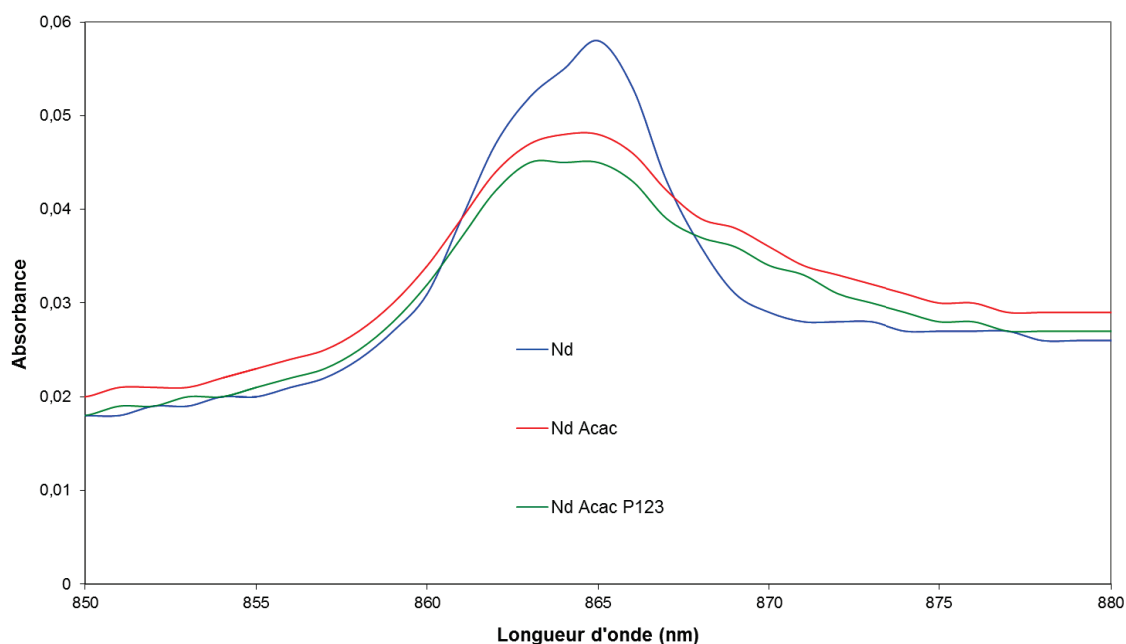
Par ailleurs, une concentration en néodyme de  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$  (soit  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) est trop faible pour donner des spectres exploitables en UV-visible. Pour l'étude de la complexation du cation Nd avec un ligand dicétonate, la concentration en Nd est augmentée dans la solution d'étude à  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

- *Etude de complexation avec l'Acac*

Plusieurs solutions ont été réalisées et analysées en UV-visible :

- Une solution de Nd à  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  à pH 5
- Une solution d'acac à  $45 \text{ mmol.L}^{-1}$  à pH 9
- Une solution de Nd à  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  ajoutée à la solution d'acac, à pH 5
- Une solution de Nd à  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  ajoutée à la solution d'acac en présence de P123 ( $10 \text{ g.L}^{-1}$ ) à pH 5,5 selon **Stite et al.**

La Figure 60 ci-dessous montre l'évolution d'un pic caractéristique du Nd vers 870 nm dans ces différentes solutions :



**Figure 60 : Spectres comparatifs en UV-visible du Nd seul et du Nd + Acac - [Nd] = 10 mmol.L<sup>-1</sup>**

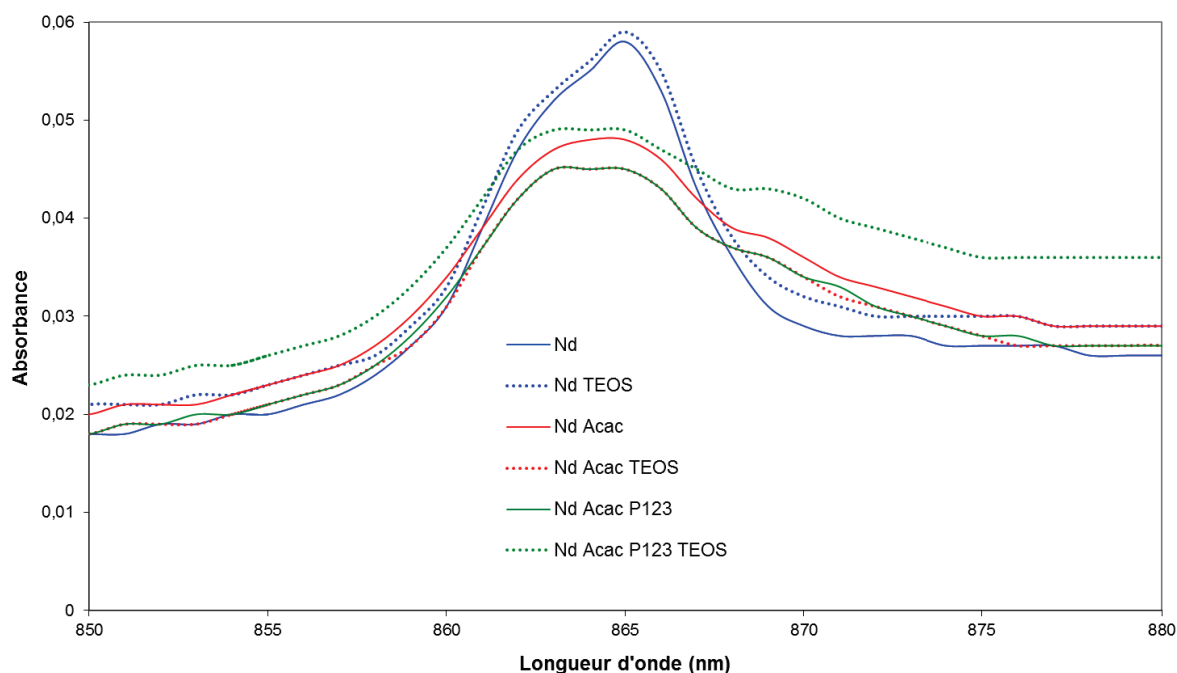
*Remarque : le spectre de la solution contenant l'acac seul n'est pas représenté car celui-ci n'absorbe pas dans la région entre 850 et 880 nm.*

La région du spectre où un changement est observé se situe aux environs des 870 nm. Le dédoublement du pic à 865 nm caractérise la formation du complexe entre l'acac et le néodyme. Ce changement de pic est dû à la transition  $^4F_{3/2} - ^5I_{9/2}$  révélée par la complexation avec l'acac. On remarque par ailleurs que le néodyme seul ne compte qu'un seul pic à 865 nm ce qui confirme que seule la formation du complexe  $Nd(acac)_3$  explique le dédoublement du pic du néodyme.

De plus, le spectre UV-visible de la solution contenant le Nd et l'Acac coïncide avec celui de la solution contenant le Nd, l'Acac et le tensioactif P123. Cela montre que le complexe qui se forme entre l'acac et le Nd est présent dans les solutions avec ou sans tensioactifs P123.

Ensuite le précurseur de silice (TEOS) est ajouté à toutes ces solutions à un ratio massique de 3,5 avec le P123 soit à 35 g.L<sup>-1</sup>.

La Figure 61 ci-dessous représente les spectres d'absorbance des solutions avant et après la précipitation de la phase de silice par transition sol-gel. De la même façon que précédemment, seule la partie du spectre entre 850 et 880 nm est représentée :



**Figure 61 : Spectres comparatifs UV-visible des solutions Nd + Acac + P123 avant et après ajout de TEOS**

On remarque tout d'abord que pour chacune des solutions analysées, le pic d'absorption caractéristique du Nd à 865 nm est présent. Cela signifie que l'ajout de TEOS n'a pas permis d'éliminer le  $\text{Nd}^{3+}$  en solution. Par ailleurs, le même dédoublement de pic est observé après la transition sol gel pour les solutions contenant l'Acac. Cela signifie que le complexe formé entre le Nd et l'Acac reste en solution.

Ainsi la comparaison des différents spectres UV-visible montre que le Nd qu'il soit complexé ou non reste en solution après la transition sol-gel et n'est pas entraîné par les micelles de P123 lors de la précipitation induite par l'ajout de TEOS.

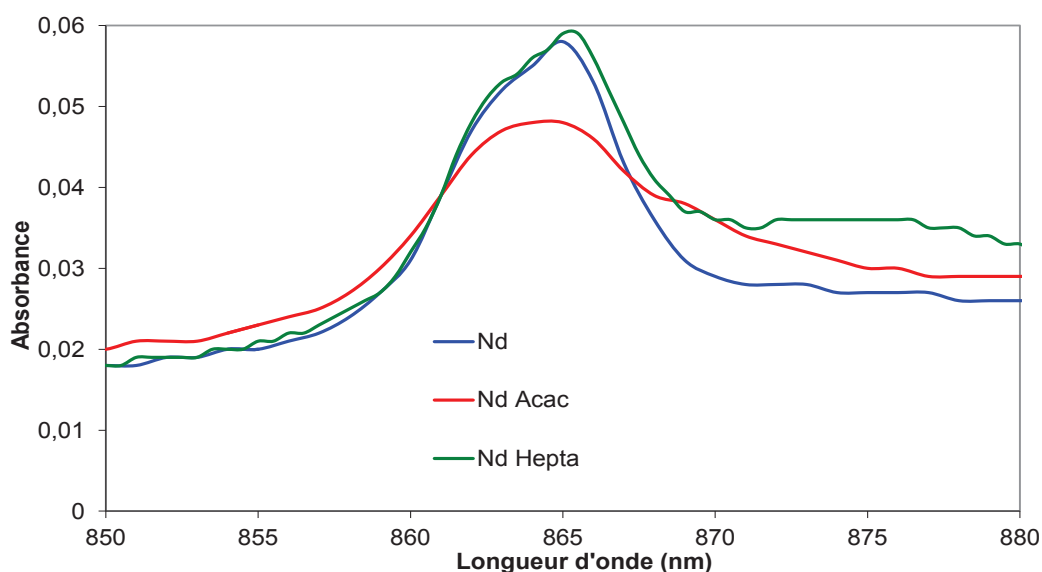
D'autres essais ont alors été réalisés en utilisant de l'heptanedione qui est plus hydrophobe et moins soluble que l'acétylacétone. Il devrait être plus favorable à l'insertion du Nd dans les micelles si l'heptanedione forme un complexe avec ce cation.

- *Etude de complexation avec l'Heptanedione*

Les solutions sont préparées de la même façon que pour l'acétylacétone mais en remplaçant le ligand dicétonate par l'heptanedione.

La Figure 62 suivante montre les spectres d'UV-visible relatifs aux solutions contenant respectivement du Nd seul, du Nd et de l'acétylacétone, du Nd et de l'heptanedione :





**Figure 62 : Spectres comparatifs en UV-visible du Nd seul en présence d'Acac ou d'Hepta - [Nd] = 10 mmol.L<sup>-1</sup>**

Les spectres d'UV-visible représentés sur la Figure 62 ne montrent aucun dédoublement de pic dans le cas de la solution contenant à la fois le Nd et l'heptanedione et une similitude entre le spectre de la solution contenant uniquement le Nd et celle contenant le Nd et l'heptanedione. Ce dédoublement est caractéristique d'une complexation du Nd. Ces résultats montrent alors que le Nd ne serait pas complexé par le ligand Heptanedione.

La présence de deux méthyles supplémentaires dans la structure de l'heptanedione provoque une diminution de la constante de céto-énolisation K, correspondant au taux d'isomères sous la forme énolique. Cette constante est égale dans l'eau à 0,23 pour l'acac et 0,13 pour l'hepta. Comme la forme énolique est l'espèce la plus complexante du Nd, une diminution de la valeur de K entraîne alors une diminution de l'activité complexante du composé. Le ligand dicétonate a été choisi pour sa plus grande hydrophobicité et donc sa potentielle meilleure affinité pour les micelles de P123. Cependant cette propriété est contrebalancée par la diminution de la constante de céto-énolisation et donc par une moins bonne complexation du Nd à pH 5,5. A ce pH, l'hepta déprotoné ajouté à la solution se reprotonerait plus rapidement au lieu de complexer le cation. D'autres ligands dicétonates plus hydrophobes que l'acac n'ont donc pas été envisagés vu que les propriétés complexantes sont de plus en plus altérées lorsque la chaîne carbonée est allongée.

### III.2.1.3.2. Etude de la séparation du cation selon le protocole optimisé

L'UV-visible a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe entre le ligand acac et le Nd, alors que le complexe hepta-Nd ne semble pas se former. Pour les analyses DLS et ICP-AES, la concentration en Nd<sup>3+</sup> est ramenée à sa valeur de référence de 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>, la concentration en ligand est donc ramenée à 0,63 mmol.L<sup>-1</sup>.

Les solutions contenant le Nd et le P123 en présence des ligands dicétonates sont analysées par DLS. Elles ont été au préalable filtrées sur une membrane acrylique de porosité 1,2 µm et les analyses sont effectuées à 20°C. Les distributions de taille sont représentées sur la Figure 63 qui suit :

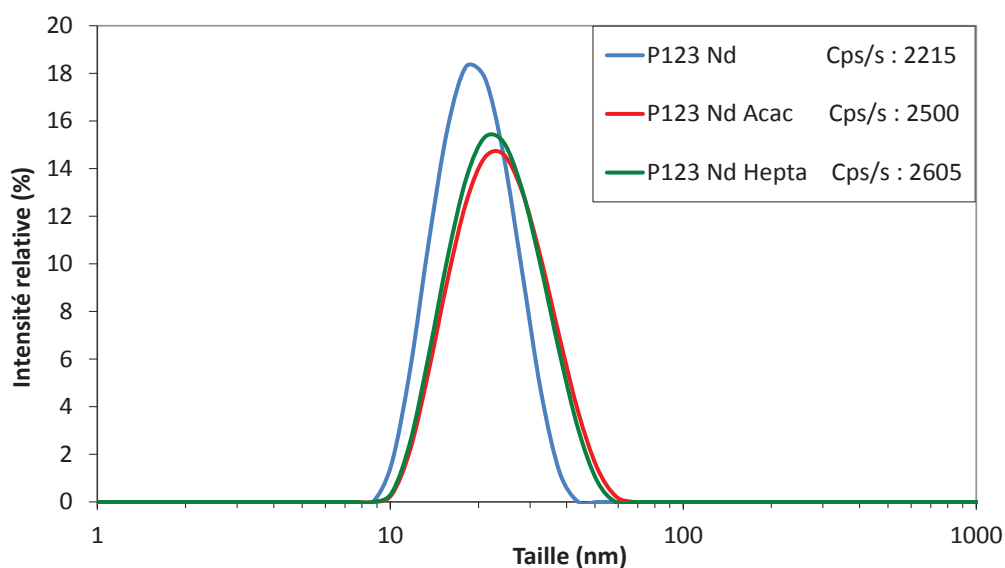


Figure 63 : Distributions de taille des solutions P123 Nd Acac/Hepta comparées à P123 Nd - [Nd] = 0,14 mmol.L<sup>-1</sup> selon le protocole optimisé

D'après ces résultats, la présence des ligands dicétonates n'influe que très peu sur la position du pic caractérisant la taille des micelles de P123, situé à 20 nm, avec une très légère augmentation de cette taille caractéristique.

D'après les analyses UV-visible, il y a bien formation d'un complexe entre le Nd et le ligand Acac alors que ce n'est pas le cas pour l'heptanedione. Ces résultats de DLS montrent que le complexe formé entre le Nd et l'acac n'interagit pas (ou très faiblement) avec les micelles de P123. Par ailleurs, on n'observe pas de gros objets diffusants comme dans le cas du ligand organophosphoré HDEHP.

Par la suite, le TEOS est ajouté à ces solutions pour permettre la précipitation des micelles. La concentration en Nd<sup>3+</sup> est suivie par ICP-AES pour ces solutions. Les résultats sont présentés dans le Tableau 20 suivant :

Nature de la solution	[Nd] avant TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )	[Nd] après TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )
Nd	0,146	0,146
Nd + Acac	0,146	0,140
Nd + Hepta	0,146	0,140
P123 + Nd	0,146	0,146
P123 + Nd + Acac	0,146	0,140
P123 + Nd + Hepta	0,146	0,140

Tableau 20 : Analyses ICP-AES des solutions P123 + Nd en présence ou non d'Acac/Hepta, avant et après TEOS

Ces résultats montrent que la concentration en Nd<sup>3+</sup> en solution ne varie pas après l'ajout des ligands. Il n'y a pas eu de précipitation, les complexes possiblement formés entre le Nd<sup>3+</sup> et les ligands dicétonates sont solubles en phase aqueuse en l'absence de tensioactif.

Ensuite, comme attendu, la concentration en Nd<sup>3+</sup> reste également inchangée après la réaction sol-gel. Pour le ligand Acac, cela montre que le complexe formé entre le ligand dicétonate et le Nd reste préférentiellement soluble en phase aqueuse et celui-ci ne précipite pas lors de la réaction sol-gel en

présence ou non de micelles de P123. Les complexes formés n'interagissent donc pas avec les micelles de P123. Pour le ligand Hepta, les analyses en UV-visible ont montré que le complexe Nd-hepta ne se forme pas. La solution Nd + Hepta se comporte de la même manière qu'une solution de Nd seul. Il est donc logique que la précipitation de la silice par voie sol-gel ne conduise pas à la dépollution de la solution en Nd.

### III.2.1.4. Conclusion sur l'étude des $\beta$ -dicétones

L'étude de la séparation du néodyme d'une solution aqueuse contenant des micelles de P123 a été réalisée avec des ligands de la famille des  $\beta$ -dicétones. Les analyses en UV-visible, DLS et ICP-AES ont permis de connaître les différentes interactions entre le ligand, le cation et le tensioactif avant et après précipitation par voie sol-gel et celles-ci sont représentées pour les deux ligands dicétonates sur la Figure 64 suivante :

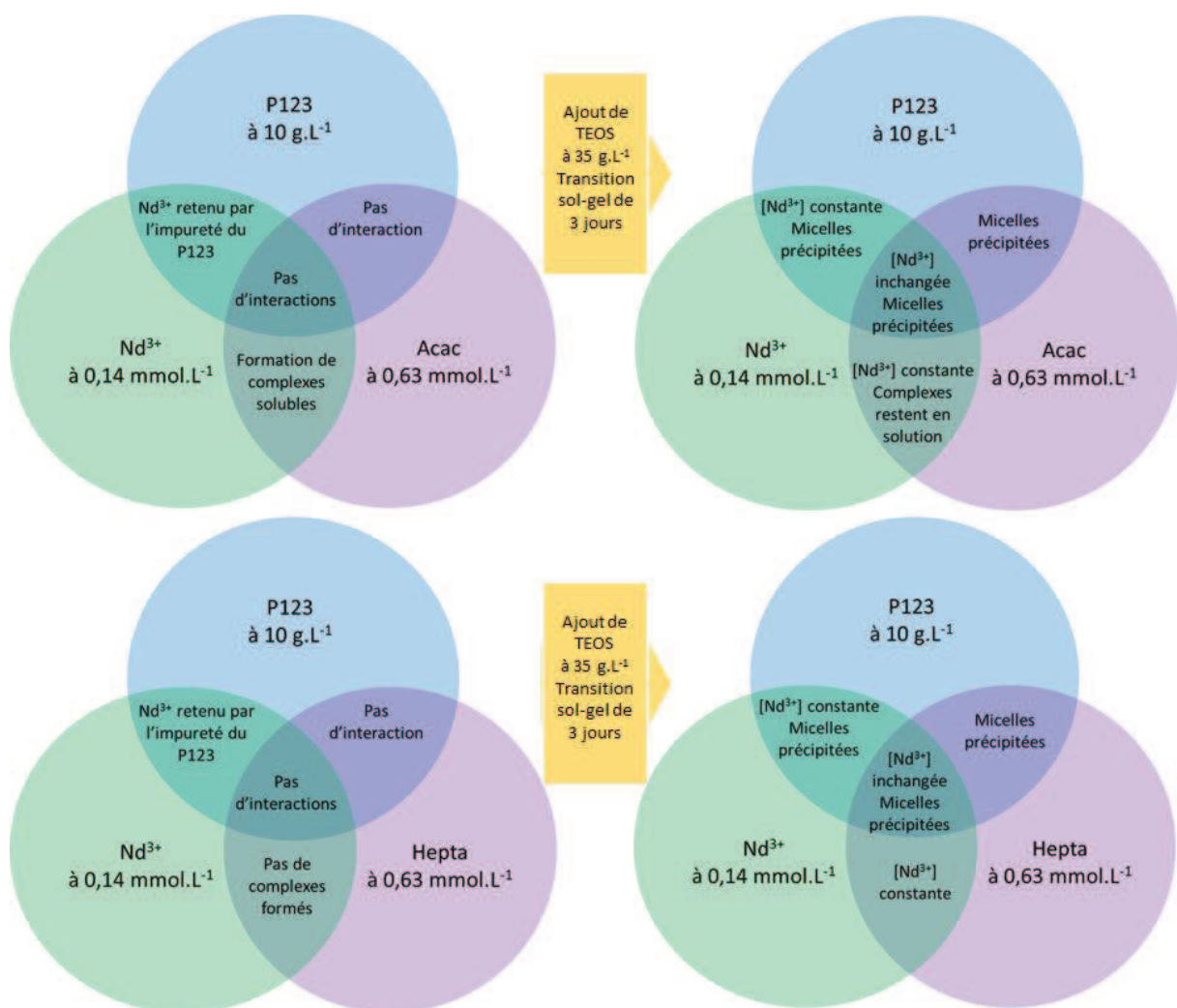


Figure 64 : Interactions entre les divers constituants du système de référence avec les ligands dicétonates, avant et après précipitation par voie sol-gel

L'étude de l'interaction micelles-cations aboutit aux mêmes conclusions que pour le système de référence : aucune interaction n'est observée.

L'étude de l'interaction micelles-ligand montre que le ligand acétylacétone ou heptanedione n'interagit pas avec les micelles de P123. Le diamètre hydrodynamique reste constant à 20 nm et les micelles précipitent de la même façon lors de la précipitation par voie sol-gel.

L'étude de l'interaction cation-ligand montre que l'ajout du ligand acétylacétone à une solution de Nd entraîne la formation d'un complexe Acac-Nd soluble en solution. Dans le cas de l'heptanedione, il n'y a pas formation de complexes en raison du déplacement céto-énolique vers les formes les moins complexantes. Pour ces deux ligands, la précipitation par voie sol-gel n'agit pas sur la concentration en Nd en solution. C'est la preuve qu'il n'y a pas d'interactions spécifiques entre le complexe Acac-Nd et le précurseur de silice.

L'étude de l'interaction micelles-cation-ligand montre que la présence de tensioactif n'affecte pas les complexes en solution dans le cas de l'utilisation du ligand acétylacétone. La taille des micelles en solution reste inchangée et il n'y a pas de formation d'objets diffusants aux grandes tailles comme c'est le cas lors de l'utilisation du ligand HDEHP. De plus, la concentration en Nd<sup>3+</sup> reste constante après la transition sol-gel. Cela indique que les complexes n'interagissent pas avec les micelles de P123 qui précipitent alors seules. Dans le cas de l'heptanedione, étant donné qu'aucun complexe n'est observé en solution, il n'est pas surprenant de retrouver le Nd dans la solution après précipitation par voie sol-gel.

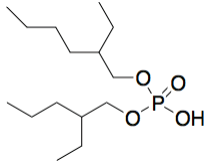
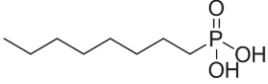
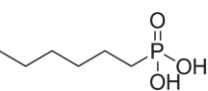
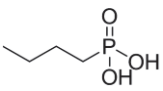
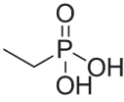
L'augmentation de l'hydrophobicité du ligand acétylacétone par l'utilisation du ligand heptanedione n'a pas eu l'effet escompté. En effet, un ligand dicétonate plus hydrophobe aurait permis de former un complexe suffisamment hydrophobe pour interagir avec le cœur des micelles de P123. Or l'augmentation du caractère hydrophobe induit chez les ligands dicétonates une diminution de la constante céto-énolique dans l'eau entraînant alors une diminution de la complexation car la forme complexante du ligand (forme cétonate) n'est pas majoritaire dans ces conditions.

### **III.2.2. Etude de ligands de la famille des composés organophosphorés**

Compte tenu des résultats obtenus pour les ligands de la famille des béta-dicétones, on se propose d'étudier une autre famille constituée par des composés organophosphorés et possédant un groupement phosphonate plus complexant.

#### **III.2.2.1. Choix des ligands organophosphorés et protocole expérimental**

Dans le but d'étudier l'effet de l'hydrophobicité des complexes formés avec le cation afin de préférer l'environnement micellaire, nous avons choisi de faire varier la longueur des chaînes carbonées liées au groupement phosphoré. Les dérivés phosphonates étudiés sont présentés dans le Tableau 21 qui suit et seront comparés à l'HDEHP :

Ligand phosphoré	Formule	Masse molaire en g.mol <sup>-1</sup>	Constante de dissociation	Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> à 25°C)
Acide bis-(2-éthylhexyl) phosphate ou <b>HDEHP</b>		322,42	3,49	0,182
Acide octylphosphonate ou <b>OPA</b>		194,21	2,6 – 7,9	0,214
Acide hexylphosphonate ou <b>HPA</b>		166,16		2
Acide butylphosphonate ou <b>BPA</b>		138,10	2,59 – 8,19	18
Acide éthylphosphonate ou <b>EPA</b>		110,05	2,35 – 7,9	163

**Tableau 21 : Différents ligands organophosphorés utilisés pour le procédé de séparation**

Les concentrations en ligand utilisées et comparées à celle de l'HDEHP sont représentées dans le Tableau 22 suivant. Elles correspondent à un ratio molaire avec le Nd<sup>3+</sup> de 3 pour 1 pour favoriser la forme NdX<sub>3</sub>. La concentration en Nd<sup>3+</sup> est de 20 mg.L<sup>-1</sup> ou 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>.

Ligand	HDEHP	OPA	HPA	BPA	EPA
Concentration en mmol.L <sup>-1</sup>	0,42				
Concentration en mg.L <sup>-1</sup>	134	81	69	57	46

**Tableau 22 : Valeurs des concentrations des ligands organophosphorés utilisés**

Nous avons donc quatre familles de solutions à préparer avec les différents ligands organophosphorés, le protocole est le même que pour le système de référence.

Pour rappel, la première étape consiste à préparer 250 ml d'une solution mère de Nd<sup>3+</sup> à 0,21 mmol.L<sup>-1</sup> (30 mg.L<sup>-1</sup>) dans une solution d'acide nitrique à 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>. Par la suite, le tensioactif P123 est ajouté à 10 g.L<sup>-1</sup> et la solution de 250 ml est ensuite filtrée pour obtenir au final une solution à 0,14 mmol.L<sup>-1</sup> (20 mg.L<sup>-1</sup>) en Nd<sup>3+</sup> (voir en **Annexe 2**). Cette concentration est vérifiée par ICP-AES. La deuxième étape est l'ajout des différents ligands aux concentrations molaires trois fois supérieures à celle du néodyme. Puis la troisième étape concerne l'ajout du TEOS à 35 g.L<sup>-1</sup> pour initier la précipitation par transition sol-gel dans nos solutions. La réaction est considérée comme terminée au bout de trois jours.

A chaque étape, les solutions sont filtrées et laissées à température ambiante, puis sont analysées par DLS et ICP-AES.

### III.2.2.2. Interaction entre le ligand et le néodyme en l'absence de tensioactifs

Afin d'étudier l'effet des ligands sur le cation en l'absence de tensioactifs, quatre solutions contenant un ligand phosphonate (OPA, HPA, BPA ou EPA à 0,42 mmol.L<sup>-1</sup>) et un cation (néodyme à 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>) sont préparées et analysées par ICP-AES.

Les résultats sont présentés sur le Tableau 23 suivant en comparant les concentrations en Nd à celle d'une solution de néodyme seul et d'une solution contenant les complexes HDEHP-Nd :

Solution		HDEHP	OPA	HPA	BPA	EPA
Nd <sup>3+</sup> à 0,14 mmol.L <sup>-1</sup>	[Nd] initiale (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,146				
	[Nd] après ajout du ligand (mmol.L <sup>-1</sup> )	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,042	0,140

Tableau 23 : Analyses par ICP-AES des solutions de Nd<sup>3+</sup> avec et sans ligands phosphonates

Les résultats des analyses ICP-AES montrent que l'ajout de ligands phosphonates OPA et HPA à une solution contenant du Nd induit une diminution très importante de la concentration en Nd pour se situer en-dessous de la limite de détection estimée à 0,007 mmol.L<sup>-1</sup>. Ces résultats sont similaires à ceux d'une solution contenant le ligand HDEHP et le Nd. L'hypothèse est qu'un complexe est formé entre les ligands phosphonates et le Nd et que celui-ci n'est pas soluble en phase aqueuse et précipite (visuellement, un précipité légèrement violet se forme dans ces solutions).

L'ajout de ligand BPA à une solution contenant 0,146 mmol.L<sup>-1</sup> de Nd entraîne une diminution de cette concentration à 0,042 mmol.L<sup>-1</sup>. Ce résultat permet de supposer qu'il y a formation de complexes en le ligand BPA et le Nd mais que ceux-ci sont partiellement solubles dans l'eau. Par ailleurs concernant le ligand EPA, la concentration en Nd reste constante avant et après ajout du ligand. Cela suppose alors que soit le ligand n'interagit pas avec le cation, soit un complexe EPA-Nd soluble en phase aqueuse se forme. Des analyses complémentaires en RMN du phosphore pour les quatre solutions (présentées dans le chapitre IV) ont permis de confirmer l'hypothèse de la formation de complexes ligand-Nd pour tous les ligands.

De plus, ces observations mettent en évidence l'influence de la longueur des chaînes carbonées des différents ligands sur la solubilité du complexe formé. Pour une chaîne hydrophobe contenant un nombre de carbones supérieur à 4, les complexes qui se forment ne sont pas solubles en phase aqueuse.

### III.2.2.3. Interaction entre le ligand et le tensioactif en l'absence de néodyme

L'influence de chaque ligand organophosphoré sur la taille des micelles de P123 a été étudiée par analyses DLS. L'observation des distributions de taille des objets diffusants montrent que la taille caractéristique des micelles de P123 n'est pas modifiée et reste stable autour de 20 nm pour tous les ligands phosphonates. Cela indique que les ligands phosphonates seuls en solution avec le P123 n'ont pas d'influence sur la taille des micelles, contrairement au ligand HDEHP qui diminue légèrement la taille des micelles.

### III.2.2.4. Interaction ligand/néodyme/tensioactif avant l'étape de précipitation

Par la suite, les quatre solutions {P123 + Nd + ligand} avant l'ajout de TEOS ont été analysées à 20°C par DLS. Les distributions de taille de toutes les solutions avant l'ajout de TEOS et contenant les quatre ligands OPA, HPA, BPA et EPA, comparées à celle des solutions contenant le P123 seul et le P123 et les complexes HDEHP sont présentées sur la Figure 65 suivante. Cela nous permet d'étudier les interactions entre les complexes et les micelles de P123 :

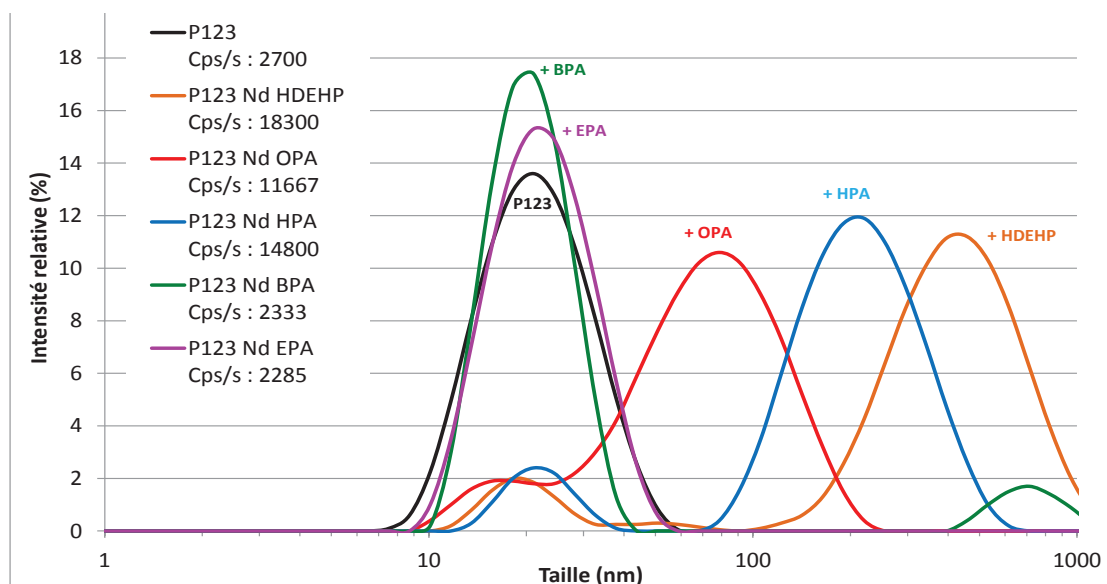


Figure 65 : Distribution de taille des solutions P123 + Nd avec chaque ligand organophosphoré à 20°C

On remarque tout d'abord que le pic caractéristique de la taille des micelles de P123 à 20 nm est présent pour chaque solution. Cependant l'intensité relative de ce pic varie selon le ligand utilisé comparé à l'intensité du pic des micelles de P123 seules en solution. Le rapport de ces intensités ne donne toutefois aucune information sur le nombre respectif d'espèces de chaque taille étant donné que les gros objets diffusent plus la lumière que les petits.

On remarque également pour les ligands HDEHP, OPA et HPA que d'autres objets diffusants avec pour tailles respectives 400 nm, 80 nm et 200 nm sont formés. Ces tailles sont approximatives étant donné que la DLS suppose que les objets sont parfaitement sphériques, ce qui n'est pas certain dans notre cas. On peut simplement garder à l'esprit que dans le cas de ces trois ligands, les objets diffusant sont plus gros que les micelles seules. La présence de ces gros objets suppose que l'ajout des trois ligands a modifié la taille des micelles de P123 ou a favorisé la formation d'une agrégation de micelles par la présence de complexes à base de Nd. Par ailleurs, on remarque que le taux de diffusion est le plus élevé pour ces trois ligands comparé au P123 seul et aux solutions contenant les ligands BPA et EPA. Le taux de diffusion pour ces derniers ligands (BPA et EPA) est équivalent à celui d'une solution contenant uniquement du P123, par ailleurs il n'y a pas de nouveaux pics hormis celui à 20 nm.

Ces résultats laissent supposer qu'il y a une influence de la longueur de chaîne carbonée des ligands sur la formation d'objets en interaction avec les micelles. Les ligands HDEHP, OPA et HPA possèdent respectivement 2x8, 8 et 6 carbones sur leur chaîne hydrophobe. Alors que les ligands BPA et EPA qui



ne forment pas d'objets diffusants plus volumineux possèdent respectivement 4 et 2 carbones sur la chaîne hydrophobe.

Pour compléter ces conclusions partielles, les solutions contenant les complexes à base de ligands phosphonates ont été analysées par ICP-AES et comparées à une solution contenant les complexes HDEHP-Nd. Les résultats sont présentés dans le Tableau 24 suivant :

Solution		HDEHP	OPA	HPA	BPA	EPA
P123 10 g.L <sup>-1</sup> et Nd <sup>3+</sup> à 0,14 mmol.L <sup>-1</sup>	[Nd] initiale (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,138				
	[Nd] après ajout du ligand (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,138	0,132	0,132	0,132	0,138

**Tableau 24 : Analyses ICP-AES des solutions contenant les complexes de Nd-Ligand en présence de P123**

Les résultats des analyses ICP-AES montrent que la concentration en néodyme après l'ajout des ligands phosphonates est constante, comme dans le cas de l'ajout du ligand HDEHP. Les complexes formés entre les ligands et le Nd sont soit stabilisés par les micelles de P123 dans le cas des ligands plus hydrophobes (HDEHP, OPA et HPA), soit solubles dans le cas des ligands plus hydrophiles. Dans le cas particulier du ligand BPA, il peut y avoir un partage des complexes entre la phase aqueuse et la phase micellaire.

### *III.2.2.5. Effet de l'ajout de TEOS à la solution ligand - néodyme - tensioactif*

Les solutions contenant le P123 et les complexes Nd – ligands organophosphonates avant et après la précipitation par voie sol-gel ont été analysées par DLS et comparées au système de référence (P123-Nd-HDEHP avant et après TEOS). Les distributions de taille des objets diffusants sont données dans l'**Annexe 4**. Elles montrent que les solutions contenant le P123 et les complexes OPA-Nd, HPA-Nd, BPA-Nd et EPA-Nd après le traitement de précipitation induite par TEOS ne présentent plus aucun objet diffusant. Ce résultat atteste la précipitation des micelles de P123 lors de ce traitement.

Pour compléter ces résultats, ces mêmes solutions sont ensuite analysées par ICP-AES et les résultats sont présentés dans le Tableau 25 suivant :

Solution	Concentration	Ligand utilisé				
		HDEHP	OPA	HPA	BPA	EPA
P123 + Nd + Ligand	[Nd] initiale (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,138	0,132	0,132	0,132	0,138
	[Nd] après ajout du TEOS à 35 g.L <sup>-1</sup> (mmol.L <sup>-1</sup> )	< 0,007	< 0,007	< 0,007	0,055	0,132

**Tableau 25 : Analyses ICP-AES des solutions P123+Nd+ligand avant et après ajout du TEOS**

Les résultats montrent qu'après la précipitation induite par l'ajout de TEOS, la concentration en néodyme pour les solutions contenant le P123 et les complexes OPA-Nd et HPA-Nd est proche de la limite de détection, comme dans le cas du système de référence. Le néodyme est alors complètement extrait de la solution avec l'utilisation des trois ligands HDEHP, OPA et HPA. Les complexes formés sont stabilisés par les micelles de P123 et la précipitation de la phase de silice entraîne simultanément les micelles et les complexes.



Dans le cas des ligands plus hydrophiles, le ligand BPA permet une séparation partielle du Nd alors que l'EPA ne permet aucune séparation. Ceci est dû au fait que les complexes formés à partir du ligand BPA n'interagissent que partiellement avec les micelles de P123. Une fraction des complexes reste alors dans la phase aqueuse à l'extérieur des micelles. Alors que pour l'EPA, les complexes sont totalement solubilisés dans la phase aqueuse sans interactions avec les micelles. Lors de la précipitation de la phase de silice, ils ne sont par conséquent pas entraînés avec les micelles.

Pour étayer ces résultats, la concentration en phosphore qui témoigne de la présence des ligands en solution a été suivie par ICP-AES pour toutes les solutions. Les résultats des analyses de la teneur en phosphore sont présentés dans le Tableau 26 suivant :

Concentration	Ligand utilisé				
	HDEHP	OPA	HPA	BPA	EPA
[P] après ligand (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,484	0,484	0,452	0,484	0,484
[P] après TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,065	0,161	0,161	0,355	0,484

**Tableau 26 : Analyses ICP-AES des solutions P123 + Nd après l'ajout des ligands puis du TEOS**

Ces résultats montrent que les ligands organophosphorés sont bien solubilisés dans la solution avant l'étape de précipitation. Après l'ajout du TEOS et la précipitation de la phase de silice, il apparaît que la concentration en P diminue fortement pour les solutions contenant les ligands OPA et HPA, comme cela est le cas pour le système de référence avec l'HDEHP. Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être émises sur le fait que les complexes formés avec ces ligands interagissent avec les micelles de P123 et précipitent avec elles lors de l'ajout de TEOS.

En revanche, la concentration en phosphore pour les ligands BPA et EPA est partiellement ou égale à celle avant l'ajout de TEOS. Cela confirme la solubilité partielle ou totale du complexe ligand-Nd dans la phase aqueuse. Dans le cas particulier du BPA, le phosphore présent après la transition sol-gel à une teneur de 0,355 mmol.L<sup>-1</sup> correspondrait à la quantité de complexes solubles en solution aqueuse. Il serait intéressant de calculer la proportion de néodyme et de phosphore extraits afin d'appréhender la stœchiométrie des complexes formés entre le Nd et le ligand utilisé.

D'autre part, on observe également la présence résiduelle de phosphore après la précipitation par voie sol-gel malgré une disparition quasi-totale du Nd en solution. En effet, pour le cas des ligands HDEHP, OPA et HPA, le phosphore est présent à une teneur respectivement de 0,065 – 0,161 et 0,161 mmol.L<sup>-1</sup> (voir Tableau 26). Cela montre que les ligands sont en quantité légèrement en excès pour complexer le Nd.

La comparaison des analyses d'ICP-AES du Nd et du P restant en solution après précipitation induite par le TEOS peut apporter des informations sur la stœchiométrie des complexes ligand – Nd.

### ***III.2.2.6. Discussion sur la stœchiométrie des complexes Nd-ligand***

En raisonnant sur les quantités de néodyme et de phosphore qui disparaissent lors de l'étape de précipitation de la silice, il est possible de remonter jusqu'à la stœchiométrie des complexes formés entre le néodyme et les ligands HDEHP, OPA, HPA et BPA.

Le calcul de la stœchiométrie du complexe précipité dans la phase de silice est effectué selon l'Équation 0-1 suivante :

### Équation 0-1

$$R_{P/Nd} = \frac{[P]_{\text{extrait}}}{[Nd]_{\text{extrait}}} = \frac{[P]_{\text{après ligand}} - [P]_{\text{après TEOS}}}{[Nd]_{\text{après ligand}} - [Nd]_{\text{après TEOS}}}$$

Avec :

- $R_{P/Nd}$  : le rapport des quantités de chaque ion extrait donnant ainsi la stœchiométrie
- $[ion]_{\text{extrait}}$  : la concentration de l'ion dans le complexe précipité par la phase de silice
- $[ion]_{\text{après ligand}}$  : la concentration de chaque ion après l'ajout du ligand
- $[ion]_{\text{après TEOS}}$  : la concentration de chaque ion après l'ajout de TEOS

Le Tableau 27 suivant répertorie les résultats du calcul de la quantité de chaque élément éliminée de la solution après sol-gel et de la stœchiométrie déduite pour les complexes de Nd et des quatre ligands phosphonates, comparés aux résultats du système de référence (Nd-HDEHP) :

Ligand	$[Nd]_{\text{extrait}} \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	$[P]_{\text{extrait}} \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	$R_{P/Nd}$
HDEHP	0,131	0,419	3,2
OPA	0,125	0,363	2,9
HPA	0,125	0,291	2,3
BPA	0,077	0,129	1,7

Tableau 27 : Calculs des quantités de Nd et de P séparés de la solution après sol-gel, et du rapport  $R_{P/Nd}$

Le Tableau 27 montre que la stœchiométrie du complexe varie selon le ligand utilisé. Dans le chapitre bibliographique, la stœchiométrie des complexes entre le Nd et HDEHP proposée est la suivante :  $Nd(HDEHP)_3(H_2O)_3$  avec alors un rapport molaire P/Nd de 3. Les résultats des analyses à l'ICP-AES confirment cette stœchiométrie pour les ligands HDEHP et OPA avec un même ratio molaire proche de 3 pour 1. En revanche, les ligands HPA et BPA semblent complexer le Nd selon un ratio proche de 2 pour 1. La balance hydrophile/lipophile tend vers plus d'hydrophilie et il apparaît donc que la stœchiométrie décroît lorsque la longueur de la chaîne carbonée du ligand diminue.

Afin d'expliquer cette différence de stœchiométrie, deux hypothèses peuvent être émises :

- La première hypothèse suppose que certains ligands complexent le cation à l'aide de deux liaisons au lieu d'une, en considérant qu'il n'y a aucune molécule d'eau dans le complexe. Cela concernerait les ligands HPA et BPA qui présentent une stœchiométrie de 2 pour 1. Cependant, pour réaliser une deuxième liaison, les groupements OH des ligands HPA et BPA doivent être fortement déprotonés. En effet, pour que deux ligands soient, au total, doublement liés au Nd, il faut qu'au moins un de ces ligands soit doublement déprotonés. Or les valeurs de pKa pour HPA et BPA sont respectivement de 2,6-7,9 et 2,59-8,19. Par conséquent, les formes doublement déprotonées de ces ligands apparaissent pour des pH voisins de 8. Etant donné que l'étude présentée est réalisée à pH 4, cette hypothèse est peu probable.
- La seconde hypothèse se base sur la diminution de l'hydrophobie des complexes formés à partir des ligands de courtes chaînes carbonées. A pH 4, ces ligands (BPA et HPA) n'ont qu'un seul site -OH déprotoné. Ils ne forment donc qu'une liaison covalente avec le Nd par ligand. Cependant, la baisse d'hydrophobie du complexe favoriserait l'insertion de molécules d'eau

dans la sphère de coordination du Nd. Ainsi deux molécules de BPA ou HPA et quatre molécules d'eau pourraient stabiliser le complexe.

### III.2.2.7. Conclusion sur l'étude des ligands organophosphorés

Il a été montré que les divers ligands organophosphorés étudiés dans ce chapitre complexent le néodyme. Les complexes formés sont insolubles en phase aqueuse lorsque la chaîne carbonée du ligand est suffisamment grande, au moins égale à six atomes de carbone. Alors que les ligands présentant de courtes chaînes carbonées forment des complexes soit partiellement solubles en phase aqueuse (BPA), soit totalement solubles pour les chaînes carbonées les plus courtes (EPA).

Pour stabiliser les systèmes contenant les ligands les plus hydrophobes, l'utilisation de tensioactifs est donc nécessaire. Les analyses ICP-AES ont montré que les complexes formés avec chacun des ligands, initialement insolubles (cas de l'OPA, HPA et partiellement BPA), devenaient solubles en phase aqueuse en présence de P123. Ceci serait donc dû à une interaction favorable entre les complexes à base d'OPA, HPA et en partie pour ceux à base de BPA et les micelles de P123. Cela est confirmé par DLS puisque les distributions de taille ont montré que pour les ligands HDEHP, OPA et HPA, des gros objets diffusants sont formés. Enfin, l'ajout du TEOS pour réaliser une précipitation d'une phase de silice a provoqué la disparition du néodyme et du phosphore pour les trois ligands dont les chaînes carbonées sont les plus longues.

Tous ces résultats tendent à montrer que la chaîne de carbone associée aux ligands organophosphorés influe sur la solubilisation du complexe Nd-ligand. Plus la chaîne hydrophobe contient de carbone, plus le complexe semble se solubiliser à proximité ou à l'intérieur des micelles de P123. La Figure 66 suivante résume l'efficacité de la séparation du néodyme en fonction du nombre de carbones constituant la partie hydrophobe du ligand :

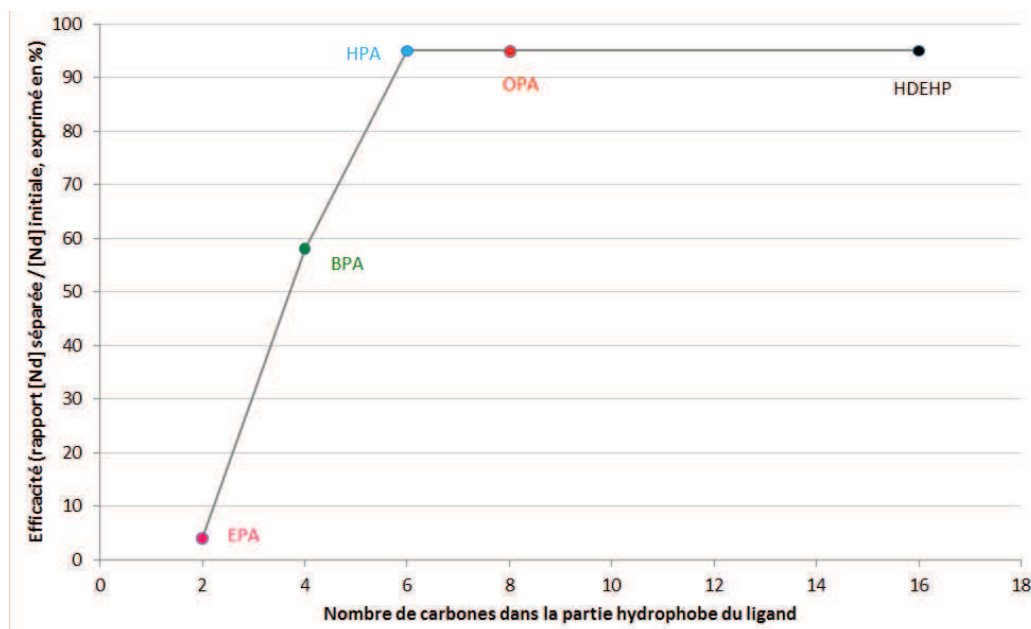


Figure 66 : Efficacité de la séparation du Nd après sol-gel selon différents ligands organophosphorés

L'efficacité de la séparation du Nd est de 95% pour un ligand présentant une chaîne comprenant au minimum 6 carbones. Les chaînes de carbones plus petites ne permettent pas de former un complexe suffisamment hydrophobe pour interagir complètement avec les micelles de P123. Par

conséquent, il reste des complexes dans la phase de solvant qui n'est pas incorporé dans le réseau de silice lors de la précipitation par voie sol-gel.

Pour conclure sur l'efficacité de ce procédé, afin de séparer le néodyme de la solution avec une efficacité optimale, la chaîne de carbone doit avoir une longueur comprise entre 6 et 8 carbones en ce qui concerne la famille des acides alkylphosphoniques.

### III.3. Rôle et influence de la nature du tensioactif

#### III.3.1. Choix des tensioactifs étudiés et protocole expérimental

Les différents tensioactifs étudiés sont présentés dans le Tableau 28 qui suit :

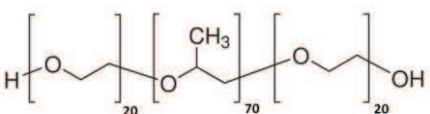
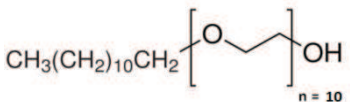
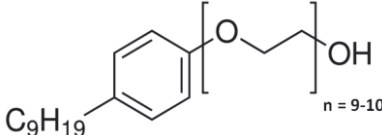
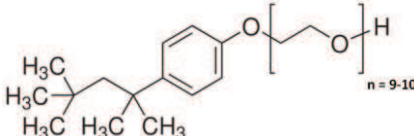
Tensioactif	Formule	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	CMC (g.L <sup>-1</sup> )	N <sub>agrégation</sub>
P123		5800	0,300 à 23°C <b>Alexandridis et al.</b>	50 à 23°C <b>Alexandridis et al.</b>
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>		627	0,048 à 20°C <b>Guha et Jaffé</b>	59 à 30°C <b>Warisnoicharoen et al.</b>
Igepal Co-630		617	0,050 entre 20-25°C <b>Données Rhodia</b>	100-155 <b>Données Affymetrix</b>
Triton X-100		625	0,150 à 25°C <b>Hait et al.</b>	97 à 25°C <b>Streletzky et al.</b>

Tableau 28 : Présentation des différents tensioactifs étudiés

Les différents tensioactifs étudiés ont été choisis en fonction leur nature chimique et de leur structure. En effet, ils font tous partie de la famille des tensioactifs non-ioniques et possèdent tous la même chaîne hydrophile. La différence réside dans leur chaîne hydrophobe, puisque il est supposé que les complexes interagissent avec cette partie.

Le protocole expérimental est identique à celui du système de référence. Le tensioactif P123 est simplement remplacé par l'un des trois tensioactifs présentés sur le Tableau 28, le reste du protocole ne varie pas.

### III.3.2. Etude des interactions entre le complexe Nd-HDEHP et les différents tensioactifs

Des analyses DLS sont réalisées sur les trois tensioactifs seuls en solution et sont comparées à la solution de P123 seul. Les distributions de taille sont représentées sur la Figure 67 suivante :

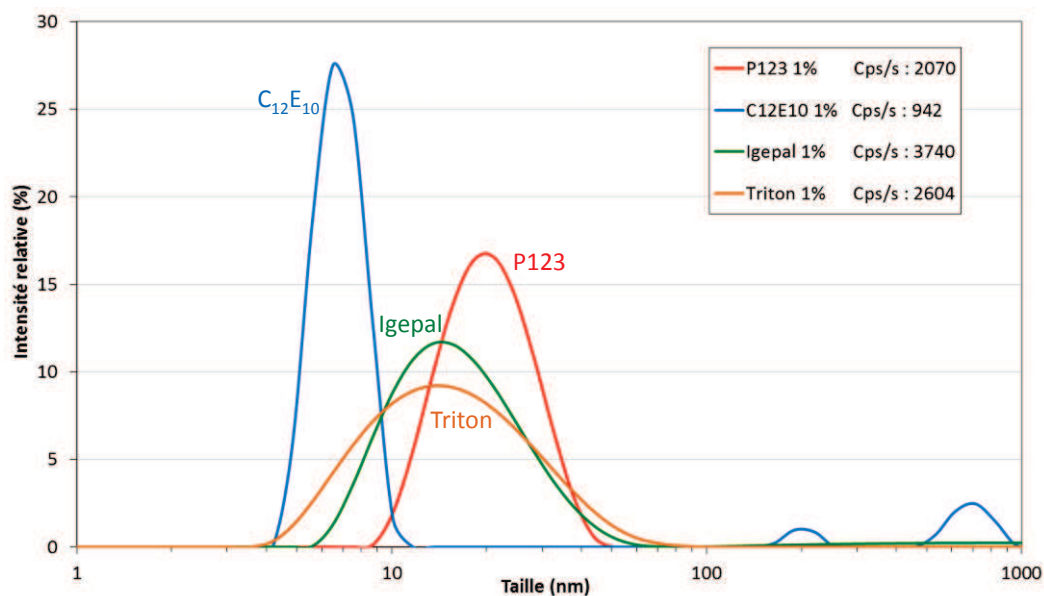


Figure 67 : Distribution de taille des micelles de différents tensioactifs à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  étudiés ( $D_h$  en nm)

Chaque solution de tensioactif présente une distribution de taille différente avec un pic distinct pour chaque micelle de tensioactif caractérisant le diamètre hydrodynamique de ces micelles formées en solution. Les tailles observées sont similaires à celles de la littérature 20 nm pour le P123 (20 nm **Alexandridis et al.**), 7,5 nm pour le  $C_{12}E_{10}$  (6,8 nm **Warisnoicharoen et al.**), 15,7 nm pour l'Igepal et 11 nm pour le Triton X-100 (8,6 nm **Robson et al.**).

Par la suite, les solutions contenant un tensioactif et le Nd auxquelles est rajouté le ligand HDEHP sont analysées en DLS afin d'étudier l'influence de la présence du complexe Nd-HDEHP sur le diamètre hydrodynamique des micelles. Les distributions de taille sont présentées sur la Figure 68 suivante :

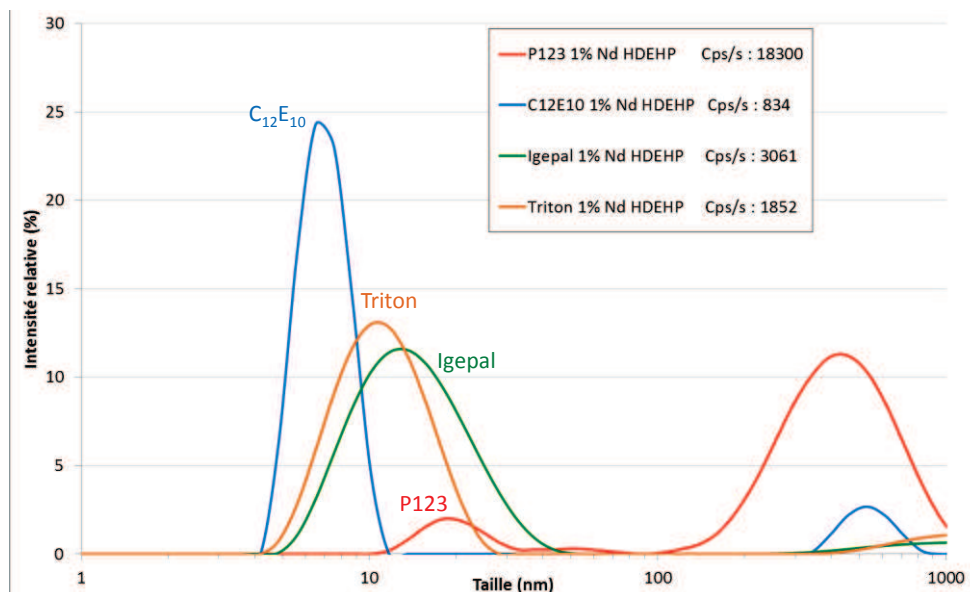


Figure 68 : Distribution de taille des objets diffusants pour des solutions différents tensioactifs à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  en présence du complexe Nd-HDEHP ( $D_n$  en nm)

La présence du néodyme et du ligand HDEHP dans les solutions tensioactives influe faiblement sur la taille des micelles pour les tensioactifs Igepal et Triton X-100, alors que le complexe Nd-HDEHP a un impact sur les micelles de  $C_{12}E_{10}$ . Pour le P123 (système de référence), comme vu précédemment, la présence du complexe Nd-HDEHP en interaction avec le P123 entraîne la présence d'objets de grandes tailles qui diffusent vers 400 nm. Pour le  $C_{12}E_{10}$ , on observe également ce phénomène avec l'apparition d'un pic aux grandes tailles laissant présager une interaction entre le complexe Nd-HDEHP et le  $C_{12}E_{10}$ .

Ces premiers résultats d'analyses DLS montrent que parmi les tensioactifs utilisés dans cette étude, le P123 et le  $C_{12}E_{10}$  semblent être prometteurs concernant la séparation du néodyme. Les complexes Nd-HDEHP semblent interagir avec les micelles et former de gros objets. Cependant, les analyses DLS ne donnent pas d'information sur le positionnement des complexes à l'intérieur ou au voisinage des micelles.

Les analyses ICP-AES des mêmes solutions permettent de suivre la concentration en néodyme avant et après l'ajout du ligand HDEHP. Le but est de connaître la solubilité des complexes Nd-HDEHP dans le milieu micellaire considéré. Les résultats des analyses sont reportés sur le Tableau 29 ci-après :

Solution tensioactive	[Nd] initiale ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	[Nd] après l'ajout de HDEHP ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )
P123 1% pH 4	0,076	0,076
$C_{12}E_{10}$ 1% pH 4	0,125	0,021
Igepal 1% pH 4	0,042	< 0,007
Triton 1% pH 4	0,125	< 0,007

Tableau 29 : Analyses ICP-AES des différentes solutions tensioactives à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  avant et après ajout d'HDEHP

Les résultats montrent que pour les trois tensioactifs étudiés, autres que le P123 de référence, l'ajout du ligand HDEHP entraîne une diminution de la concentration en Nd. Cette concentration est même

en dessous du seuil de détection dans le cas des solutions contenant l'Igepal co-630 ou le Triton X-100. Nous avons vu précédemment que l'HDEHP forme un complexe avec le Nd et que ce complexe interagit avec le P123, ce qui permet de le solubiliser. Cependant, ce complexe peut être stabilisé à proximité des micelles voire être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe de celles-ci.

Dans le cas des trois tensioactifs étudiés ici, la diminution de la teneur en Nd lors de l'ajout de l'HDEHP, même en présence de tensioactif, s'expliquerait par une faible interaction entre le complexe Nd-HDEHP et le tensioactif et donc que ce dernier n'est pas suffisamment stabilisé ou solubilisé par les micelles des tensioactifs  $C_{12}E_{10}$ , Igepal et Triton X-100.

Le complexe Nd-HDEHP précipite alors comme lors de l'absence de tensioactif. Le  $C_{12}E_{10}$  permettrait toutefois une solubilisation partielle du complexe Nd-HDEHP car il reste une faible quantité de Nd en solution comme le montre les résultats d'ICP-AES.

### III.3.3. Effet de la concentration en $C_{12}E_{10}$ et en Triton X-100 sur la stabilisation du complexe Nd-HDEHP

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons choisi d'approfondir l'étude avec le tensioactif  $C_{12}E_{10}$  afin de connaître la concentration en tensioactif nécessaire pour stabiliser ou solubiliser la même quantité de complexe Nd-HDEHP que dans le cas de l'utilisation du P123. Ainsi, nous avons préparé selon le même protocole plusieurs solutions contenant le complexe Nd-HDEHP et différentes concentrations en tensioactif  $C_{12}E_{10}$  allant de 10 à 100  $g.L^{-1}$  en augmentant graduellement la concentration de 10 en 10. Dix solutions sont ensuite analysées par DLS puis par ICP-AES. Les analyses DLS de ces différentes solutions n'ont pas montré de modification de la taille des micelles ou la formation de gros objets diffusants, les distributions de taille sont présentées en [Annexe 5](#).

Les analyses par ICP-AES de ces dix solutions sont réalisées et sont résumées sur la Figure 69 qui présente la concentration en Nd dans les solutions contenant le  $C_{12}E_{10}$  à différentes concentration avec et sans ligand HDEHP :

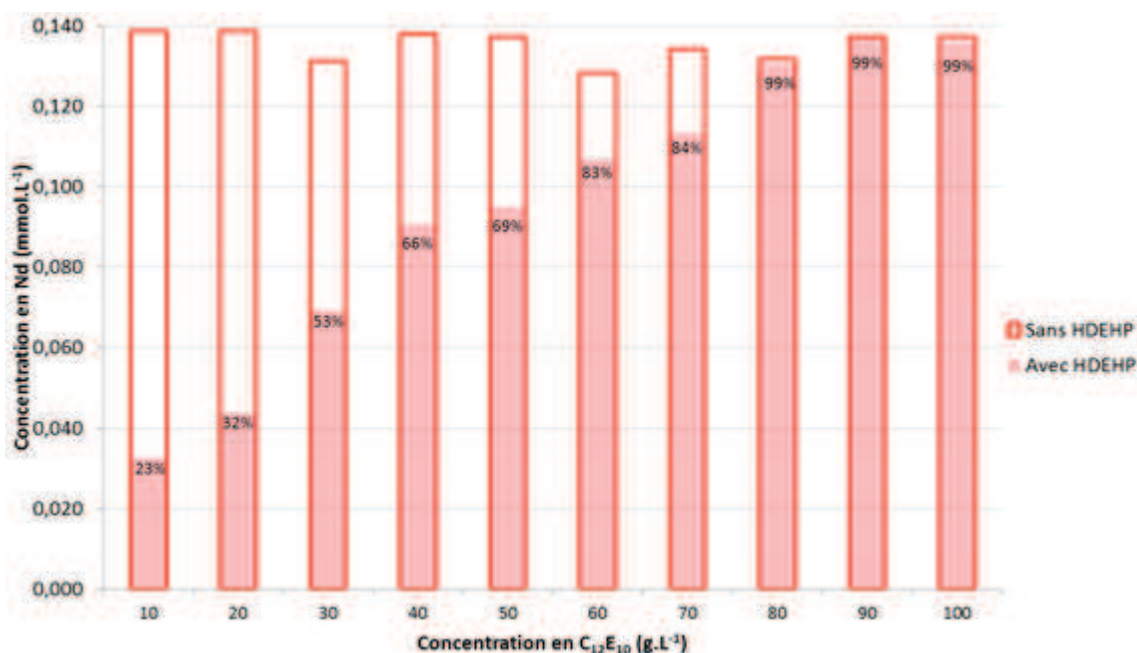


Figure 69 : Etude ICP-AES sur la quantité de  $C_{12}E_{10}$  nécessaire pour stabiliser les complexes Nd-HDEHP



Pour mettre en évidence la valeur de la concentration en  $C_{12}E_{10}$  pour laquelle tous les complexes Nd-HDEHP sont stabilisés en solution, la Figure 69 présente les résultats sous forme d'histogrammes. L'histogramme vide aux contours rouges représente la solution contenant uniquement le  $C_{12}E_{10}$  et le Nd, tandis que l'histogramme plein rouge et sans contours représente la solution contenant le  $C_{12}E_{10}$ , le Nd et l'HDEHP. Ainsi lorsque l'histogramme plein remplit l'histogramme vide, cela signifie que la concentration en  $C_{12}E_{10}$  est suffisante pour stabiliser tous les complexes Nd-HDEHP en solution.

Les résultats de cette étude montrent que l'histogramme plein atteint 99% de remplissage à partir d'une concentration en  $C_{12}E_{10}$  de  $80 \text{ g.L}^{-1}$ . Ainsi pour stabiliser les complexes Nd-HDEHP en solution, il faut au minimum  $80 \text{ g.L}^{-1}$  de  $C_{12}E_{10}$ , soit 8 fois plus que pour le P123.

La même étude de concentration optimale a été effectuée pour le Triton X-100 et est présentée en **Annexe 6**. On observe le même comportement pour le Triton X-100 et pour le  $C_{12}E_{10}$  avec une concentration minimale de  $80 \text{ g.L}^{-1}$  en tensioactif pour solubiliser l'ensemble des complexes en solution.

Pour la suite de l'étude, seuls les tensioactifs Triton X-100 et  $C_{12}E_{10}$  sont étudiés dans des concentrations plus élevées que pour le P123. Cependant une concentration de  $80 \text{ g.L}^{-1}$  en tensioactif est trop importante pour la suite d'étude. En effet, dans la suite du protocole une certaine concentration en TEOS est rajoutée. Or dans le système de référence, cette concentration correspond à un rapport massique P123 / TEOS de 3,5. Pour être dans des conditions analogues, ce rapport doit être constant dans tous les autres systèmes que nous cherchons à comparer au système de référence. Ceci veut dire que si la concentration en tensioactifs  $C_{12}E_{10}$  et Triton X-100 atteint  $80 \text{ g.L}^{-1}$ , il faudrait considérer des concentrations en TEOS de  $280 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette concentration est trop élevée pour effectuer une réaction sol-gel dans les conditions optimales due à la trop grande quantité de TEOS utilisée. Les conditions du protocole expérimental sont alors modifiées en abaissant la concentration en Nd pour tenir compte de ces contraintes.

#### III.3.4. Effet de la précipitation par voie sol-gel dans les systèmes $C_{12}E_{10}$ et Triton X-100 concentrés

Nous avons vu précédemment que le rapport massique TEOS/tensioactif devait être fixé à 3,5 pour être comparé au système de référence. Pour la précipitation par voie sol-gel par l'ajout de TEOS, la quantité maximale de TEOS qu'il est possible d'utiliser dans des conditions optimales est de l'ordre de  $175 \text{ g.L}^{-1}$ . Pour tenir compte de ces contraintes, les concentrations de chaque constituant ont donc été abaissées afin de maintenir celle du TEOS à  $175 \text{ g.L}^{-1}$ .

Ainsi, deux solutions de Nd-HDEHP contenant respectivement les tensioactifs  $C_{12}E_{10}$  et Triton X-100 sont ainsi préparées. La concentration en Nd est ramenée à  $0,070 \text{ mmol.L}^{-1}$ , la concentration en HDEHP est alors fixée à  $0,210 \text{ mmol.L}^{-1}$  (conservation du ratio 3 : 1 du complexe) et la concentration de chaque tensioactif est fixée à  $50 \text{ g.L}^{-1}$ .

La concentration en néodyme est suivie avant et après l'ajout du ligand HDEHP puis après la précipitation par voie sol-gel avec un vieillissement de trois jours. Les résultats ICP-AES sont présentés dans le Tableau 30 suivant :



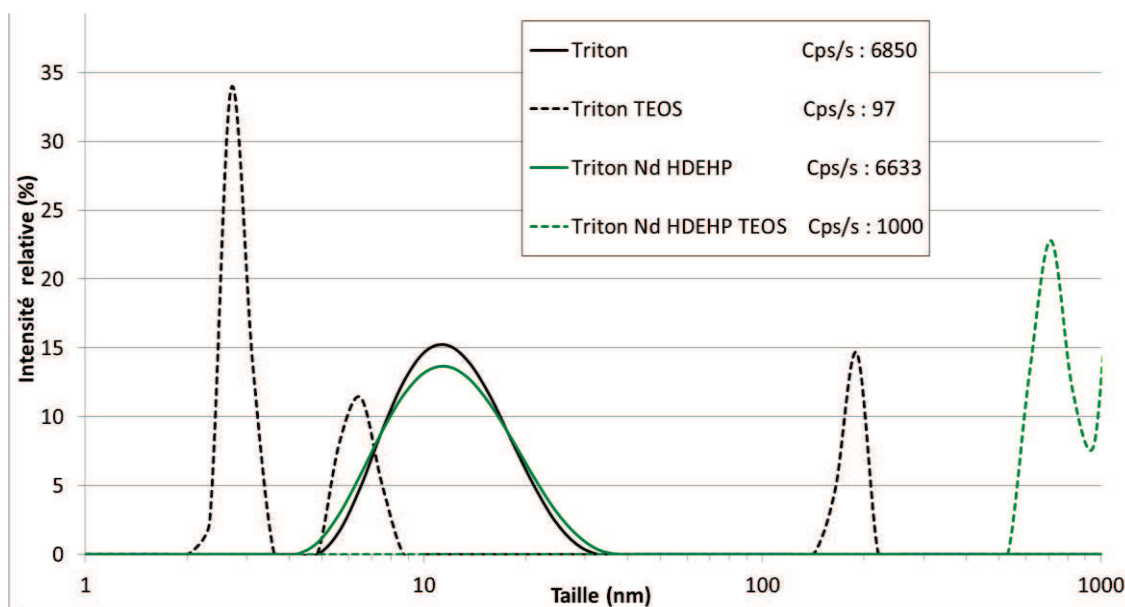
Solution analysée	[Nd] initial (mmol.L <sup>-1</sup> )	[Nd] après ajout d'HDEHP (mmol.L <sup>-1</sup> )	[Nd] après ajout de TEOS (mmol.L <sup>-1</sup> )
C <sub>12</sub> E <sub>10</sub> 50 g.L <sup>-1</sup> + Nd	0,062	0,055	< 0,007
Triton 50 g.L <sup>-1</sup> + Nd	0,062	0,069	0,042

**Tableau 30 : Analyses ICP-AES des solutions Nd 0,07 mmol.L<sup>-1</sup> + HDEHP avec les tensioactifs C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> et Triton X-100 à 50 g.L<sup>-1</sup> avant et après la réaction sol-gel**

Nous observons cette fois que l'ajout du ligand HDEHP n'influe pas ou peu sur la concentration en Nd qui reste stable pour les deux tensioactifs utilisés. Le complexe formé est suffisamment stabilisé en solution par les tensioactifs C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> et Triton X-100.

Par ailleurs, après l'ajout du TEOS et un vieillissement de trois jours, la concentration en Nd diminue pour les deux tensioactifs. Pour la solution contenant le tensioactif C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, le Nd est séparé de la solution, l'étape de dépollution est donc opérationnelle. Alors qu'avec le tensioactif Triton X-100, une partie du Nd est restée en solution. Ce dernier résultat pourrait s'expliquer par la présence de micelles de Triton X-100 n'ayant pas réagi avec le précurseur de silice. Ces micelles « en excès » contiennent probablement des complexes, laissant une certaine quantité de Nd en solution après l'étape de dépollution.

Pour confirmer cette hypothèse, les solutions contenant le Triton X-100, le Triton X-100 avec l'ajout de TEOS, le Triton X-100 avec le complexe Nd-HDEHP et le Triton X-100 avec le complexe Nd-HDHEP et l'ajout de TEOS ont été analysées par DLS en mode dynamique. Les distributions de taille sont représentées sur la Figure 70 suivante :



**Figure 70 : Distributions de taille des solutions Triton à 50 g.L<sup>-1</sup> en présence de complexes et après sol-gel**

Ces analyses montrent que les micelles de Triton X-100 seules en solution précipitent lors de la réaction sol-gel. En effet, le taux de diffusion de la solution contenant le Triton X-100 après la précipitation par voie sol-gel est très faible et le pic caractéristique de la taille des micelles de Triton X-100 à 11 nm a disparu. En revanche, le taux de diffusion de la solution contenant le Triton X-100 et les complexes Nd HDEHP après la précipitation par voie sol-gel reste élevé et un pic apparaît à des grandes tailles autour de 700 nm. Les complexes interagissent avec les micelles lors de la réaction

sol-gel. Il semble qu'il reste des objets en solution après l'étape de précipitation. Ces objets sont plus volumineux que les micelles et résultent probablement d'interactions entre le tensioactif, le complexe et le précurseur de silice. Il est très probable que ces objets contiennent des complexes puisque selon les résultats des analyses ICP-AES présentées plus haut, il reste du Nd en solution une fois la précipitation par voie sol-gel achevée.

L'augmentation de concentration en tensioactif permet donc de stabiliser les complexes Nd-HDEHP en solution pour le  $C_{12}E_{10}$  et le Triton à  $50 \text{ g.L}^{-1}$ . Par la suite l'ajout du TEOS permet une séparation du Nd totale dans le cas du  $C_{12}E_{10}$ . Le Triton quant à lui permet une séparation partielle du Nd et ne précipite pas totalement après la réaction sol-gel.

### III.3.5. Conclusion sur l'étude de différents tensioactifs

Les analyses DLS et ICP-AES sur les systèmes comprenant des complexes Nd-HDEHP associés à chacun des trois tensioactifs  $C_{12}E_{10}$ , Igepal et Triton X-100 ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes.

Les distributions de taille ont montré que le complexe Nd-HDEHP influe très légèrement sur la taille des micelles pour le tensioactif Triton X-100 alors qu'il n'a pas d'influence sur les deux autres tensioactifs. Par ailleurs, les analyses ICP-AES ont mis en évidence que l'ajout du ligand HDEHP à une solution contenant le tensioactif et le Nd diminue la concentration en Nd dans la solution quel que soit le tensioactif utilisé excepté le P123 (système de référence). Le complexe Nd-HDEHP n'est alors pas suffisamment stabilisé en solution. Cependant une étude sur la concentration en tensioactif a permis d'établir que contrairement au P123, la concentration en tensioactif  $C_{12}E_{10}$  et Triton X-100 doit être augmentée afin de stabiliser la totalité des complexes Nd-HDEHP. Dès lors que la concentration en tensioactif est optimale, l'ajout du ligand HDEHP ne change pas la concentration en Nd dans la solution. Cela atteste d'une stabilisation complète des complexes Nd-HDEHP par les deux tensioactifs  $C_{12}E_{10}$  et Triton X-100.

Au final, lors de l'ajout du TEOS pour faire précipiter la phase de silice par sol-gel, les analyses ICP-AES montrent que pour le  $C_{12}E_{10}$ , le Nd est complètement séparé de la solution alors que seulement une partie l'est pour le Triton X-100. La nature du tensioactif influence donc l'efficacité de la séparation du Nd et de la précipitation micellaire par polycondensation sol-gel.

L'efficacité des différents tensioactifs utilisés sur la séparation du néodyme ainsi que sur la réaction sol-gel est comparée dans le Tableau 31 suivant :

Tensioactif	P123	$C_{12}E_{10}$	Triton
Concentration ( $\text{g.L}^{-1}$ )	10	50	50
Séparation en Nd (%)	95	90	32

**Tableau 31 : Efficacité de la séparation du Nd de la solution avec différents tensioactifs**

En conclusion, l'efficacité du P123 reste supérieure à celles du  $C_{12}E_{10}$  et du Triton X-100 pour séparer le Nd de la solution après l'ajout du ligand HDEHP et du TEOS. De plus l'utilisation du P123 permet également de travailler avec des concentrations en réactifs raisonnables. Cet aspect est primordial puisqu'il permet de limiter la quantité de matière organique dans le procédé. Hors, dans l'industrie nucléaire, cet argument est important puisque les déchets nucléaires produits doivent présenter une

teneur minimale en matière organique. De plus l'augmentation significative de la concentration en TEOS induit par conséquent l'augmentation de la concentration de silice précipitée. L'inconvénient résultant est que le rapport polluant (Nd)/matrice ( $\text{SiO}_2$ ) est alors fortement abaissé.

Le système de référence reste donc le système le plus performant et fera alors l'objet des études de compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de ce procédé qui seront traités dans les chapitres IV et V.

## IV. Conclusion

Le procédé de récupération des cations en milieu micellaire par voie sol-gel a été explicité dans ce chapitre. Il a été décrit comme un procédé innovant en deux étapes qui sont :

- Etape 1 : Complexation d'un cation par un ligand organophosphoré avec l'étude des interactions entre tous les constituants du système
- Etape 2 : Précipitation *in-situ* par voie sol-gel avec l'étude de la concentration en cation avant et après l'ajout de TEOS

Une solution modèle a été définie comme simulant d'un effluent à décontaminer puis un système de référence où le procédé présente les meilleurs résultats en termes de récupération des cations a été identifié. Ce système est le suivant :

**P123 10 g.L<sup>-1</sup>**  
**Néodyme à 20 mg.L<sup>-1</sup> soit 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>**  
**HDEHP à 3 équivalents/Nd 134 mg.L<sup>-1</sup> soit 0,42 mmol.L<sup>-1</sup>**  
**Acide nitrique à pH 4**

Pour ce système, les analyses DLS et ICP-AES ont permis d'émettre l'hypothèse de la formation d'agrégats liés à la formation d'un complexe liant le Nd à l'HDEHP stabilisé en solution tensioactive de P123. On observe la présence de micelles de P123 de taille de 20 nm ainsi que des objets volumineux de 400 nm. Donc, soit les micelles se réorganisent sous la forme de nouveaux gros agrégats moléculaires (micelles plus grosses) contenant les complexes dans leur cœur. Dans ce cas, la présence des deux tailles caractéristiques s'expliquerait par la coexistence des micelles et de plus gros agrégats. Soit les complexes en solution agiraient comme potentiel attractif des micelles et les feraient s'agréger entre-elles. Dans ce cas-là, les deux tailles caractéristiques seraient liées aux micelles non agrégées d'une part et aux agrégats de micelles contenant les complexes d'autre part. L'approfondissement de ces deux hypothèses fait l'objet du chapitre IV dans lequel la technique de diffusion SANS est couplée à une technique de microscopie électronique à balayage en mode environnemental wet-STEM.

Ensuite l'étape de dépollution a été étudiée dans ce chapitre III. Cette étape nécessite l'utilisation d'un précurseur de silice, le TEOS. Ce précurseur est ajouté à la solution de référence décrite plus haut. Il en résulte la formation d'une phase de silice qui précipite en entraînant les micelles de tensioactifs présentes en solution. Si les complexes à base de néodyme sont présents au voisinage des micelles avant cette étape de dépollution, la précipitation de la phase de silice englobant les micelles entraîne le Nd et l'efficacité de la dépollution est maximale notamment dans le cas du système de référence.

Diverses études ont également été menées pour optimiser et comprendre les mécanismes. Ces études ont concerné la nature du lanthanide, la nature du ligand et la nature du tensioactif.

Il en résulte que le système de référence peut être étendu à d'autres composés permettant eux aussi une séparation quasi-complète du cation.

L'étude sur les ligands a permis d'étendre la faisabilité du procédé à d'autres ligands organophosphorés tels que l'HPA et l'OPA. Pour ces deux ligands, la séparation du Nd est également maximale. Cette étude a mis en évidence l'influence du niveau d'hydrophobie du ligand, et plus particulièrement, de la longueur de la chaîne carbonée associée aux différents ligands. Il en ressort que pour des chaînes entre 6 et 8 carbones, les complexes semblent interagir avec les micelles et sont entraînés par leur précipitation lors de la réaction sol-gel. Lorsque la chaîne carbonée présente quatre atomes de carbone, le comportement est intermédiaire avec un coefficient de partage du complexe entre les micelles et la phase de solvant. Enfin, lorsque le nombre d'atomes de carbone est encore plus faible, les complexes sont totalement solubles dans la phase de solvant et n'interagissent plus avec les micelles. Dans ce cas, l'efficacité de la dépollution est nulle.

Enfin, l'étude de la nature des tensioactifs a permis de mettre en évidence la grande importance du choix de ces derniers. En effet le seul système pleinement satisfaisant parmi ceux étudiés est celui qui utilise le P123. Par exemple, le  $C_{12}E_{10}$  donne des résultats intéressants, mais pour des concentrations en réactifs très élevées, et donc très pénalisantes. Le Triton X-100 ne permet pas d'obtenir une efficacité de dépollution maximale. Et l'Igepal Co-630 ne permet pas de solubiliser le complexe Nd-HDEHP. Le P123 est donc le meilleur candidat pour obtenir une efficacité de dépollution optimale. Ceci peut être dû soit à la polarité de son groupement hydrophobe POP, soit au rapport de volume complexe/micelle largement favorable dans son cas. Ces deux hypothèses sont à mettre en parallèle des deux hypothèses formulées plus haut sur l'explication des tailles d'objets observées par DLS et seront débattues dans les chapitres IV et V qui étudient les mécanismes mis en jeu au cours de ce procédé.



# Chapitre IV

Mise en évidence de la  
complexation lanthanidique et  
des modèles  
comportementaux à partir du  
système de référence



## Chapitre IV : Mise en évidence de la complexation lanthanidique et des modèles comportementaux à partir du système de référence

### I. Introduction

Le chapitre précédent a permis d'étudier les différentes interactions entre les tensioactifs, les ligands et les lanthanides. Il a été démontré la faisabilité du procédé de séparation pour un système de référence ainsi que pour d'autres systèmes.

Des hypothèses ont alors été émises sur la complexation des lanthanides, notamment dans le cas de l'utilisation de ligands organophosphorés.

Des hypothèses ont également été faites sur le comportement des complexes lanthanide – ligand organophosphoré dans une solution micellaire.

Ce chapitre étudie les différents mécanismes de formation du complexe lanthanide-ligand organophosphoré en solution micellaire. Il développe ensuite les hypothèses émises dans le chapitre précédent sur le comportement des complexes en solution et leur éventuelle solubilisation ou stabilisation. Enfin, ce chapitre permet d'établir des modèles de comportement des complexes selon le milieu dans lequel ils évoluent.

### II. Etude de la complexation Ligand-Lanthanide en présence de tensioactif par RMN du $^{31}\text{P}$

#### II.1. Déplacements chimiques du phosphore moléculaire en RMN du $^{31}\text{P}$

Dans le chapitre précédent, il a été observé que l'ajout d'un ligand organophosphoré à une solution contenant uniquement du Nd provoque une précipitation avec une forte diminution de la teneur en Nd et en P pour les ligands les plus hydrophobes. Il a donc été supposé que le ligand organophosphoré interagit avec le Nd pour former un complexe pouvant être insoluble, partiellement soluble ou soluble en phase aqueuse selon la nature du ligand considéré. Afin de confirmer l'hypothèse d'une complexation entre le ligand et le Nd, des analyses en spectroscopie RMN du  $^{31}\text{P}$  ont été réalisées sur des solutions contenant les éventuels complexes stabilisés en solution par le tensioactif.

En effet, la complexation du néodyme par un ligand organophosphoré induit une modification de l'environnement du phosphore. Plus précisément, la densité électronique autour de l'atome de phosphore évolue. Or les déplacements chimiques observés sur un spectre RMN dépendent de cette densité électronique. Dans le cas où des éléments électro-attracteurs sont présents au sein d'une molécule organique contenant du phosphore, la densité électronique autour du phosphore tend à diminuer, et ce faisant, augmente le déplacement chimique par un phénomène de déblindage (**Nicole Platzler**). La présence d'éléments électro-donneurs produit l'effet inverse à savoir une diminution du déplacement chimique. Par la suite, les travaux de **Cade-Menun** ont abouti à la



représentation des déplacements chimiques de différents types de phosphore moléculaire comme le montre la Figure 71 ci-dessous :

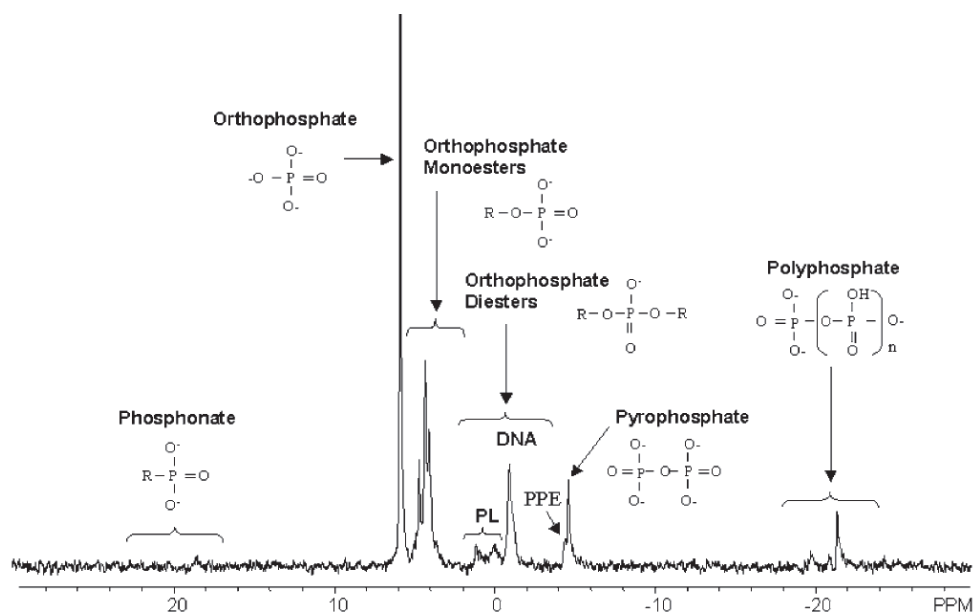


Figure 71 : Déplacements chimiques de différents phosphores moléculaires d'après Cade-Menun

Dans le cadre de notre étude, les ligands utilisés sont l'HDEHP qui fait partie de la famille des orthophosphate diesters puis l'OPA, l'HPA, le BPA et l'EPA qui font partie de la famille des phosphonates. Leurs déplacements chimiques se situent respectivement entre 2 et -4 ppm et entre 16 et 24 ppm.

Lors de la complexation du lanthanide par un ligand organophosphoré, l'élément d'oxygène interagit avec le lanthanide pour former une liaison de type ionique. L'environnement électronique du phosphore voisin de l'oxygène est alors modifié du fait de la différence d'électronégativité entre les éléments O, Ln et P. En effet, le Tableau 32 présente par exemple les valeurs d'électronégativité selon Pauling, de certains atomes qui composent le ligand et des lanthanides utilisés dans cette thèse :

Élément	O	C	H	P	La	Nd	Sm	Eu
Electronégativité	3,44	2,55	2,2	2,19	1,10	1,14	1,17	1,20

Tableau 32: Electronégativité des éléments O, C, H, P, La, Nd, Sm et Eu selon Pauling

Il apparaît d'après ces valeurs d'électronégativité que l'oxygène est un élément très électro-attracteur tandis que les lanthanides sont des éléments électro-donneurs comparés à tous les autres éléments cités dans le Tableau 32. Le déplacement chimique du phosphore en sera alors modifié et en pratique cela se traduit sur le spectre RMN par un décalage du pic relatif au déplacement chimique du phosphore.

## II.2. Préparation des solutions

Afin d'étudier la complexation d'un lanthanide par un ligand organophosphoré, plusieurs solutions sont préparées selon l'effet à étudier.

Dans le chapitre II, il a été montré que le lanthanide le plus approprié pour effectuer des analyses par RMN du phosphore est le lanthane car il possède un moment magnétique nul et ne perturbe donc pas le spectre RMN. Pour rappel, dans le chapitre III, différents ligands organophosphorés ont été étudiés en faisant varier la nature et l'hydrophobie du ligand afin de former des complexes lanthanidiques insolubles, partiellement solubles ou solubles en l'absence de tensioactifs. L'hypothèse d'une formation d'un complexe ligand-lanthanide a alors été émise, il convient alors de vérifier par RMN du  $^{31}\text{P}$  l'existence de cette complexation.

Différentes solutions sont donc préparées afin de valider l'hypothèse de la complexation :

- Une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et le ligand HDEHP à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence ou non de La à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et le ligand OPA à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence ou non de La à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et le ligand HPA à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence ou non de La à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et le ligand BPA à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence ou non de La à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et le ligand EPA à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence ou non de La à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$

Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau lourde à un pH apparent de 4 (avec l'ajout de  $\text{HNO}_3$  à  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Une fois à l'équilibre, les dix solutions sont mises dans des tubes spécifiques pour la spectroscopie RMN. Un capillaire scellé contenant de l'acide phosphorique à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  est inséré dans chacun des tubes. La présence de l'acide phosphorique sert de référence lors de l'analyse des spectres RMN étant donné que le déplacement chimique de l'acide phosphorique est établi à 0 ppm.

### **II.3. Effet de la présence de lanthane sur le déplacement chimique de l'HDEHP**

La solution contenant le P123 et le ligand HDEHP en présence ou non de La est analysée en RMN du  $^{31}\text{P}$  et les spectres sont présentés sur la Figure 72 suivante :

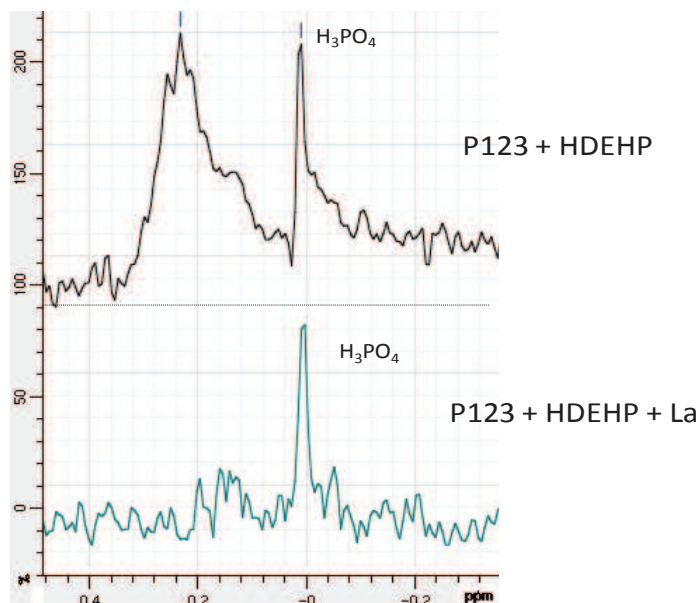


Figure 72 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des solutions contenant le P123 et le ligand HDEHP en présence ou non de La

La Figure 72 montre que pour le spectre de la solution contenant le P123 et le ligand HDEHP en l'absence de La, un pic apparaît à un déplacement chimique de 0,25 ppm à gauche du pic de l'acide phosphorique avec un déplacement chimique de 0 ppm. Ce pic est relatif au déplacement chimique du phosphore moléculaire du ligand HDEHP.

En revanche, le spectre de la solution contenant le P123 et le ligand HDEHP en présence de La ne montre pas de pic en dehors du pic de l'acide phosphorique qui reste au même déplacement chimique de 0 ppm.

#### II.4. Effet de la présence de La sur les déplacements chimiques des ligands OPA et HPA

La solution contenant le P123 et le ligand OPA en présence ou non de La, ainsi que la solution contenant le P123 et le ligand HPA en présence ou non de La sont analysées en RMN du  $^{31}\text{P}$  et les spectres sont présentés sur la Figure 73 suivante :

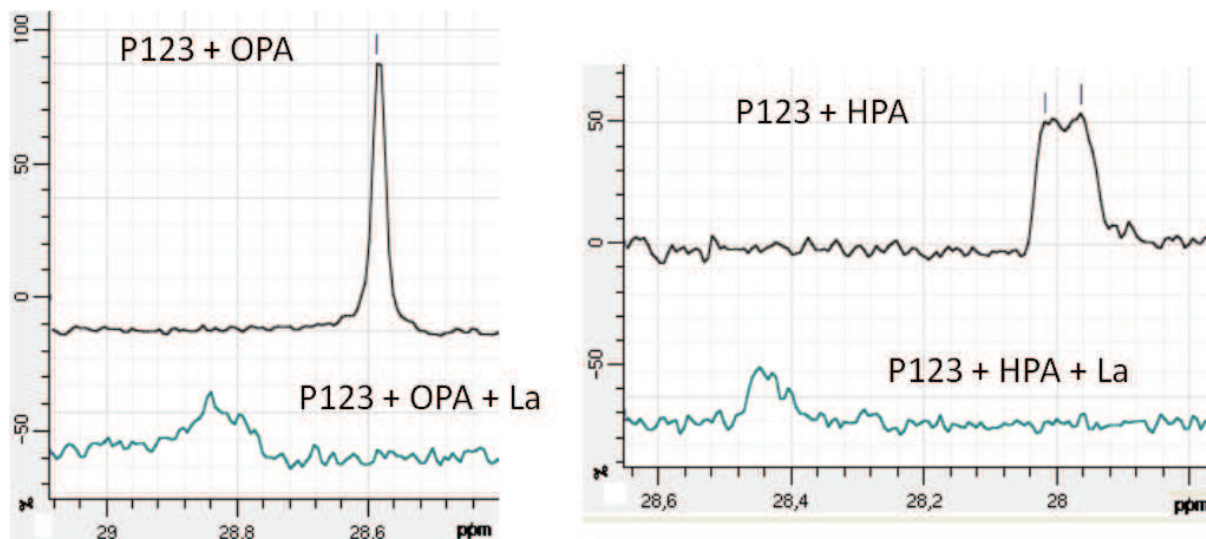


Figure 73 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des solutions contenant le P123, le ligand OPA ou HPA en présence ou non de La

La Figure 73 montre que pour les spectres des solutions contenant uniquement le P123 et le ligand phosphonate OPA ou HPA, des pics apparaissent aux déplacements chimiques de 28,6 ppm pour l'OPA et autour de 28 ppm pour HPA.

Concernant les spectres des solutions contenant le P123, le ligand OPA ou HPA en présence de La, il apparaît également un pic pour les deux solutions. En revanche, le déplacement chimique est modifié pour les deux pics, dans le cas des ligands OPA et HPA, les valeurs du déplacement chimique atteignent respectivement 28,9 ppm et 28,5 ppm.

Par ailleurs, l'intensité des pics relatifs aux solutions sans lanthane est plus élevée que l'intensité des pics relatifs aux solutions en présence de La. Dans le cas de la solution contenant le ligand OPA en présence ou non de La, l'intensité relative passe de 100 à 20 %. Dans le cas de la solution contenant le ligand HPA en présence ou non de La, l'intensité relative diminue de 50 à 20%.

## II.5. Effet de la présence de La sur les déplacements chimiques des ligands BPA et EPA

La solution contenant le P123 et le ligand BPA en présence ou non de La, ainsi que la solution contenant le P123 et le ligand EPA en présence ou non de La sont analysées en RMN du  $^{31}\text{P}$  et les spectres sont présentés sur la Figure 74 suivante :

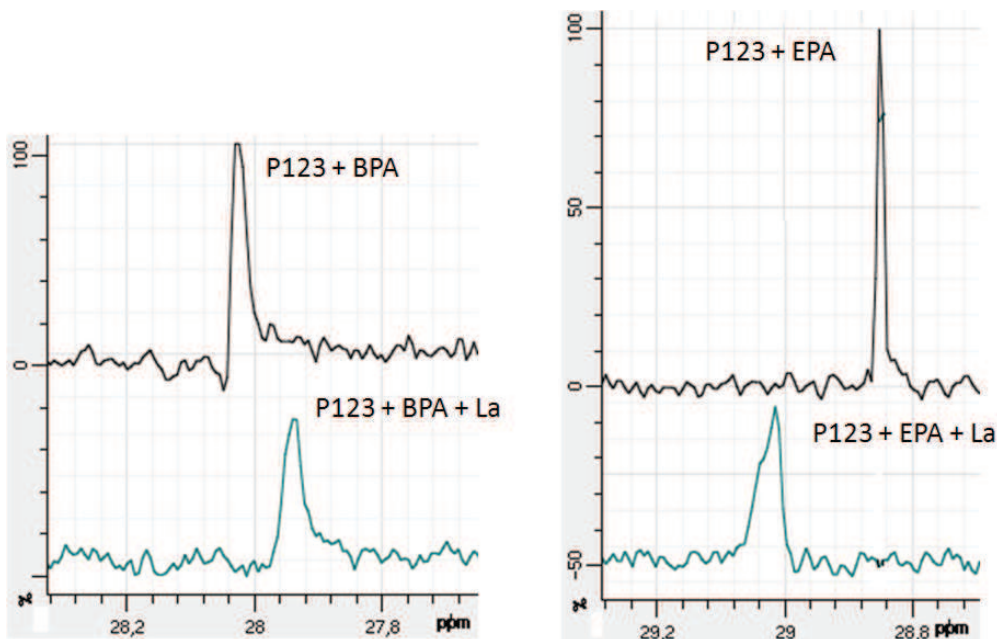


Figure 74 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  des solutions contenant le P123 et le ligand BPA ou EPA en présence ou non de La

La Figure 74 montre que pour les solutions contenant le P123 et le ligand BPA ou EPA en l'absence de La, les spectres présentent un pic relatif au ligand phosphonate. Les valeurs de déplacement chimique des pics correspondants au ligand BPA et au ligand EPA atteignent respectivement 28 et 28,9 ppm.

Concernant les spectres des solutions contenant le P123 et le ligand BPA ou EPA en présence de La, les pics relatifs aux ligands BPA et EPA sont légèrement déplacés. De plus, les pics des solutions en présence de La présentent des intensités relatives moindres que les pics des solutions sans La. Pour la solution contenant le BPA, l'intensité diminue de 100 à 90% et de 100 à 50% pour la solution contenant le ligand EPA.

## I.6. Conclusion sur l'étude de la complexation par RMN du 31P

Les solutions contenant le P123 et un ligand organophosphoré en présence ou non de La ont donc été analysées par RMN du phosphore.

La première étude concerne l'effet de la présence de La sur une solution contenant le P123 et le ligand HDEHP. Il a été mis en évidence la disparition du pic relatif au déplacement chimique du phosphore dans le cas du ligand HDEHP. Or, des travaux effectués sur la complexation du La par l'HDEHP dans un solvant organique montrent un déplacement du pic caractérisant le phosphore selon Marie et al.. Ainsi dans notre cas, il y a une interaction entre le La et le ligand HDEHP et la disparition du pic relatif au phosphore de l'HDEHP peut être expliquée par une modification trop importante de l'environnement du phosphore. Dans la partie traitant du principe de la spectroscopie RMN, les temps de relaxation ont été explicités. Ils servent à caractériser la décroissance des composantes magnétiques  $M_x$  et  $M_y$  et dépendent en partie des interactions moléculaires. Or, des interactions moléculaires sont présentes dans le cas de la formation d'un complexe entre le ligand HDEHP et La. En effet, trois molécules d'HDEHP participent à la formation d'un complexe de stœchiométrie 3 : 1 avec le lanthane. La diffusion des molécules est modifiée dans le sens où un

complexe diffuse de façon moindre qu'une molécule d'HDEHP. Il en résulte une modification importante des temps de relaxation provoquant la disparition du pic caractéristique du déplacement du phosphore moléculaire du ligand HDEHP. Cela met alors en évidence qu'il y a effectivement complexation des ligands HDEHP avec le lanthane et formation d'un complexe peu mobile au sein de la solution.

La deuxième étude concerne l'effet de la présence de La sur des solutions contenant le P123 et le ligand OPA ou HPA. Il a été montré que les déplacements chimiques des pics relatifs au phosphore moléculaire du ligand OPA et du ligand HPA sont modifiés en présence de La. Le déplacement des pics caractérise une modification de la densité électronique proche du phosphore moléculaire. Or la présence de La, qui est un élément électro-donneur, est la cause la plus vraisemblable de modification de la densité électronique du phosphore. Cela permet alors de mettre en évidence la formation de complexes Ligand-La. En outre, il a été montré que l'intensité relative des pics du phosphore moléculaire des ligands OPA et HPA diminue de manière importante lors de la présence de La. L'explication de ce phénomène est similaire à celle de la disparition du pic lors de la complexation du La par le ligand HDEHP. Une fois complexé, il semble que le ligand, et par conséquent le groupement P=O, soit beaucoup moins mobile. Ceci a pour effet de modifier les temps de relaxation du phosphore. Même si dans le cas de HPA et OPA ce phénomène est moins marqué que pour l'HDEHP, la diminution de l'intensité relative du signal en RMN  $^{31}\text{P}$  montre que le phénomène se produit tout de même.

La troisième étude concerne l'effet de la présence de La sur des solutions contenant le P123 et les ligands BPA et EPA. Il résulte de l'analyse des spectres RMN en présence de La qu'il y a un léger déplacement du pic relatif au phosphore moléculaire des ligands BPA et EPA. De plus, les intensités relatives associées aux pics des ligands BPA et EPA en présence de La semblent diminuer de façon moins importante que pour les pics des ligands OPA et HPA. Cela tend à montrer qu'il y a formation de complexes BPA-La et EPA-La et que par ailleurs, la diffusion de ces complexes dans la solution est plus aisée.

Le Tableau 33 suivant résume les différentes observations et interprétations de l'effet du La sur des solutions contenant le P123 et un ligand organophosphoré :

Ligand utilisé	Présence de pic / Déplacement chimique en l'absence de La (ppm)	Présence de pic / Déplacement chimique en présence de La (ppm)
HDEHP	Oui / 0,2	Non / disparition
OPA	Oui / 28,6	Oui / 28,8
HPA	Oui / 28	Oui / 28,4
BPA	Oui / 28	Oui / < 28
EPA	Oui / 28,9	Oui / > 29

**Tableau 33 : Récapitulatif des observations résultantes des analyses RMN du  $^{31}\text{P}$  des solutions contenant le P123, le ligand organophosphoré en présence ou non de La**

En conclusion, la complexation du lanthane par tous les ligands HDEHP, OPA, HPA, BPA et EPA a été démontrée à l'aide de la technique de RMN du 31P. Par ailleurs, cette technique a permis de mettre en relation la mobilité du complexe avec son hydrophobie. En effet, plus le ligand utilisé est hydrophobe, plus le signal RMN diminue jusqu'à totalement disparaître dans le cas de l'HDEHP. Cela semble indiquer que les complexes les plus hydrophobes sont plus figés en solution micellaire de P123, à la limite de la précipitation dans le cas de ceux formés avec l'HDEHP. Pour la suite de l'étude sur le comportement des complexes lanthanidiques en solution micellaire, le lanthanide et le ligand considérés sont le Nd et l'HDEHP, en accord avec le système de référence.

### III. Etude des interactions P123-Nd-HDEHP du système de référence

#### III.1. Méthodologie

Dans le chapitre II, les différents modèles d'ajustement des courbes de diffusion obtenue par SANS ont été présentés. Il est rappelé ici les paramètres à prendre en compte pour le modèle décrivant un objet (micelle) à cœur ellipsoïdal associé aux facteurs de structure de type sphères dures, sphères dures avec interaction attractive et sphères dures avec agrégation fractale, sont résumés dans le Tableau 34 suivant :

Paramètre	Signification	Valeurs calculées pour les micelles de tensioactifs P123 dans un solvant deutéré
$V_{\text{corona}}$	Volume d'un seul bloc constituant la couronne	$2896 \text{ \AA}^3$
$V_{\text{cœur}}$	Volume moléculaire d'un seul bloc constituant le cœur	$6811 \text{ \AA}^3$
$\eta_{\text{corona}}$	Densité de longueur de diffusion de la couronne	$5,71 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$
$\eta_{\text{cœur}}$	Densité de longueur de diffusion du cœur	$3,47 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$
$\eta_{\text{solv}}$	Densité de longueur de diffusion du solvant	$6,41 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$
$X_{\text{solv,cœur}}$	Quantité de solvant dans le cœur	Paramètres d'ajustement du modèle de cœur ellipsoïdal
$R_g$	Rayon de giration des chaînes de polymère dans la couronne	
$R_{\text{cœur}}$	Rayon du cœur	
$\epsilon$	Excentricité de la micelle ellipsoïdale	Paramètres d'ajustement du modèle de facteur de structure
$R_{\text{SD}}$	Rayon sphère dure	
$s$	« stickiness » propension à adhérer des objets	
$D, r, r_0$	Dimension fractale, rayon de l'agrégat fractal et rayon de l'objet central	

Tableau 34 : Récapitulatif des paramètres pouvant être déterminés par le modèle à cœur ellipsoïdal



Remarque : le rayon de giration  $R_g$  des chaînes de polymère dans la couronne est différent du rayon de giration  $R_{\text{Guinier}}$  d'une micelle composée de chaînes de polymère donné par le modèle de Guinier.

Afin de mieux visualiser les paramètres concernant les différents rayons déterminés par les modèles d'ajustement, ceux-ci représentés sur la Figure 75 suivante :

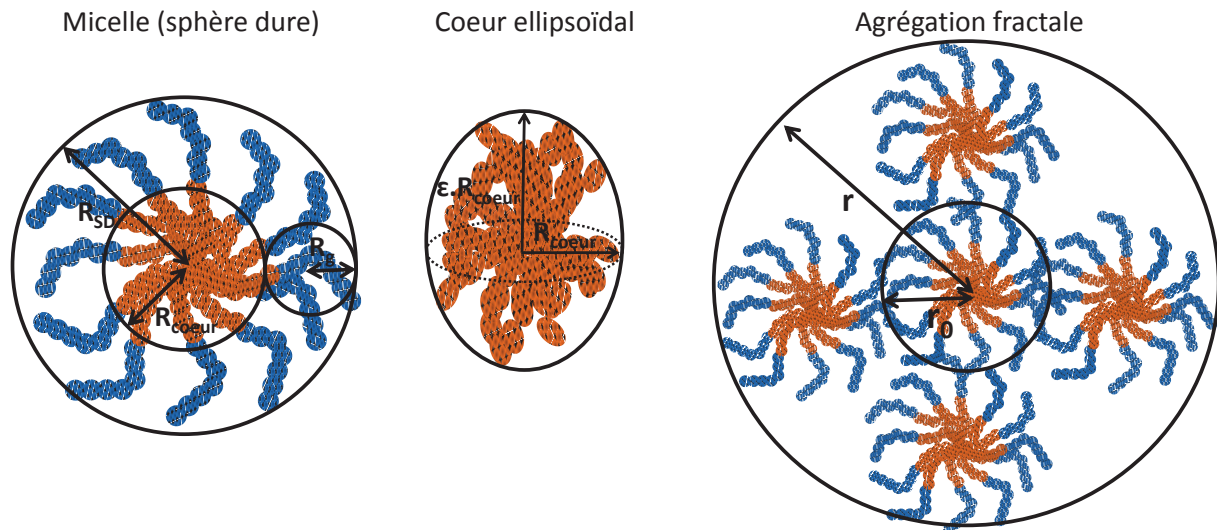


Figure 75 : Représentation des différents rayons déterminés par un modèle d'ajustement

Tous les paramètres d'ajustement sont présentés en **Annexe 8** pour chaque courbe de diffusion ajustée présentée dans les paragraphes suivants.

## III.2. Etude de l'interaction HDEHP – micelles de tensioactifs P123

L'étude de cette interaction a été réalisée à l'aide de deux solutions (le solvant est l'eau lourde contenant de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) :

- Une solution contenant le P123 seul à  $10 \text{ g.L}^{-1}$
- Une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et le ligand HDEHP à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$

### III.2.1. Résultats de l'analyse par SANS de la solution de P123 seul

L'analyse de la solution contenant uniquement du P123 a été réalisée par la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS). D'autres techniques telles que la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été envisagées sans toutefois donner de résultats satisfaisants en raison du trop faible contraste. Dans le cas de la technique SANS, les échantillons sont préparés dans le  $\text{D}_2\text{O}$ . Ceci permet de bénéficier de la différence de densité de longueur de diffusion entre les atomes de D et H et ainsi d'exalter le contraste entre les objets diffusants hydrogénés (micelles) et le solvant ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

La courbe de diffusion de la solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  est présentée sur la Figure 76 suivante :



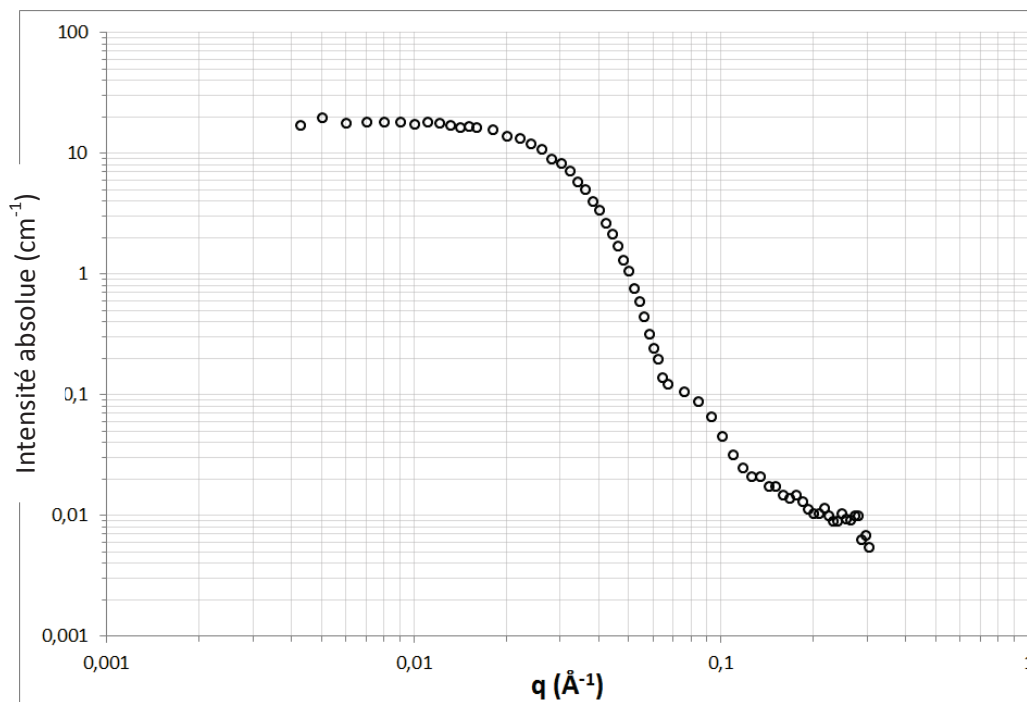


Figure 76 : Courbe de diffusion  $I(q)$  de la solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$

La Figure 76 montre que la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 possède un plateau pour les faibles valeurs de  $q$ . Dans le domaine  $q \cdot R_{\text{guinier}} \ll 1$ , il est possible de tracer la courbe  $\ln(I(q))$  en fonction de  $q^2$  pour déterminer  $R_{\text{guinier}}$  selon l'approximation de Guinier. La relation de Guinier (cf. chapitre II) devient alors :

$$\ln I(q) = \ln I_0 - \frac{R_{\text{guinier}}^2}{3} q^2$$

La courbe de diffusion résultante est une droite dont le coefficient directeur permet d'estimer  $R_{\text{guinier}}$  (Figure 77) :

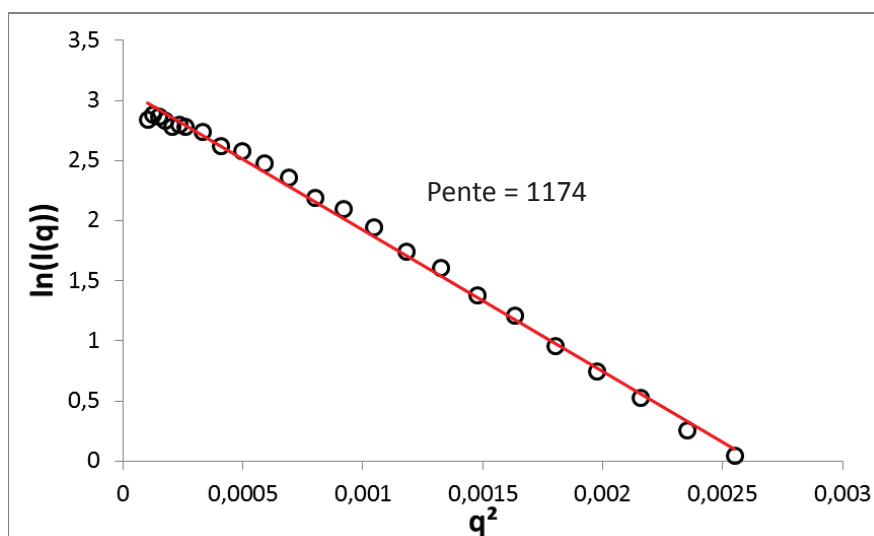


Figure 77 : Courbe de diffusion  $\ln(I(q))$  en fonction de  $q^2$  de la solution contenant le P123

La Figure 77 permet ainsi de déterminer une valeur de  $R_{\text{guinier}}$  égale à 6 nm pour les micelles de P123 dans le  $\text{D}_2\text{O}$ . Cette valeur de  $R_{\text{guinier}}$  permet d'obtenir une bonne approximation du rayon total de

l'objet. Cependant, comme vu précédemment (chapitre II) des modèles plus complets permettent d'obtenir plus d'informations géométriques sur l'arrangement des objets.

Ainsi, la Figure 78 présente la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 ajustée par le modèle à cœur ellipsoïdal en considérant un modèle de sphères dures comme facteur de structure.

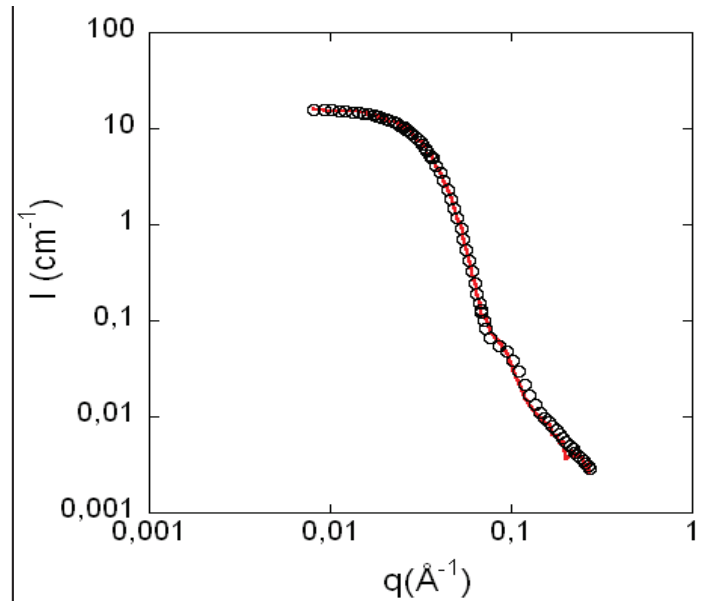


Figure 78 : Courbe de diffusion de la solution contenant le P123 à 10 g.L<sup>-1</sup> (○) ajustée par le modèle (—)

Les paramètres d'ajustement du modèle sur la série de données sont répertoriés dans le Tableau 35 suivant :

Paramètre	$\epsilon$	$R_{\text{cœur}}$	$R_{\text{SD}}$	$R_g$
Valeur	1,16	51 Å	83 Å	13 Å

Tableau 35 : Paramètres d'ajustement du modèle pour la solution contenant le P123 à 10 g.L<sup>-1</sup>

*Remarque : le modèle d'ajustement utilisé permet d'estimer une valeur de  $R_g$  qui correspond au rayon de giration des chaînes POE de la couronne hydrophile des micelles de P123. En revanche, le  $R_{\text{guinier}}$  calculé par l'approximation de Guinier donne le rayon de giration total d'une micelle de P123.*

### III.2.2. Résultats de l'analyse par SANS d'une solution contenant le P123 et l'HDEHP

Une solution contenant le P123 à 10 g.L<sup>-1</sup> et le ligand HDEHP à 0,42 mmol.L<sup>-1</sup> est analysée par diffusion des neutrons aux petits angles. La courbe de diffusion relative à la solution contenant le P123 et HDEHP est comparée à la courbe de diffusion de la solution contenant uniquement le P123 et toutes deux sont représentées sur la Figure 79 suivante :

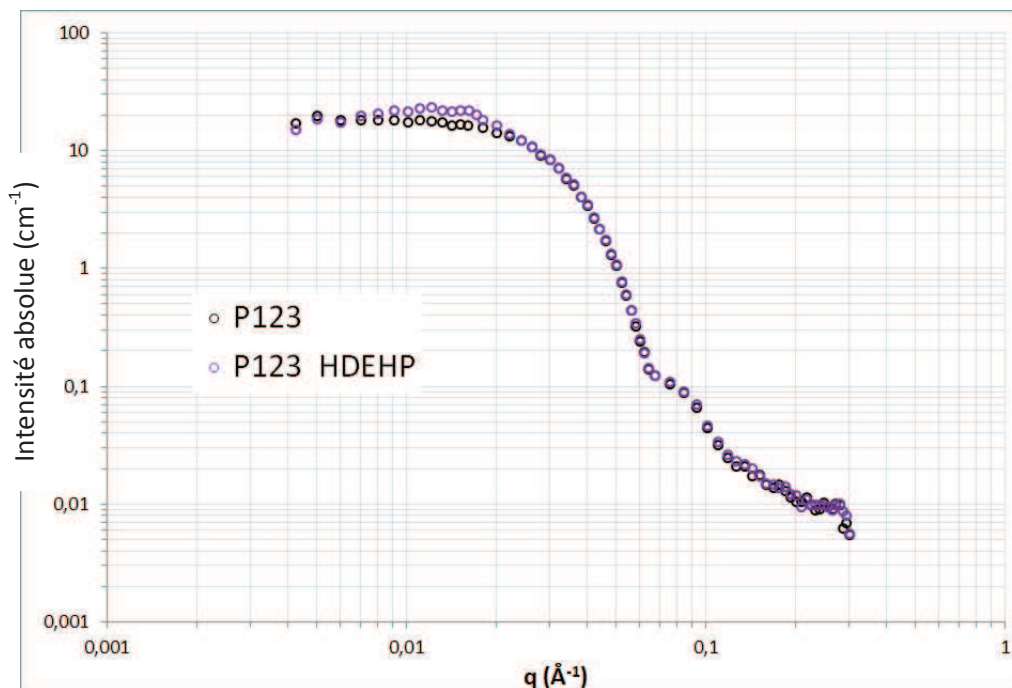


Figure 79 : Courbes de diffusion  $I(q)$  des solutions P123 et P123 HDEHP

La Figure 79 montre que la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et HDEHP est très similaire à celle de la solution contenant uniquement le P123. La seule différence apparaît dans la région de Guinier où le plateau n'est pas parfaitement plat. Le calcul de  $R_{\text{Guinier}}$  donne une valeur de 6,2 nm.

### III.2.3. Discussion et conclusion

La solution contenant le P123 et la solution contenant le P123 et le ligand HDEHP ont été analysées et comparées par diffusion des neutrons aux petits angles. Il en résulte que les courbes de diffusion de ces deux solutions sont très semblables.

Dans le cas d'une solution de P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , le rayon de sphères dures est de 8,3 nm, soit un diamètre de 16,6 nm qui correspond au diamètre des micelles de P123. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur estimée du diamètre hydrodynamique par la diffusion de la lumière qui est de 20 nm (cf. chapitre III). En revanche, la valeur de diamètre de 16,6 nm est proche de la littérature. Par exemple, **Manet et al.** a analysé des solutions de P123 à  $26 \text{ g.L}^{-1}$  dans l'eau lourde contenant  $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique. Elle a déterminé une valeur de diamètre des micelles de P123 égale à 17,6 nm avec le même modèle de sphères dures de Percus-Yevick. De plus, **Soni et al.** et **Patel et al.** trouvent des valeurs similaires respectivement de 18,6 et 18,8 nm. Notre modèle semble donc adapté pour ajuster la courbe de diffusion de la solution de P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ .

L'ajout d'HDEHP ne semble donc pas modifier la forme et la structure des micelles de P123. L'allure des courbes de diffusion avec ou sans HDEHP sont très voisines. Ce résultat n'est donc pas en accord avec les résultats des analyses DLS qui montrent une diminution du diamètre hydrodynamique des micelles de P123 en présence d'HDEHP.

### III.3. Etude de l'interaction complexes – micelles

#### III.3.1. Résultat de l'analyse du système de référence

La solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , le ligand HDEHP à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence de Nd à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$  a été analysée par SANS et la courbe de diffusion  $I(q)$  comparée à la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 est représentée sur la Figure 80 suivante :

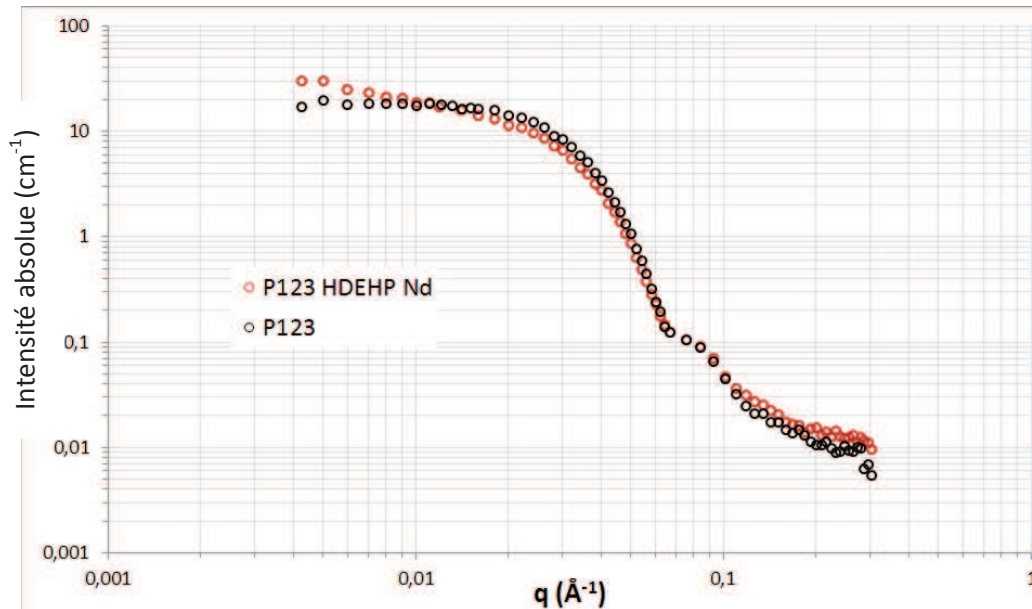


Figure 80 : Courbes de diffusion  $I(q)$  de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP comparée celle de la solution contenant uniquement du P123

La Figure 80 montre que la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP diffère de la courbe de diffusion de la solution contenant uniquement le P123. C'est notamment le cas dans la région de Guinier. En effet, aux faibles valeurs de  $q$ , la courbe relative aux complexes présente une pente attestant d'une interaction au niveau des micelles de P123. La présence de complexes induit donc un facteur de structure entre micelles qui n'est pas modélisable par une interaction de type « sphères dures non chargées ». Toutefois, il est toujours possible de tracer une représentation de Guinier qui permet d'ajuster la zone de fin de plateau. Ceci permet d'estimer une valeur de  $R_{\text{Guinier}}$  égale dans ce cas à  $6,2 \text{ nm}$  pour les micelles de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP. De plus, la similitude entre les courbes de la Figure 80 dans les gammes de  $q$  intermédiaires et de Porod montre que les objets diffusants sont identiques. C'est uniquement la structure de l'échantillon qui diffère, c'est-à-dire les interactions inter-micellaires.

La Figure 80 montre donc qu'il faut adapter les modèles d'ajustement afin de rendre compte de l'apparition d'une pente aux faibles valeurs de  $q$ . Le modèle géométrique utilisé décrit le même type de facteur de forme que celui utilisé précédemment, à savoir des micelles de tensioactifs cœur/couronne. Le cœur micellaire est assimilé à une ellipsoïde et la couronne à des chaînes de polymères solvatées. Pour pouvoir ajuster la série de données, il faut que le modèle utilisé considère un facteur de structure de type attractif. Cela veut dire que les micelles ont tendance à s'attirer lorsqu'elles sont suffisamment proches les unes des autres. La courbe d'ajustement résultante de ces modèles pour la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP est présentée sur la Figure 81 suivante :

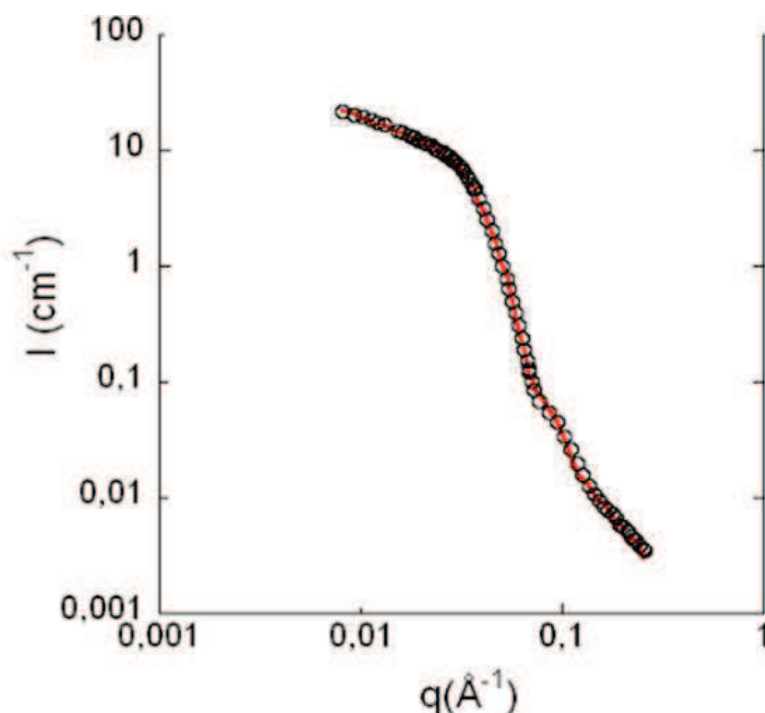


Figure 81 : Courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes (o) ajustée par le modèle (→)

Les différents paramètres sont extraits des modèles et sont répertoriés dans le Tableau 36 suivant :

Paramètre	$\epsilon$	$R_{\text{coeur}}$	$R_{\text{SD}}$	$R_g$	$s$
Valeur pour la solution de P123	1,16	51 Å	83 Å	12,7 Å	
Valeur pour la solution de P123 + Nd + HDEHP	1,28	50 Å	111 Å	11,5 Å	0,1

Tableau 36 : Paramètres d'ajustement du modèle pour la solution contenant le P123 à 10 g.L<sup>-1</sup> et la solution contenant le système de référence

Le modèle considérant un facteur de structure de type attractif apporte un paramètre supplémentaire qui représente la propension des micelles à s'attirer entre elles et appelé  $s$  pour le terme « stickiness ».

Par ailleurs, la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP a été analysée par la technique d'imagerie wet-STEM afin d'observer de façon directe le comportement des complexes en solution micellaire. L'image alors obtenue de la solution contenant les complexes Nd-HDEHP en présence de P123 est représentée sur la Figure 82 suivante :

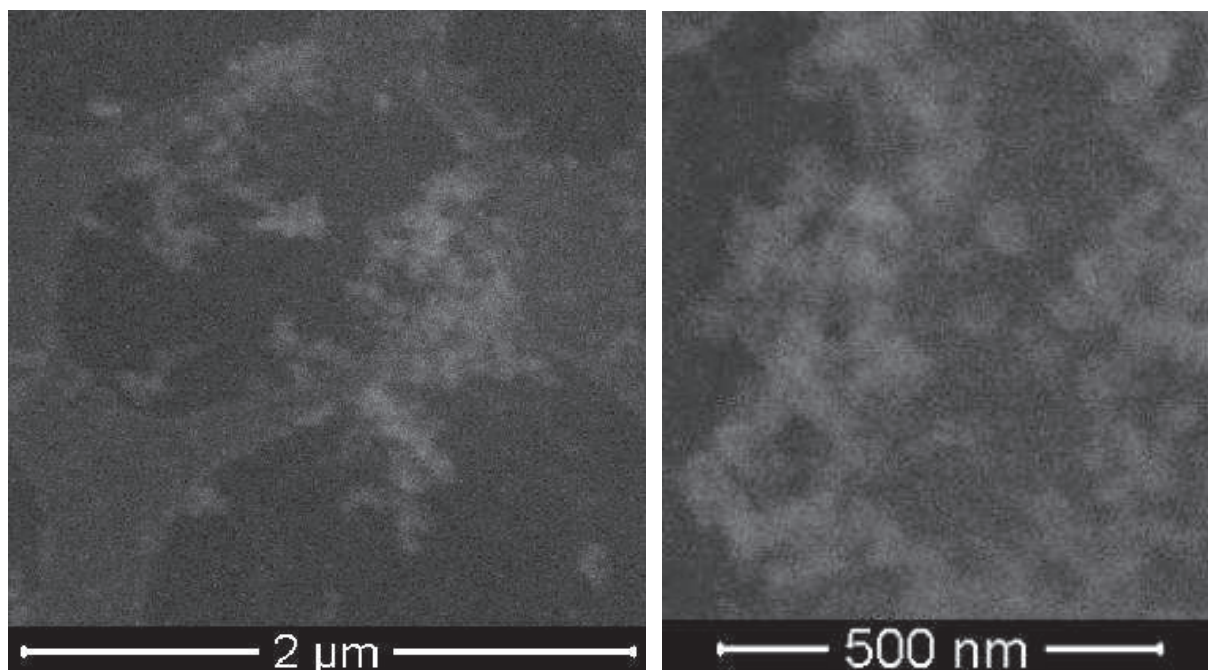


Figure 82 : Imagerie wet-STEM de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP

Les images obtenues par la technique d'imagerie wet-STEM permettent de distinguer des objets de forme sphériques qui semblent s'attirer et former des agrégats au sein de la solution micellaire. La taille des objets sphériques semblent être comprise entre 30 et 50 nm tandis que la taille approximative des agrégats est de 500 nm. Les images obtenues par wet-STEM permettent de valider le modèle d'ajustement en SANS utilisant un facteur de structure de type attractif.

### III.3.2. Effet de la concentration des complexes sur l'interaction complexes - micelles

Il a été observé dans le paragraphe précédent une solution contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , l'HDEHP à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$  en présence de Nd à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Les images par wet-STEM montrent des agrégats constitués d'objets sphériques tandis qu'en diffusion des neutrons, le modèle du facteur de structure est celui des sphères dures avec interactions attractives. Il serait intéressant de concentrer les complexes dans la solution en gardant constante la concentration en tensioactifs, afin d'observer l'influence de la saturation du système en complexes Nd-HDEHP sur la structure des agrégats formés.

Par expérience, il a été observé que pour une concentration en Nd et en HDEHP de  $1,2 \text{ mmol.L}^{-1}$  et  $3,6 \text{ mmol.L}^{-1}$  respectivement, les complexes se forment en solution mais une certaine quantité non stabilisée par le tensioactif P123 précipite. A ce stade, la limite de « stabilisation » du complexe Nd-HDEHP est dépassée. Cette solution a donc été préparée et analysée par diffusion des neutrons aux petits angles, la courbe de diffusion  $I(q)$  de cette solution comparée aux courbes de diffusion de la solution contenant le P123 seul et de la solution contenant le système de référence est représentée dans la Figure 83 suivante :



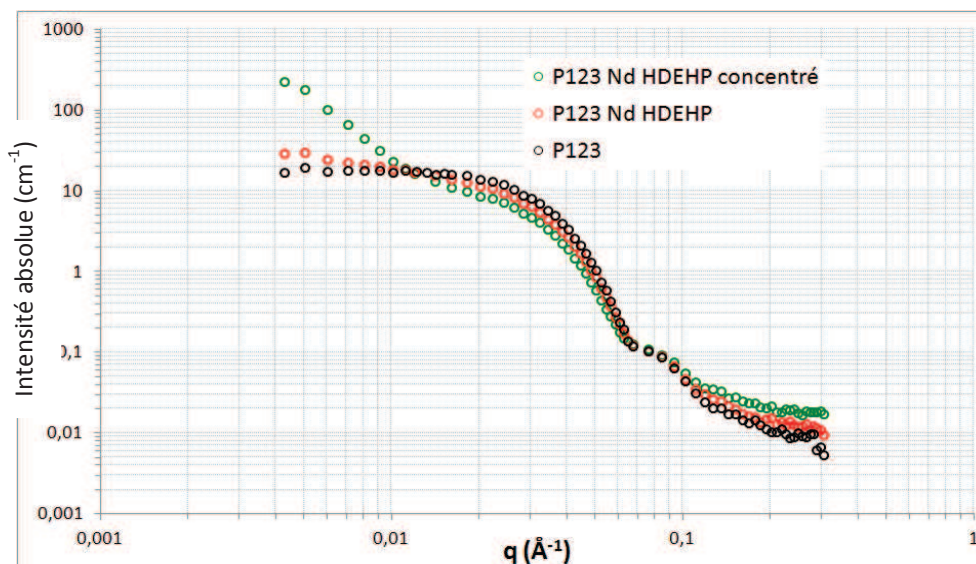


Figure 83 : Courbes de diffusion  $I(q)$  de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP concentrés comparée à celle de la solution contenant le P123 seul et la solution contenant le système de référence

La Figure 83 montre clairement l'influence d'une grande quantité de complexes Nd-HDEHP dans une solution contenant du P123. La pente de la courbe de diffusion de la solution contenant les complexes concentrés dans la région de Guinier est relativement importante et cela peut caractériser une certaine organisation spatiale des objets en solution. Le calcul de la valeur de  $R_{\text{guinier}}$  selon l'approximation de Guinier donne 6,1 nm pour les micelles de P123.

D'après l'allure de la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes concentrés, il convient d'adapter le modèle d'ajustement afin d'obtenir des informations sur l'organisation spatiale qui semble s'opérer dans la solution contenant une forte concentration de complexes. Il apparaît que le modèle le plus adapté est celui des sphères dures agrégées. L'ajustement de la courbe de diffusion relative à une solution contenant le P123 et les complexes s'est alors effectué selon ce modèle-ci.

La courbe d'ajustement résultante de l'application du modèle précédent sur la courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes concentrés, est représentée sur la Figure 84 suivante :

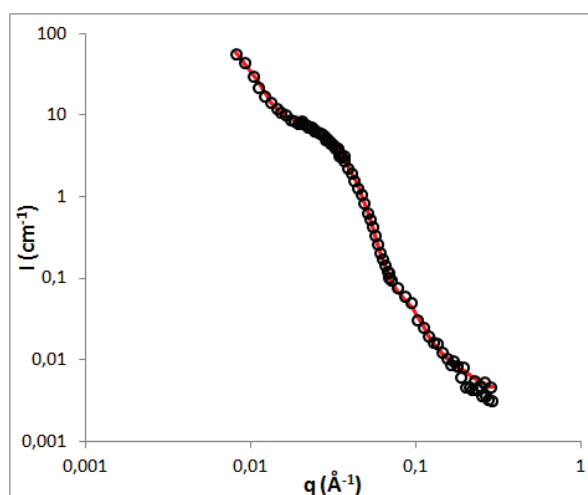


Figure 84: Courbe de diffusion de la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP concentrés (o) ajustée par le modèle (—)

Les paramètres donnés par le modèle d'ajustement sont répertoriés dans le Tableau 37 suivant :

Paramètre	$\epsilon$	$R_{\text{cœur}}$	$R_{\text{SD}}$	$R_g$	$s$	$D$ $r$ $r_0$
Valeur pour la solution de P123	1,16	51 Å	83 Å	12,7 Å		
Valeur pour la solution de P123 + Nd + HDEHP	1,28	50 Å	111 Å	11,5 Å	0,1	
Valeur pour la solution de P123 + Nd + HDEHP concentré	1,52	49 Å		5,2 Å		3,3 260 Å 140 Å

**Tableau 37 : Paramètres d'ajustement pour la solution contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP comparée à la solution contenant le P123 seul et une solution contenant le système de référence**

Le modèle utilise un facteur de structure de type « agrégation fractale ». Cela signifie que des paramètres supplémentaires sont nécessaires pour décrire les objets en solution. Pour rappel, l'indice  $D$  désigne la dimension fractale de l'agrégat, le rayon  $r$  désigne la taille de l'agrégat composé de plusieurs mêmes objets de rayon  $r_0$ . Ce dernier paramètre peut être assimilé au rayon de sphères dures au sein de l'agrégat fractal.

### III.3.3. Discussions sur l'interaction complexes - micelles

Il a été étudié dans cette partie l'interaction entre les complexes Nd-HDEHP et les micelles de P123. La première solution analysée est composée de tensioactif P123 et de complexes dans les concentrations du système de référence. L'analyse par SANS a permis d'ajuster la courbe de diffusion relative à la solution contenant le P123 et les complexes selon les modèles d'ajustement à cœur ellipsoïdal et de sphères dures avec attraction. Les paramètres donnés par les ajustements pour la solution contenant le P123 et les complexes sont comparés à ceux donnés pour une solution contenant uniquement le P123 dans le Tableau 37.

Il apparaît ainsi que la présence de complexes au sein de la solution micellaire induit une augmentation du rayon de sphères dures ( $R_{\text{SD}} = 11,1 \text{ nm}$ ) comparé au rayon de sphères dures de la solution contenant le P123 seul ( $R_{\text{SD}} = 8,3 \text{ nm}$ ). L'excentricité de l'ellipse augmente également en présence de complexes, ce qui signifie que les complexes interagissent avec les micelles de P123. En revanche, le rayon de cœur de la solution contenant les complexes reste stable à 5 nm selon les modèles d'ajustement. Cela suppose que les complexes interagissent avec le voisinage des micelles étant donné que seul le rayon de sphères dures (qui inclut la couronne) est modifié. Par ailleurs, le modèle d'ajustement de sphères dures avec attraction permet d'obtenir le paramètre  $s$  (« stickiness ») synonyme d'attraction des objets entre eux dans la solution, sa valeur est non nulle pour la solution contenant les complexes attestant alors qu'il y a des interactions attractives entre les micelles du fait de la présence des complexes. La propension des micelles à s'attirer est confirmée



par l'imagerie wet-STEM où cette solution présente des objets de formes sphériques dont la taille est voisine d'une dizaine de nanomètres. Les clichés wet-STEM montrent également que ces petits objets ont tendance s'agréger pour former des ensembles bien plus gros dont la taille est voisine de plusieurs centaines de nanomètres. Cela corrobore les analyses par DLS de ces mêmes solutions où de gros objets volumineux diffusants sont observés pour des tailles avoisinant les 400 nm. Cette gamme de taille n'étant pas observable en diffusion de neutrons, on peut donc supposer que des micelles libres en interactions attractives coexistent avec de plus gros agrégats observables par DLS.

Il semble donc que la technique d'imagerie a permis de mettre en évidence les observations dégagées par la diffusion de neutrons, à savoir que les objets micellaires sont en interaction attractive dans le cas où la solution contient des complexes.

Dans le but de valider l'hypothèse d'une interaction des complexes en surface des micelles (au voisinage de la couronne), une solution contenant le P123 et des complexes concentrés (à la limite de leur stabilisation par le P123) est analysée par SANS. Il est apparu que les modèles permettant d'ajuster la courbe de diffusion  $I(q)$  de la solution contenant le P123 et les complexes concentrés est un modèle représentant un facteur de forme de type cœur/couronne avec un cœur de micelle ellipsoïdal et une couronne contenant des chaînes polymères solvatées. Le facteur de structure permettant d'ajuster parfaitement les séries de données décrit des sphères dures agrégées selon un arrangement fractal. En effet, la courbe de diffusion de la solution contenant les complexes concentrés présente une forte pente aux faibles valeurs de  $q$ . Cela signifie que la solution contient des objets qui s'organisent spatialement. Les paramètres calculés par ces modèles pour la solution contenant les complexes concentrés ont permis d'accéder à la dimension fractale, au rayon de l'agrégat de micelles et au rayon d'un des objets (micelles) constitutifs de l'agrégat assimilable au rayon de sphères dures obtenu dans les autres modèles ( $R_{SD}$ ). Selon ce modèle, il apparaît donc qu'aux concentrations élevées en complexes, les micelles de tensioactifs s'agrègent pour former de plus gros objets. Les tailles accessibles en diffusion de neutrons sont limitées. C'est la raison pour laquelle les tailles d'agrégats données par le modèle d'ajustement sont relativement petites. Selon ce modèle, les agrégats sont formés par 6 à 7 micelles en moyenne. Mais ce résultat est lié à la technique utilisée qui sonde des tailles de 2 à 100 nm. Par conséquent, des agrégats encore plus gros peuvent parfaitement coexister avec ceux décrits par la diffusion de neutrons, mais cette technique ne permet de les observer.

Pour résumer, il semble que la présence de complexes Nd-HDEHP induise une agrégation des micelles de P123. A faible concentration en complexes, on observe des micelles en interaction attractive et lorsque la concentration en complexes augmente, les micelles s'attirent entre elles et s'agrègent. Il est donc probable que les complexes soient localisés à proximité de la surface des micelles.

Par ailleurs, cette observation est confirmée par l'analyse de l'évolution des tailles de plusieurs paramètres. Par exemple, le rayon de cœur des micelles ne varie pas lorsque la concentration en complexe augmente. Cette taille de cœur n'augmente pas et les courbes de diffusion de neutrons sont très similaires dans les régimes de Porod et de  $q$  intermédiaires. Ceci indique que les micelles ne sont pas gonflées par les complexes, et que par conséquent, ces derniers ne migreraient pas vers le cœur hydrophobe de la micelle. Ensuite le rayon total des micelles ( $R_{SD}$ ) augmente continuellement avec la concentration en complexe (de 8,3 à 14 nm). Or, si le rayon de cœur ne varie pas mais que le

rayon total augmente, c'est bien le signe que le complexe modifie la couronne micellaire. Enfin, l'analyse du rayon de giration du POE dans la couronne micellaire montre qu'il chute lorsque la concentration en complexes augmente (1,1 nm à 0,5 nm). Cette variation vient des changements observés dans le régime de Porod des courbes de diffusion de neutrons, particulièrement pour le système le plus concentré en complexes. La signification de la chute de cette valeur est difficile à interpréter. En effet, le modèle géométrique est simple et il ne tient pas compte de la présence du complexe dans l'agrégat de micelle. Par conséquent, la chute de la valeur de  $R_g$  permet au modèle d'ajuster parfaitement la série de données mais l'évolution du régime de Porod pourrait très bien être directement due à la présence de complexes en périphérie des micelles.

Dans le chapitre III, différents tensioactifs ont été étudiés afin de stabiliser les complexes Nd-HDEHP en solution. Il a été montré que dans le cas des tensioactifs Triton X-100 et  $C_{12}E_{10}$ , la concentration en tensioactif est multipliée par 10 ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ) par rapport à la concentration des tensioactifs P123 pour pouvoir stabiliser la totalité des complexes Nd-HDEHP. Les tentatives d'explication ont porté sur l'influence de la nature du cœur des micelles (celui des tensioactifs Triton X-100 et  $C_{12}E_{10}$  est apolaire tandis que celui du P123 est faiblement polaire) ou sur le rapport volumique entre le volume d'un complexe et le volume d'une micelle (défavorable pour les tensioactifs Triton et  $C_{12}E_{10}$ ). Le chapitre IV permet d'apporter des éléments de réponses qui permettent de privilégier la deuxième hypothèse. En effet, étant donné que les complexes semblent interagir à la surface ou au voisinage des micelles, l'hypothèse géométrique semble valable pour expliquer la non stabilisation des complexes avec les tensioactifs Triton X-100 et  $C_{12}E_{10}$  à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ .

Si le volume d'un complexe est fixé à  $9,2 \text{ nm}^3$  et que le volume d'une micelle  $V_{mic}$  est calculé selon le rayon de giration calculé et déduit du diamètre hydrodynamique (cf. chapitre III), il est possible de calculer le rapport volumique  $R_{comp/mic}$  entre le volume d'un complexe et le volume d'une micelle. Les valeurs  $R_{comp/mic}$  pour chaque tensioactif est représenté sur le Tableau 38 suivant :

Tensioactif à $10 \text{ g.L}^{-1}$	P123	$C_{12}E_{10}$	Triton
$V_{mic} (\text{nm}^3)$	1948	103	324
$R_{comp/mic}$	0,49	9,3	3,0

**Tableau 38 : Calculs de  $V_{mic} (\text{nm}^3)$  et du  $R_{comp/mic}$  pour les tensioactifs P123,  $C_{12}E_{10}$  et Triton X-100 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$**

Le calcul de  $R_{comp/mic}$  permet de mettre en évidence l'importance relative du volume d'un complexe comparé au volume d'une micelle. Le complexe est très petit comparé à la micelle de P123 mais le rapport des volumes est de 5 à 20 fois plus élevé pour respectivement une micelle de Triton X-100 et une micelle de  $C_{12}E_{10}$ . Par exemple, dans le cas du  $C_{12}E_{10}$ , le volume d'un complexe atteint 9,3 % du volume d'une micelle. La Figure 85 suivante représente à l'échelle les différents volumes :



**Figure 85 : Représentation du volume d'un complexe (●) par rapport à celui d'une micelle des tensioactifs C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, Triton X-100 et P123**

Donc, selon cette hypothèse, le volume du complexe serait trop important pour être stabilisé par les tensioactifs formant de petites micelles. Cela expliquerait la nécessité d'une concentration accrue pour les tensioactifs Triton X-100 et C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> pour stabiliser une quantité identique de complexes.

#### IV. Conclusion

La mise en évidence de la complexation des lanthanides par des ligands organophosphorés ainsi que les mécanismes de stabilisation des complexes lanthanidiques en solution micellaire ont été abordés dans ce chapitre.

La première partie a été l'étude par spectroscopie RMN du <sup>31</sup>P de la complexation du La par les différents ligands organophosphorés tels que l'HDEHP (8x2 carbones), l'OPA (8 carbones), l'HPA (6 carbones), le BPA (4 carbones) et l'EPA (2 carbones). Le chapitre III a fait l'objet d'une étude par précipitation des complexes en l'absence de tensioactifs, en supposant qu'il y a effectivement une complexation. La RMN du <sup>31</sup>P a permis de mettre en évidence la formation de complexes soit par une disparition de pic sur le spectre RMN (cas de l'HDEHP), soit par un déplacement de pic lié à la présence du lanthanide (cas de l'OPA, l'HPA, le BPA et l'EPA). Par ailleurs, l'étude a montré que dans le cas des solutions contenant les ligands les plus hydrophobes (HDEHP, OPA et HPA), la présence d'un lanthanide engendre une mobilité (diffusion) réduite du phosphore moléculaire dans la solution micellaire. L'hypothèse est que les complexes qui se forment entre le lanthanide et les ligands les plus hydrophobes ne sont pas totalement solubles en milieu aqueux. Ils semblent qu'ils forment une autre phase en interaction avec les tensioactifs de P123 afin d'être stabilisés en solution. En revanche, il apparaît que dans le cas des solutions contenant les ligands les moins hydrophobes (BPA et EPA), les complexes semblent présenter une meilleure solubilité dans le milieu aqueux. Ces observations confirment ainsi les résultats du chapitre III qui montre que les complexes formés par les deux ligands les plus hydrophiles sont partiellement (BPA), voire totalement (EPA), solubles dans l'eau en l'absence de tensioactifs.

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur l'étude des interactions entre les divers constituants du système de référence par deux techniques d'analyses : la diffusion des neutrons aux petits angles pour une observation indirecte et nanométrique du système, et l'imagerie wet-STEM pour une observation directe en microscopie de notre système à l'état liquide. Il a été montré que des interactions existent entre le ligand HDEHP et le P123 ainsi qu'entre les complexes et la solution micellaire. Les solutions contenant le P123, le ligand HDEHP en présence ou non de néodyme ont été

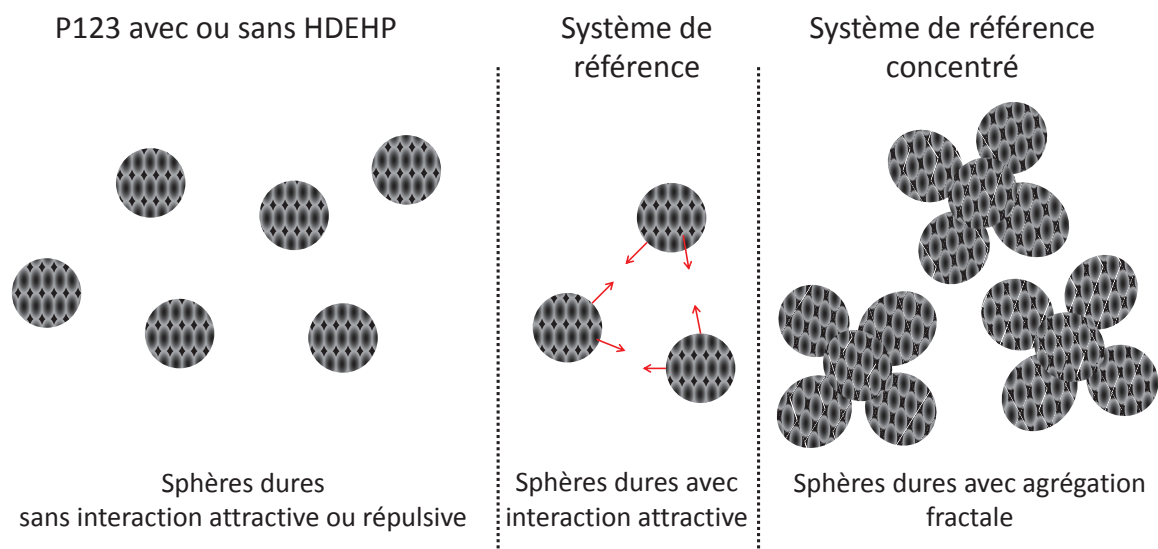
analysées par SANS. Les courbes de diffusion relatives à ces solutions ont ainsi pu être ajustées par différents modèles.

Les solutions contenant le P123 en présence ou non de ligand HDEHP ont été ajustées par le modèle décrivant un facteur de forme d'objets à cœur ellipsoïdal et une couronne de chaînes polymères solvatées et un facteur de structure de type sphères dures sans interaction attractive ou répulsive. Il a été montré que l'HDEHP n'a pas de réelle influence sur la taille et la structure des micelles de P123.

Par la suite, la solution contenant le P123 et le complexe Nd-HDEHP a été décrite selon ce même modèle mais en considérant un facteur de structure décrivant des sphères dures avec attraction. Ces modèles ont par la suite été vérifiés par l'imagerie wet-STEM où des objets sphériques formant un agrégat en solution ont pu être distingués. L'hypothèse du comportement des complexes en solution micellaire repose sur des interactions en surface ou périphérie des micelles de tensioactifs. Ces interactions induisent une agrégation des micelles entre elles par l'action des complexes.

Afin de vérifier cette hypothèse, une solution contenant le P123 et des complexes à la limite de solubilité/stabilisation a été étudiée par SANS. Il a été déduit que le modèle à cœur ellipsoïdal présentant un facteur de structure de type sphères dures avec agrégation fractale permet d'ajuster la courbe de diffusion relative à cette solution contenant les complexes concentrés. Il apparaît donc que l'augmentation de la concentration en complexes favorise l'agrégation (fractale) des micelles au sein de la solution.

La Figure 86 suivante résume les différents modèles d'ajustement utilisés pour décrire les interactions entre les divers constituants du système de référence :



**Figure 86 : Modélisation des interactions entre les tensioactifs P123, le ligand HDEHP et le néodyme**

Il reste maintenant à étudier l'influence des interactions entre les divers constituants du système de référence lors de la précipitation par voie sol-gel des différentes solutions. Le chapitre suivant s'attèlera à mettre en évidence le rôle de chaque composé dans la structuration des poudres résultantes de la précipitation de la phase de silice par voie sol-gel des solutions micellaires.



# Chapitre V

Etude des poudres issues des  
solutions tensioactives  
contaminées après la  
précipitation par transition  
sol-gel



# Chapitre V : Etude des poudres issues des solutions tensioactives contaminées après la précipitation par transition sol-gel

## I. Introduction

Dans les chapitres précédents, l'étude a porté sur la faisabilité du procédé de séparation avec les divers constituants de l'effluent tels que les tensioactifs, les lanthanides ou encore les ligands. Les conclusions sont que la complexation des lanthanides par des ligands organophosphorés permet la séparation des lanthanides de la solution micellaire initiale après une transition sol-gel.

Par la suite, l'étude a porté sur la compréhension des différents mécanismes liés à la complexation des lanthanides et au positionnement des complexes au sein des micelles en solution. Les hypothèses alors émises sont que la complexation des lanthanides par les ligands organophosphorés est avérée et qu'une fois formés, ces complexes interagissent avec le voisinage des micelles induisant une attraction entre elles.

L'étude structurale des poudres issues de ce traitement d'une solution contenant un tensioactif, un complexe et un cation est l'objet de ce chapitre V. Les conclusions apportées par ces observations permettront d'appuyer ou non certaines hypothèses faites précédemment. En effet, ces poudres de silice peuvent être vues en première approximation comme une empreinte de la solution avant la transition sol-gel si on exclue un effet structurant du TEOS. En revanche, si les observations diffèrent des conclusions précédentes, cela signifie que la silice interagit avec la structure micellaire lors de la transition sol-gel.

L'étude de la structuration éventuelle du solide obtenu en fin de procédé de décontamination d'une solution contenant un tensioactif, et un complexe ligand-cation par solubilisation micellaire suivi d'une précipitation assistée par voie sol-gel a été d'abord réalisée à partir du système de référence. Dans un second temps, l'effet de quelques paramètres opératoires tels que la nature du ligand et la nature du cation sera étudié. L'objectif de cette étude, outre une meilleure connaissance du solide ainsi synthétisé, est de relier les propriétés structurales de la silice contenant la pollution au système micellaire initial dans lequel s'est faite la précipitation par voie sol-gel.

## II. Techniques expérimentales utilisées

Le détail des techniques expérimentales utilisées pour l'étude de ces poudres ainsi que la théorie associée sont explicités en détail dans le chapitre expérimental. Dans cette partie, il s'agit de rappeler les paramètres importants pour décrire un solide à porosité organisée.

### II.1. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique utilisée pour l'étude des structures périodiquement ordonnées à des échelles de l'ordre du nm. Elle va donc nous permettre de déterminer la structure des pores du matériau. Rappelons les paramètres importants de la diffusion des rayons X aux petits angles dans le cas d'une structure hexagonale 2D qui nous intéresse ici :



- 1) La distance inter-réticulaire  $d_{hk}$  entre deux plans de pores est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Équation II-1}$$

$$d_{hk} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3 \times a^2} \times (h^2 + k^2 + hk)}}$$

- 2) Les distances sondées par SAXS sont reliées au vecteur d'onde par l'équation suivante :

$$\text{Équation II-2}$$

$$q = \frac{2\pi}{d_{hk}}$$

Pour un système hexagonal 2D, les positions relatives des pics de Bragg sont 1,  $\sqrt{3}$ , 2 et  $\sqrt{7}$  pour les plans cristallins respectifs (10), (11), (20) et (21).

- 3) Enfin le paramètre de maille peut être déterminé à partir du premier pic de diffraction de Bragg par l'équation suivante :

$$\text{Équation II-3}$$

$$a = \frac{4\pi}{q\sqrt{3}}$$

Cette valeur de  $a$  (en nm) représente la distance entre les centres des mésopores de la poudre de silice dans le cas où la structure poreuse est hexagonale 2D.

## II.2. Adsorption-désorption d'azote

L'adsorption de gaz est une technique très utilisée pour la caractérisation de poudres poreuses. Elle permet de déterminer l'aire d'une surface de solide et la distribution du volume des pores en fonction de leur taille au sein d'un solide.

Le principe de l'adsorption repose sur les interactions physiques ou chimiques lors du contact d'un gaz ou d'un liquide avec un solide poreux. Les molécules de gaz ou de liquides vont ainsi s'adsorber à la surface du solide par un phénomène de physisorption ou de chimisorption. Sur un solide de type oxyde, en général l'azote utilisé n'interagit pas avec la surface, et le phénomène observé est donc un phénomène de physisorption.

Les pores sont catégorisés en trois familles d'après les recommandations IUPAC (1991) et sont définis comme suit :

- Les micropores ont une taille moyenne inférieure à 2 nm
- Les mésopores ont une taille moyenne comprise entre 2 et 50 nm
- Les macropores ont une taille moyenne supérieure à 50 nm

Le solide est par la suite appelé l'adsorbant et les molécules de gaz représentent l'adsorbable. En pratique, la caractérisation de la surface d'un adsorbant s'effectue principalement par l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction. La quantité de gaz adsorbée à la surface d'un adsorbant dépend de l'étendue de l'interface, de la pression du gaz et de la température. Les molécules de gaz s'adsorbent à mesure que la pression augmente selon un équilibre établi entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. La quantité de gaz adsorbée  $Q_{ads}$  est alors fonction de la

pression relative  $P/P_0$  qui représente le rapport de la pression de gaz sur la pression de vapeur saturante de gaz à l'équilibre. A une température donnée (généralement diazote liquide à 77°K), l'ensemble de ces états d'équilibre et donc l'ensemble des quantités de gaz adsorbées correspondant à des pressions comprises entre 0 et  $P_0$  est appelé l'isotherme d'adsorption.

Les analyses d'adsorption-désorption d'azote sont très utiles pour caractériser la structure poreuse d'une poudre. Le principe et la théorie de cette technique sont décrits dans le chapitre relatif aux techniques expérimentales. L'analyse d'une poudre se fait après un dégazage poussé afin d'éliminer l'ensemble des espèces physisorbées à la surface de celle-ci, notamment l'eau de surface. Les paramètres principaux qui peuvent être obtenus par cette technique d'analyse sont les suivants :

- 1) Le volume poreux total  $V_T$  qui ne suppose aucun modèle mathématique. Il se calcule à partir de la valeur de  $Q_{ads}$  mesuré par l'appareillage lorsque la pression relative est proche de 1. L'hypothèse est que les pores sont remplis avec de l'azote sous forme liquide.  $V_T$  est alors calculé grâce à l'Équation II-4 suivante :

#### Équation II-4

$$V_T = Q_{ads} \frac{P_{CNTP} M_{N_2}}{RT_{CNTP} \rho_{N_2}}$$

Les termes  $P_{CNTP}$  et  $T_{CNTP}$  correspondent à la pression et à la température dans les conditions normales (101325 Pa et 273,15 °K),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°K}^{-1}$ ),  $M_{N_2}$  et  $\rho_{N_2}$  représentent la masse molaire et la masse volumique de l'azote liquide ( $28 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $0,809 \text{ g.cm}^{-3}$ ) d'où :

$$V_T = 0,001544 Q_{ads}$$

- 2) La surface spécifique est généralement obtenue par le modèle de **Brunauer, Emmett et Teller** (B.E.T.) qui généralise le modèle de Langmuir pour l'adsorption de plusieurs couches de gaz sur un solide poreux selon l'adsorption de type physique. Ce modèle (voir chapitre expérimental) en supposant que le solide se recouvre d'abord par une monocouche de molécules d'azote permet alors de calculer la surface totale du solide. Cette surface représente à la fois la surface microporeuse et la surface mésoporeuse.
- 3) La surface microporeuse peut être estimée à l'aide de la méthode de « t-plot ». En effet, dans le cas où l'adsorbant contient des micropores, il convient de calculer l'aire de la surface externe  $A_{surf,t}$  sur laquelle est formée une couche multimoléculaire dont l'épaisseur augmente régulièrement avec la pression relative d'équilibre. Cette surface externe représente la surface relative aux mésopores et aux macropores. La différence entre  $A_{surf,BET}$  et  $A_{surf,t}$  est alors révélatrice de l'existence d'une microporosité. Il est alors possible de connaître à partir du modèle BET et du modèle t-plot, la surface externe (mésoporeuse et macroporeuse) et la surface microporeuse. De plus, l'intersection avec l'axe des ordonnées de la courbe  $Q_{ads}$  en fonction de  $t$  renseigne sur le volume des micropores  $V_{micro}$ . Le rapport  $\frac{V_{micro}}{V_T}$  représente alors le pourcentage volumique de la microporosité par rapport à la porosité totale (micropores, mésopores et macropores).
- 4) La taille des mésopores est déterminée le plus souvent par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH). Elle est calculée en traçant la distribution de taille de pores qui correspond au volume des pores en fonction de la taille moyenne des pores ( $d_{BJH}$  en nm). Le

maximum de la courbe obtenue donne la taille moyenne des pores de l'adsorbant. Ainsi, dans le cas d'une structuration hexagonale 2D de la porosité, à partir des analyses SAXS qui permet la détermination du paramètre de maille et de la distance entre les pores, et des analyses d'adsorption-désorption d'azote, qui permet le calcul de la taille moyenne des mésopores par BJH, il est possible de déterminer l'épaisseur  $e_{mur}$  moyenne (en nm) du mur de silice séparant deux mésopores selon l'équation suivante :

$$e_{mur} = a - d_{BJH}$$

L'étude du système de référence se fait pas à pas en découplant les interactions entre les différentes espèces présentes dans le système, comme l'étude de la solution avant la précipitation de la silice par voie sol-gel. Pour cela, quatre différentes poudres de silice sont étudiées. Ces solides sont issus des quatre solutions suivantes, toutes les quatre contenant de l'acide nitrique à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> :

- Une solution contenant uniquement le P123 à 10g.L<sup>-1</sup>.
- Une solution contenant le P123 à 10g.L<sup>-1</sup> et HDEHP à 0,42 mmol.L<sup>-1</sup>.
- Une solution contenant le P123 à 10g.L<sup>-1</sup> et Nd à 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>.
- Une solution contenant le P123 à 10g.L<sup>-1</sup> et HDEHP à 0,42 mmol.L<sup>-1</sup>, et Nd à 0,14 mmol.L<sup>-1</sup>.

Toutes les poudres obtenues après ajout de TEOS à 35g.L<sup>-1</sup>, suivi de trois jours de vieillissement sont alors calcinées à 650°C pendant 6 heures avant d'être caractérisées. Ces poudres sont nommées respectivement selon les solutions décrites ci-dessus : P123@silice; P123-HDEHP@silice; P123-Nd@silice et P123-HDEHP-Nd@silice.

Pour les analyses en SAXS, les poudres sont placées dans des capillaires de 2 mm de diamètre. Pour les analyses d'adsorption-désorption d'azote, les poudres sont placées dans des tubes puis elles sont dégazées pendant 4 heures à 350°C avant l'analyse.

### III. Etude du système de référence P123-Nd-HDEHP

#### III.1. Structuration du solide issu de la solution de P123

##### III.1.1. Résultats

Le premier effet étudié concerne les conditions expérimentales de la précipitation de la phase de silice par voie sol-gel. En effet, le procédé de décontamination proposé par cette thèse utilise le tensioactif P123 pour former la phase micellaire permettant une solubilisation possible des complexes ligand-cation en solution. La présence de tensioactif P123 pourrait permettre une structuration de la phase de silice après la transition sol-gel puisque ce tensioactif est très utilisé pour la synthèse de silice mésoporeuse, mais dans des conditions opératoires très différentes de celles utilisées ici. En effet, la synthèse classique d'une silice mésoporeuse SBA-15 (chapitre bibliographique) s'opère dans les conditions expérimentales suivantes (**Zhao et al.**):

- La concentration en tensioactif P123 est de 27 g.L<sup>-1</sup>
- La concentration en précurseur de silice TEOS est de 57 g.L<sup>-1</sup>
- L'acide utilisé est l'acide chlorhydrique HCl à une concentration de 1,6 mol.L<sup>-1</sup> (pH < 1)

Ces conditions opératoires sont très différentes de celles utilisées dans notre étude. De plus, la synthèse de la SBA-15 est effectuée à des températures situées entre 35°C et 80°C pendant un temps compris entre 11 et 72 heures. Cette température de condensation de la phase de silice est donc plus élevée que pour le procédé utilisé dans notre étude.

De nombreuses différences existent entre le protocole de Zhao et le protocole de cette thèse. Tout d'abord, le protocole de Zhao utilise une acidité très élevée et il explique qu'avec un pH entre 2 et 6, la précipitation ou la formation du gel de silice n'a pas lieu. Par ailleurs, il affirme qu'une température ambiante favorise la formation de matériaux très faiblement organisés voire amorphes. Il semble alors a priori que la poudre P123@silice obtenue selon notre protocole ne présenterait pas de porosité organisée, compte tenu des conditions opératoires utilisées. Nous allons caractériser cette poudre par les techniques expérimentales présentées précédemment afin de confirmer ou non cette hypothèse.

La poudre P123@silice avant et après calcination est ainsi analysée par SAXS. Les courbes de diffusion de l'intensité des rayons X diffusés  $I(q)$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  obtenues sont représentées sur la Figure 87 suivante :

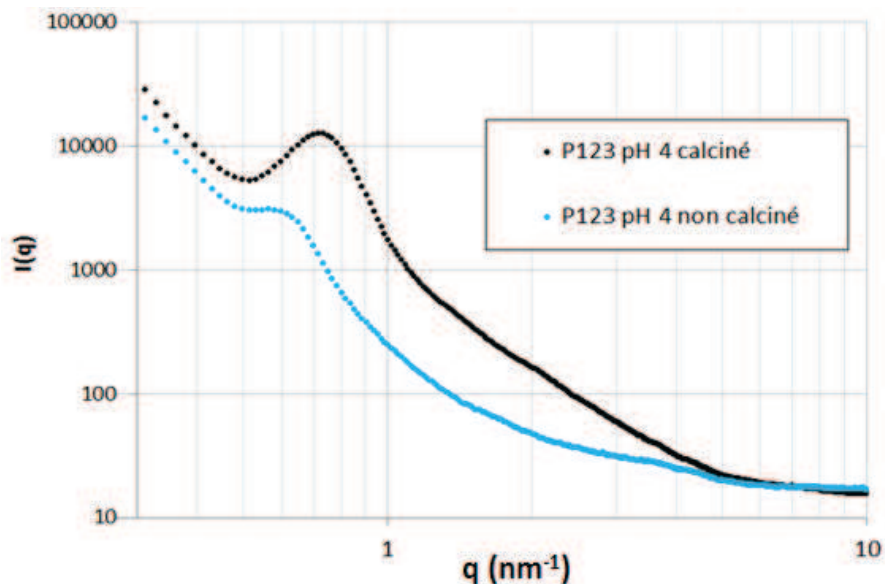


Figure 87 : Courbes SAXS de la poudre P123@silice avant et après calcination

Les courbes SAXS montrent la présence d'un unique pic de Bragg à une valeur de  $q$  de  $0,6 \text{ nm}^{-1}$  pour la poudre P123@silice non calcinée et de  $0,72 \text{ nm}^{-1}$  pour la poudre P123@silice calcinée. La présence de ce pic montre qu'il existe une structure poreuse au sein des échantillons, contrairement à ce qui pouvait être conclu à partir de la littérature sur la synthèse des silices poreuses en milieu acide et en présence de P123 comme la SBA-15. En revanche, comme il n'y a qu'un unique pic de diffraction, l'organisation de cette porosité est aléatoire, et non organisée. Néanmoins, on peut calculer la distance inter-réticulaire entre les centres de pores. Cette distance est alors calculée par l'Équation II-2 et donne un  $d_{10}$  de 10,5 nm pour la poudre non calcinée et 8,7 nm pour la poudre calcinée. Par la suite, l'ensemble des poudres précipitées sont calcinées pour faciliter les mesures d'adsorption de gaz.

La poudre P123@silice calcinée est ensuite caractérisée à l'aide de la technique d'adsorption-désorption d'azote comme présenté sur la Figure 88 suivante :

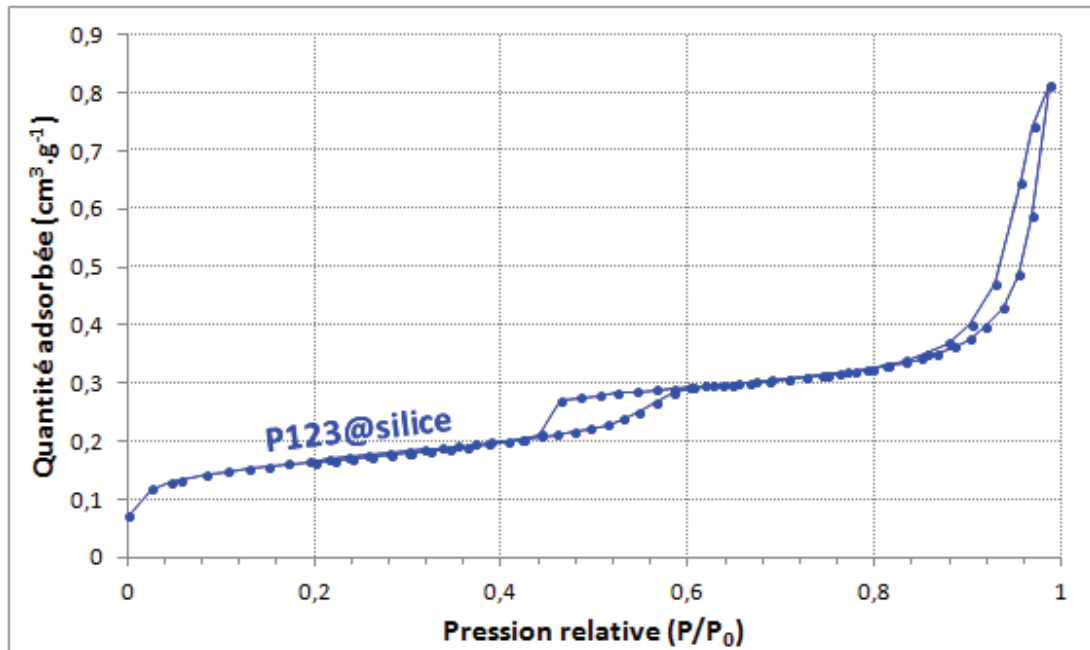


Figure 88 : Isothermes d'adsorption et de désorption pour la poudre P123@silice calcinée

L'isotherme d'adsorption/désorption de la poudre P123@silice présente distinctement deux hystérisis, une première à une pression partielle  $P/P_0$  de l'ordre de 0,42 à l'adsorption, et la seconde à une pression partielle plus élevée de l'ordre de 0,9. Ce type de courbe est peu courant et peut être assimilée à une isotherme de type IV caractérisant un matériau mésoporeux et une isotherme de type II caractérisant un matériau macroporeux. Il semblerait donc qu'il y ait deux types de pores au sein de l'échantillon : des mésopores provenant de l'élimination du P123 au cours de la calcination et également une macroporosité qui pourrait venir de la présence de pores entre grains de silice mésoporeux obtenus lors de la précipitation mais également d'une possible agrégation des micelles lors de la structuration du solide par la silice.

Le volume poreux  $V_T$  total de l'échantillon est obtenu à une pression relative proche de 1 et est égal à  $0,81 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il correspond à la fois aux mésopores, micropores et macropores.

La surface spécifique totale a été calculée à l'aide du modèle BET et est égale à  $A_{\text{surf,BET}} = 360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette surface spécifique totale correspond à la fois à la surface externe (mésoporeuse et macroporeuse) et à la surface microporeuse. Il est possible d'estimer la surface externe par la méthode t-plot. Par différence avec la surface spécifique totale BET, on obtient la surface microporeuse. La surface externe calculée par la méthode t-plot  $A_{\text{surf,t}}$  est estimée à  $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et donc la surface microporeuse  $A_{\text{surf,micro}}$  est estimée à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . De plus le volume microporeux est déterminé et vaut  $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et le volume des mésopores et macropores vaut donc  $0,76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le pourcentage du volume microporeux par rapport au volume total est de 6%.

La taille moyenne des pores est ensuite estimée selon la méthode BJH. La courbe de distribution du volume des pores en fonction de la taille des pores est représentée sur la Figure 89 suivante :

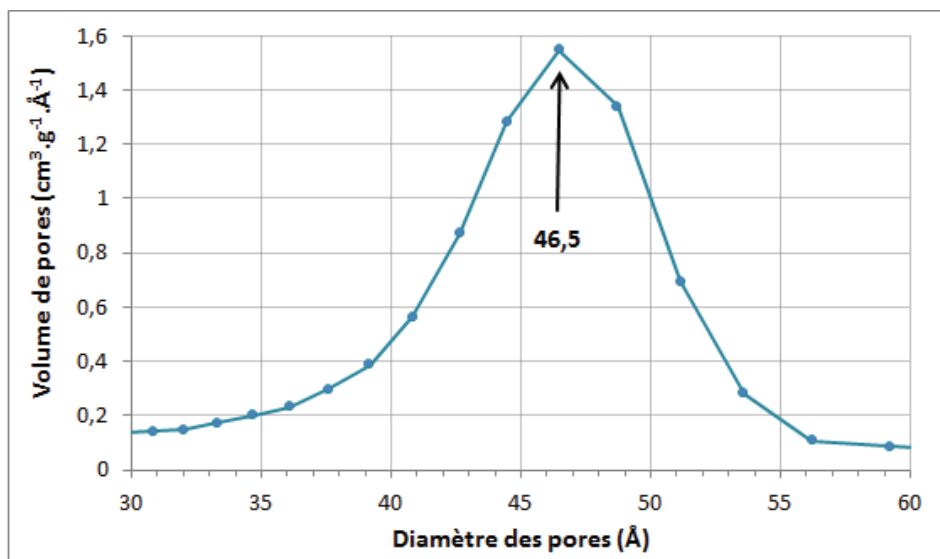


Figure 89 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123@silice calcinée selon la méthode BJH

La courbe de distribution est calculée à partir de l'adsorption du P123@silice et donne un maximum pour une valeur de taille de pores  $d_{BJH}$  de 4,7 nm.

### III.1.2. Discussion

Le récapitulatif des différents résultats des analyses SAXS et BET est présenté dans le Tableau 39 suivant :

Poudre	$d_{10}$ (nm)	a (nm)	$d_{BJH}$ (nm)	$e_{mur}$ (nm)	$V_T$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	% $V_{micro}$	$A_{surf,BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$A_{surf,t}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$A_{surf,micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
P123@silice non calcinée	10,5								
P123@silice calcinée	8,7	10,1	4,7	5,4	0,81	6	360	260	100
SBA-15 calcinée (Zhao)	9,6	11	4,7	6,3	0,56		690		

Tableau 39 : Récapitulatif des résultats pour les poudres P123@silice avant et après calcination

Dans ce tableau, pour la silice SBA-15 de référence issue de la publication de Zhao, nous avons reporté la taille de pores (mesurée par la méthode BJH), obtenue sur un échantillon pour lequel la température de synthèse était la plus faible (35°C). En effet, il observe une augmentation significative de cette taille de pores avec la température de synthèse et le temps de mûrissement. Les données reportées dans la publication de Zhao sont les suivantes :

- 4,7 nm pour une SBA-15 synthétisée à 35°C durant 24h
- 6 nm pour une SBA-15 synthétisée à 35°C durant 24h puis 80°C durant 24h
- 7,7 nm pour une SBA-15 synthétisée à 35°C durant 24h puis 80°C durant 48h
- 8,5 nm pour une SBA-15 synthétisée à 35°C durant 24h puis 90°C durant 24h
- 8,9 nm pour une SBA-15 synthétisée à 35°C durant 24h puis 100°C durant 24h

Les analyses par SAXS et par adsorption-désorption d'azote de la poudre P123@silice ont permis de faire les conclusions suivantes :

- Malgré des conditions opératoires très défavorables, la poudre obtenue au cours de notre étude, dans le cas où la solution initiale ne contient que du P123, présente une porosité structurée organisée aléatoirement. De plus il y a bien formation d'une phase de silice qui précipite dans notre cas contrairement à la supposition de Zhao sur l'absence de précipitation d'une phase de silice pour un pH de la solution compris entre 2 et 6.
- Le premier pic de Bragg permet néanmoins de calculer une distance inter-réticulaire de 8,7 nm pour la poudre calcinée et 10,5 nm avant calcination. Cette différence est due à la contraction par frittage du réseau poral lors du traitement thermique. Toujours d'après les analyses SAXS, la calcination permet d'exalter la structuration du matériau. Ceci peut être dû à l'augmentation du contraste entre la silice et l'intérieur du pore vidé de tout tensioactif après calcination. Cette exaltation de structure a déjà été observée dans la littérature à la fois pour des silices de type SBA-15 (**Zhao et al.**) mais également pour d'autres silices comme la MCM-48 (**Schmidt et al.**).
- Cette distance inter-réticulaire pour la poudre calcinée est assez proche de celle donnée pour la SBA-15 par Zhao. Ainsi malgré la présence d'un pic unique, l'hypothèse est que la structure de la poudre P123 calcinée est relativement proche de la structure hexagonale d'une SBA-15.
- L'étude de la poudre P123@silice par analyses porales et surfaciques a permis de déduire son aire totale selon la méthode BET à une valeur de  $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  avec une taille de pores selon la méthode BJH de 4,6 nm, soit un rayon de 2,3 nm dans le cas de pores cylindriques. La valeur de la surface totale pour la poudre P123 calcinée est un peu en deçà de celles de la littérature. **Hoang et al.** stipule que la surface mésoporeuse d'une SBA-15 se situe entre 400 et  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cependant **Galarneau et al.** explique que la surface mésoporeuse d'une SBA-15 est en réalité plus faible que la littérature et se situerait autour de  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , du fait de la présence de micropores. Dans le cas de la poudre P123@silice, une microporosité est observée avec une surface de  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , soit 28% de la surface totale.
- Par ailleurs il est intéressant de calculer la valeur de l'épaisseur du mur de silice ( $e_m$ ) qui correspond à la différence entre le paramètre de maille et deux fois le rayon BJH. La poudre P123 calcinée présente ainsi une épaisseur de mur de 5,5 nm légèrement en deçà de la SBA-15 de **Zhao et al.** dont l'épaisseur du mur est estimée à 6,4 nm.

Les conditions expérimentales du procédé développé dans cette thèse telles qu'une faible acidité et une température ambiante seraient à l'origine de la faible structuration de la porosité et de surfaces obtenues légèrement plus faibles que les SBA-15 « classiques ».

Pour la suite, seules les poudres calcinées sont étudiées par SAXS et adsorption-désorption d'azote.

## III.2. Structuration du solide issu d'une solution contenant le P123 et le Nd

### III.2.1. Résultats

L'effet de la présence de néodyme dans la solution initiale contenant les tensioactifs P123 sur la poudre obtenue après l'ajout de TEOS est maintenant étudié.

La poudre P123-Nd@silice est analysée par SAXS après l'étape de calcination puis est comparée à la poudre P123@silice. Les courbes de diffusion  $I(q)$  sont présentées sur la Figure 90 suivante :

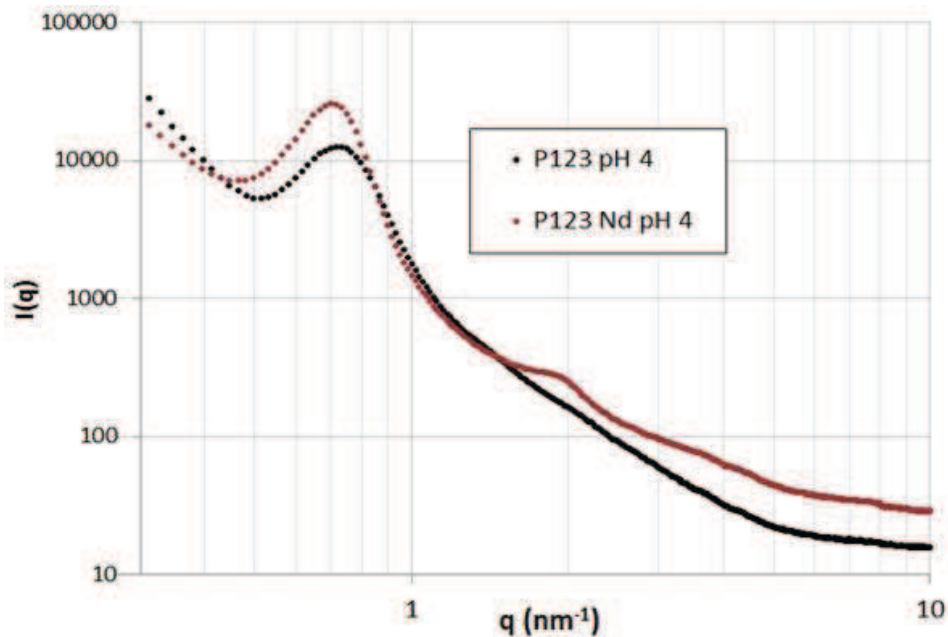


Figure 90 : Courbes SAXS des poudres P123@silice et P123-Nd@silice calcinées

La courbe de la poudre P123-Nd@silice présente deux pics de Bragg dont les valeurs de  $q$  sont 0,7 et 1,9  $\text{nm}^{-1}$  correspondant respectivement aux distances inter-réticulaires de 9,0 et 3,3 nm. Par comparaison avec la poudre P123@silice, l'ajout de Nd en très faible quantité dans la solution permet une meilleure structuration de la porosité, ainsi qu'une augmentation de la distance inter-réticulaire du plan (10).

De plus, l'intensité du pic observé à 0,7  $\text{nm}^{-1}$  est plus importante pour la poudre P123-Nd@silice comparée à celle de la poudre P123@silice, ce qui caractérise une meilleure structuration de la poudre P123-Nd@silice.

Les isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd@silice et P123@silice calcinées sont ensuite tracées et représentées sur la Figure 91 suivante :



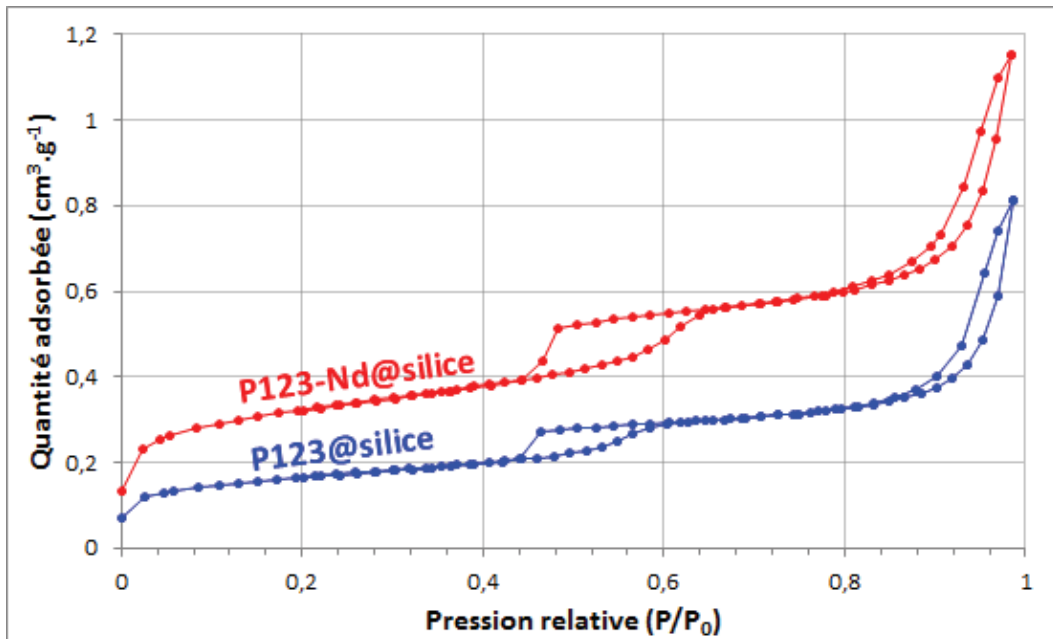


Figure 91 : Isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd@silice et P123@silice calcinées

L'isotherme d'adsorption de la poudre P123-Nd@silice présente deux zones d'hystérésis comme dans le cas de la poudre P123@silice. Le matériau semble alors présenter une mésoporosité et une macroporosité. Le volume poreux total de la poudre P123-Nd@silice, pris à la pression relative proche de 1 est de  $1,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La surface spécifique totale a été estimée à l'aide du modèle BET qui permet de calculer la surface totale de l'échantillon. Elle est alors estimée à  $A_{\text{surf,BET}} = 710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette surface BET englobe à la fois la surface microporeuse, mésoporeuse et macroporeuse. Ainsi, à l'aide de la méthode t-plot, il est possible d'estimer la surface externe (mésoporeuse et macroporeuse) et d'en déduire alors par soustraction avec la surface totale BET la surface microporeuse de l'échantillon. La surface externe est alors déduite à  $430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et la surface due aux micropores est alors estimée à  $280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . De plus, le volume des micropores est estimé à  $0,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  soit un pourcentage par rapport au volume total des pores de 11%.

La distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres de la poudre P123-Nd@silice selon la méthode BJH est ensuite représentée sur la Figure 92 suivante :

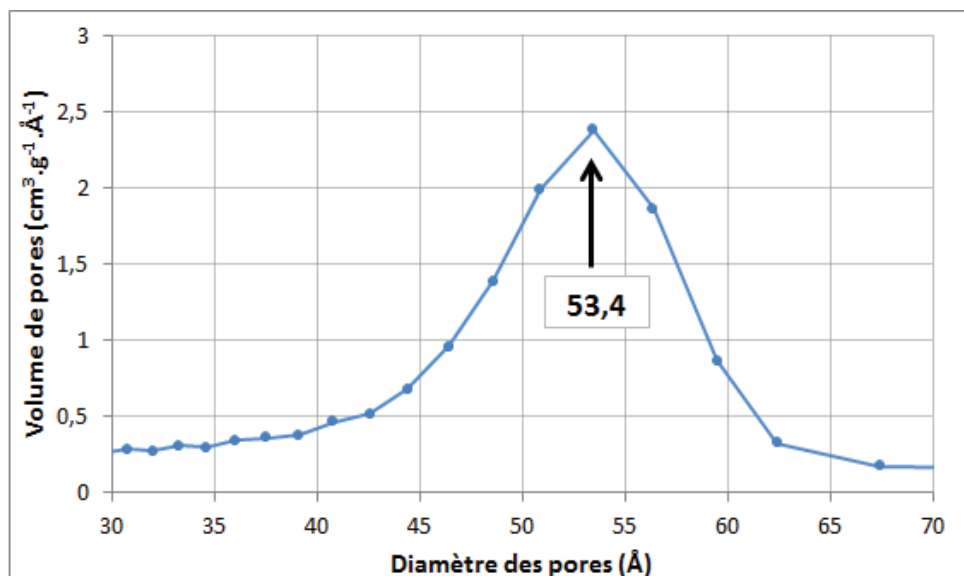


Figure 92 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-Nd@silice calcinée

La distribution de la Figure 92 montre la présence d'un pic avec un maximum de volume correspondant à un diamètre  $d_{\text{BJH}}$  de 5,3 nm.

### III.2.2. Discussion

Le Tableau 40 suivant présente l'ensemble des résultats des analyses SAXS et BET de la poudre P123-Nd@silice comparée à la poudre P123@silice :

Poudre	$d_{10}$ (nm)	$a$ (nm)	$d_{\text{BJH}}$ (nm)	$e_{\text{mur}}$ (nm)	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	% $V_{\text{micro}}$	$A_{\text{surf,BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{surf,t}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$A_{\text{surf,micro}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
P123@silice	8,7	10,1	4,7	5,4	0,81	6	360	260	100
P123-Nd@silice	9,0	10,4	5,3	5	1,20	11	710	430	280

Tableau 40 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123-Nd@silice et P123@silice calcinées

L'étude de la structure de la poudre P123-Nd@silice par analyses SAXS a permis l'observation de deux pics de Bragg comparés au seul pic de Bragg de la poudre P123@silice. La présence du néodyme semble ainsi structurer plus finement la poudre. Les pics de Bragg de la poudre P123-Nd@silice apparaissent à des valeurs respectives de  $q$  de 0,7 et 1,9  $\text{nm}^{-1}$  correspondant aux distances inter-réticulaires respectives de 9,0 et 3,3 nm. Ces deux distances peuvent correspondre à un arrangement hexagonal 2D pour le premier plan (10) et le quatrième plan (21). En effet, les valeurs normalisées des quatre premiers pics de Bragg pour une structure hexagonale sont 1,  $\sqrt{3}$ , 2 et  $\sqrt{7}$ . Les conditions expérimentales du procédé de séparation développé dans cette thèse semblent donc permettre la formation d'une phase de silice hexagonale, mieux structurée en présence de Nd qui par ailleurs favorise le quatrième plan (21). Ainsi on peut supposer que le matériau présente une structure hexagonale 2D et donc, le premier pic de Bragg permet de calculer la valeur du paramètre de maille à 10,4 nm. Par comparaison avec la poudre P123@silice, en supposant également une structure hexagonale 2D, le premier pic de Bragg permet d'évaluer le paramètre de maille à 10,1 nm.

Ces résultats semblent montrer l'effet important du néodyme sur la structuration, **Mu et al.** a par exemple étudié la synthèse de SBA-15 en présence de lanthanides. Il observe que l'addition de nitrates de lanthanide favorise la structuration de la poudre mésoporeuse.

Une étude antérieure à cette thèse a été réalisée sur la précipitation par voie sol-gel d'une solution contenant du P123 en présence de TBP (voir chapitre bibliographie et Annexe 1). Les analyses de cette solution par diffusion de neutrons aux petits angles ont permis de mettre en évidence la transition « sphere-to-rod » des micelles de P123 lors de la formation de la phase de silice. Ainsi, la présence de sel dans la solution accélérerait cette étape de transition entre la forme sphérique et la forme cylindrique des micelles de P123 (transition sphere-to-rod selon **Yu et al.**), ce qui améliore l'ordre structural de la poudre mésoporeuse.

La taille des pores de la poudre P123-Nd@silice est plus grande que celle de la poudre P123@silice passant respectivement d'un diamètre de pores de 5,3 à 4,7 nm.

A partir de cette taille de pores et du paramètre de maille, et en supposant une structure hexagonale, on peut calculer la taille de mur entre les centres de pores. Les valeurs ainsi calculées sont reportées dans le tableau précédent pour les deux poudres étudiées, mais doivent être prises avec précaution car la structure hexagonale 2D n'est qu'une hypothèse de travail, notamment pour la poudre P123@silice. On observe ainsi une légère diminution de la taille du mur par l'ajout de Nd dans la solution.

La plus grande différence entre ces deux poudres est le volume poreux total avec  $1,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la poudre P123-Nd@silice comparée à  $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour la poudre P123@silice. De plus, l'étude porale et surfacique de la poudre P123-Nd@silice montre que la surface totale BET de cette poudre est nettement plus importante que celle de la poudre P123@silice avec des valeurs respectives de 710 et  $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume microporeux de la poudre P123-Nd@silice est estimé à 11% du volume total, soit une augmentation par rapport à un volume microporeux de 6% pour la poudre P123@silice.

Ces résultats concernant l'augmentation significative du volume de pores et la diminution de la taille du mur par l'ajout de Nd dans la solution tensioactive, peuvent s'expliquer par un effet de sel. L'effet de sel du nitrate de néodyme favoriserait la contraction des chaînes POE. En effet, l'ajout de sel diminue la pression osmotique dans la solution entraînant une diminution de la force d'hydratation et donc une diminution de la taille du mur. En même temps, cet effet de sel entraîne la déshydratation partielle des chaînes POE du tensioactif P123 et donc une augmentation de la partie hydrophobe et ainsi de la taille du cœur des micelles. Or, les cœurs de micelles de tensioactifs sont responsables de la formation des mésopores une fois l'échantillon calciné. Ceci provoque donc une augmentation de la taille de mésopores. Par ailleurs, l'augmentation de la taille de cœur entraîne un effet d'augmentation des forces de Van der Waals entre les micelles, ce qui contribue également à faire diminuer la taille du mur (**Grandjean et al.**). En effet, les chaînes POE du tensioactif P123 perdent une partie de leur hydrophilie en présence de nitrate de néodyme. Le cation en solution attire fortement les molécules d'eau dans sa sphère d'hydratation et par conséquent déshydrate les chaînes POE. Cela se traduit par une légère contraction de la taille de la couronne des micelles de P123. Or c'est précisément la couronne des micelles qui est en majeure partie responsable de l'épaisseur du mur de silice.

Cet effet de structuration est très intéressant car avec seulement une très faible quantité de Nd, il est possible d'augmenter significativement le rapport entre la partie hydrophobe et la partie hydrophile des micelles et donc dans des conditions de faible acidité, de modifier la porosité et le volume poreux total.

Ces résultats sont également à mettre en parallèle avec les observations faites sur la solution contenant le P123 et le Nd avant l'ajout de TEOS. Dans le chapitre III, on a vu que la présence du cation Nd dans une solution contenant le tensioactif P123 n'influe pas sur le diamètre hydrodynamique des micelles de P123. Ainsi, comme la taille des objets ne varie pas, ce serait le rapport entre la partie hydrophobe (cœur) et hydrophile qui changerait en présence de Nd.

### III.3. Structuration du solide issu d'une solution contenant le P123 et HDEHP

#### III.3.1. Résultats

L'influence de la présence du ligand dans la solution initiale contenant des micelles de P123 sur la poudre obtenue après l'ajout de TEOS est maintenant étudiée.

La poudre P123-HDEHP@silice calcinée est analysée par SAXS et l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  et est comparée à celle de la poudre P123@silice, les courbes de diffusion sont représentées sur la Figure 93 suivante :

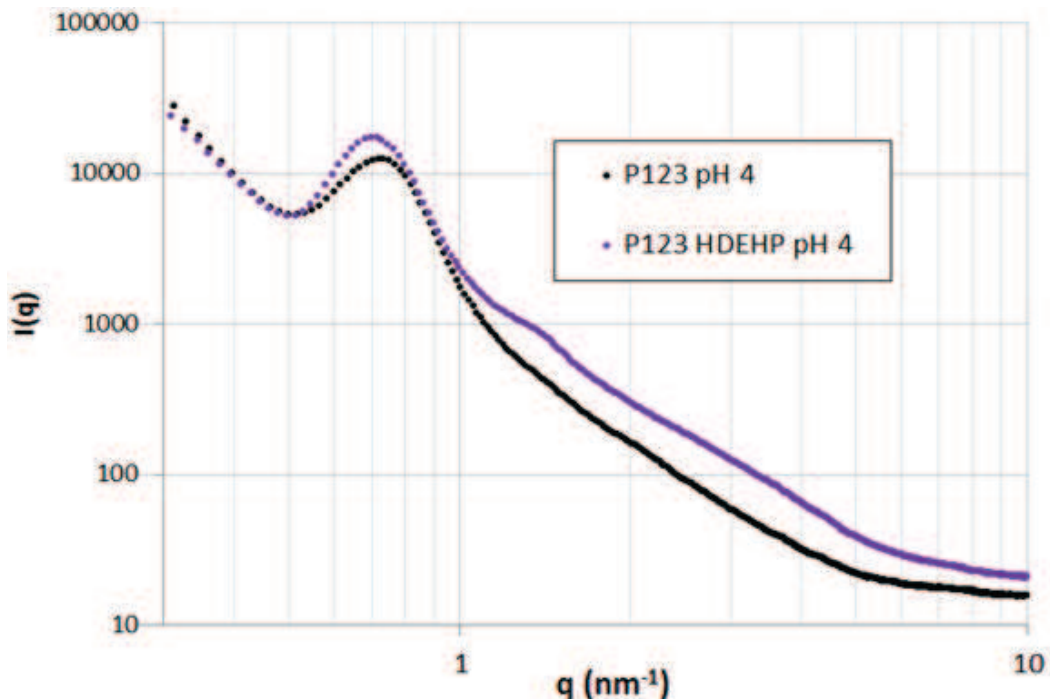


Figure 93 : Courbes SAXS des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice calcinées

La courbe de la poudre P123-HDEHP@silice présente deux pics de Bragg dont les valeurs de  $q$  sont  $0,7$  et  $1,35 \text{ nm}^{-1}$  correspondant respectivement aux distances inter-réticulaires de  $9,0$  et  $4,7 \text{ nm}$ . Par comparaison avec la poudre P123@silice, l'ajout du ligand HDEHP en faible quantité dans la solution permet une légère amélioration de la structuration, ainsi qu'une augmentation de la distance inter-réticulaire du plan (10).

Les isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice sont tracées et présentées sur la Figure 94 suivante :

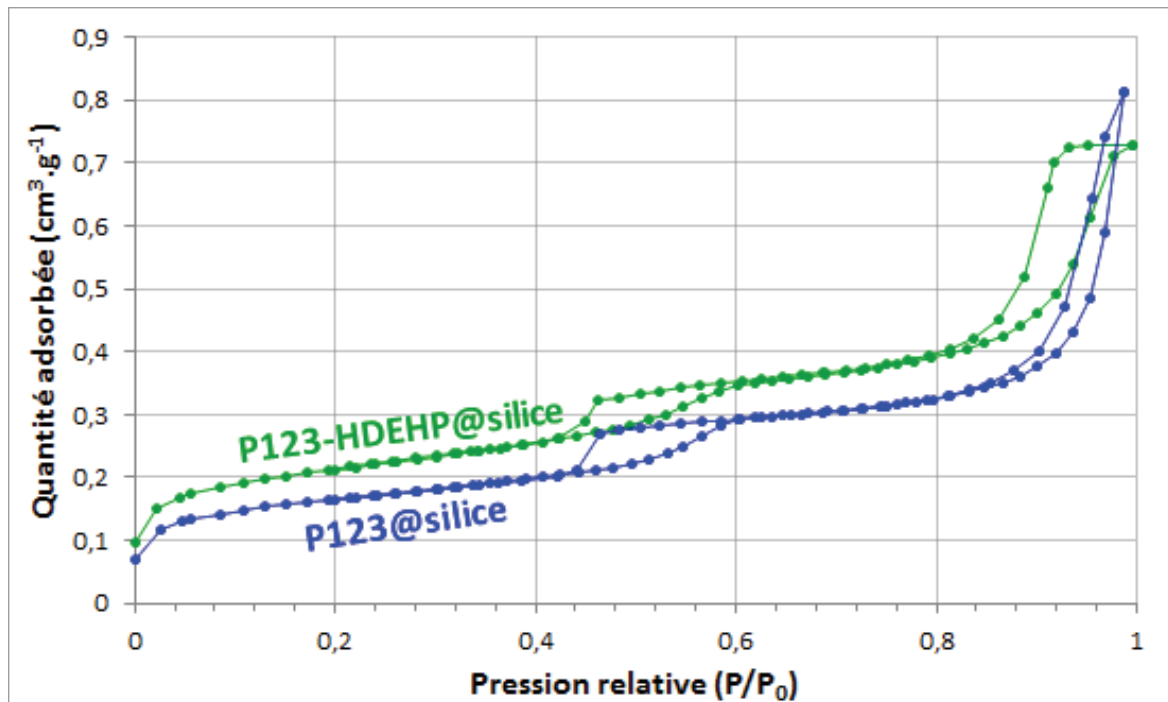


Figure 94 : Isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice calcinées

L'isotherme d'adsorption de la poudre P123-HDEHP@silice présente deux zones d'hystérésis comme dans le cas de la poudre P123@silice caractérisant un matériau mésoporeux et macroporeux. Le volume poreux total de la poudre P123-HDEHP@silice pris à la pression relative proche de 1 est de  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La surface spécifique totale a été estimée à l'aide de la méthode BET et vaut  $A_{\text{surf,BET}} = 470 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Il est possible d'estimer la surface externe (mésoporeuse et macroporeuse) à l'aide de la méthode t-plot et d'en déduire alors par soustraction avec la surface totale BET la surface microporeuse de la poudre. La surface externe  $A_{\text{surf,t}}$  est alors déduite à  $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et la surface uniquement due aux micropores  $A_{\text{surf,micro}}$  peut ainsi être estimée à  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . De plus, le volume des micropores est estimé à  $0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  soit un pourcentage de 10% par rapport au volume total des pores.

La distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-HDEHP@silice selon la méthode BJH est représentée sur la Figure 95 suivante :

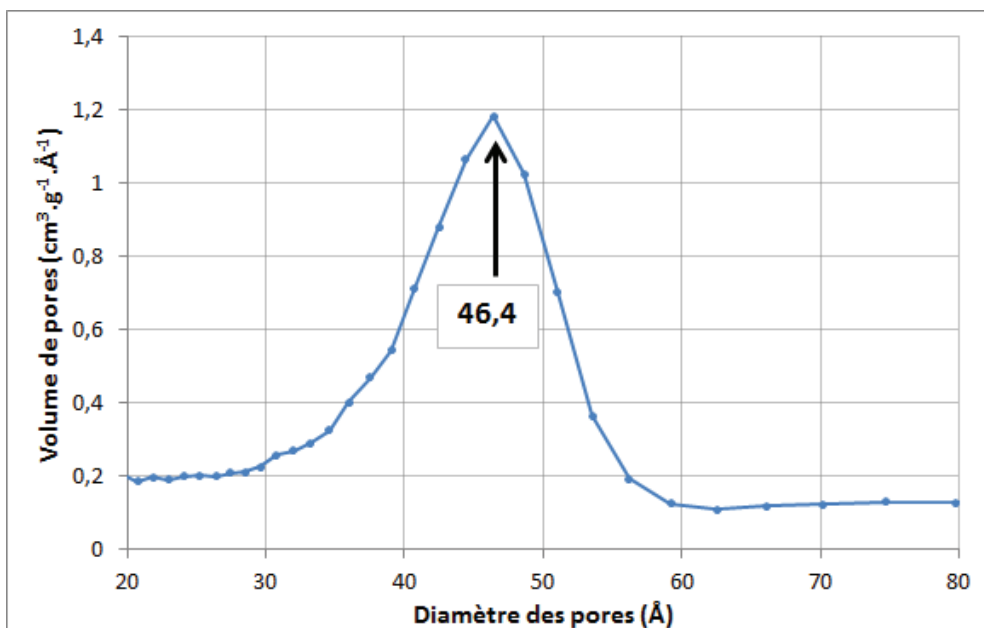


Figure 95 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-HDEHP@silice

La distribution de la taille de pores de la poudre P123-HDEHP@silice présentée sur la Figure 95 montre un seul pic dont le maximum du volume donne un diamètre de pores de 4,6 nm.

### III.3.2. Discussion

Le Tableau 41 suivant présente l'ensemble des résultats des analyses SAXS et BET de la poudre P123-HDEHP@silice comparée aux poudres P123@silice et P123-Nd@silice :

Poudre	$d_{10}$ (nm)	$a$ (nm)	$d_{BJH}$ (nm)	$e_{mur}$ (nm)	$V_T$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	% $V_{micro}$	$A_{surf,BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$A_{surf,t}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$A_{surf,micro}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
P123@silice	8,7	10,1	4,6	5,5	0,8	6	360	260	100
P123-Nd@silice	9,0	10,4	5,3	5	1,2	11	710	430	280
P123-HDEHP@silice	9,0	10,4	4,6	5,8	0,7	10	470	320	150

Tableau 41 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123-HDEHP@silice et P123@silice calcinées

L'étude de la structuration de la poudre P123-HDEHP@silice montre la présence de deux pics de Bragg à des valeurs respectives de  $q$  de 0,7 et 1,35 nm<sup>-1</sup> correspondant aux distances inter-réticulaires respectives de 9,0 et 4,6 nm. Ces deux pics de Bragg peuvent correspondre à un arrangement hexagonal 2D pour les deux premiers plans (10) et (11). En effet, les valeurs normalisées des quatre premiers pics de Bragg pour une structure hexagonale sont 1,  $\sqrt{3}$ , 2 et  $\sqrt{7}$ .

La distance inter-réticulaire de cette poudre P123-HDEHP@silice est légèrement plus grande que celle de la poudre P123@silice, mais équivalente à celle de la poudre P123-Nd@silice. Toutefois, le second pic de Bragg observable pour cette poudre P123-HDEHP@silice correspondrait au plan (20) d'une structure hexagonale 2D, alors qu'en présence de Nd, c'est le quatrième plan (21) de cette structure qui est visible sur le diffractogramme. La présence d'HDEHP favorise la structuration du matériau mais de façon différente que ne le fait le Nd.

L'ajout d'HDEHP dans la solution micellaire de P123 ne change pas la taille de pore après la précipitation de la phase silice par voie sol-gel, contrairement à l'ajout de Nd comme nous l'avons vu précédemment. Ce résultat montre que dans ces conditions de concentration, l'HDEHP en solution n'entrerait pas ou peu dans le cœur des micelles de P123 et qu'il ne modifie pas les conditions d'hydratation du P123.

Par la suite l'analyse porale et surfacique de la poudre P123-HDEHP@silice a permis d'estimer le volume poreux total et la surface spécifique totale par la méthode BET. Le volume poreux total est légèrement inférieur à celui de la poudre P123@silice (0,7 comparé à 0,8  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), alors que la surface BET est légèrement supérieure à celle de la poudre P123@silice (470 comparé à 360  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ). Dans le cas de la poudre issue de la solution contenant uniquement le P123, le volume microporeux représente 6% du volume poreux total, cependant l'ajout du ligand HDEHP dans la solution entraîne pour le solide une augmentation de ce taux de volume microporeux qui est alors égal à 10%. Pour un volume total pratiquement équivalent ainsi qu'une taille de pores équivalente, la microporosité est légèrement plus forte pour la poudre P123-HDEHP@silice comparée à celle de la poudre P123@silice.

### III.4. Structuration du solide issu de la solution de référence P123-Nd-HDEHP

#### III.4.1. Résultats

Les poudres P123@silice et P123-Nd-HDEHP@silice calcinées sont analysées par SAXS et les courbes de diffusion  $I(q)$  sont représentées sur la Figure 96 suivante :

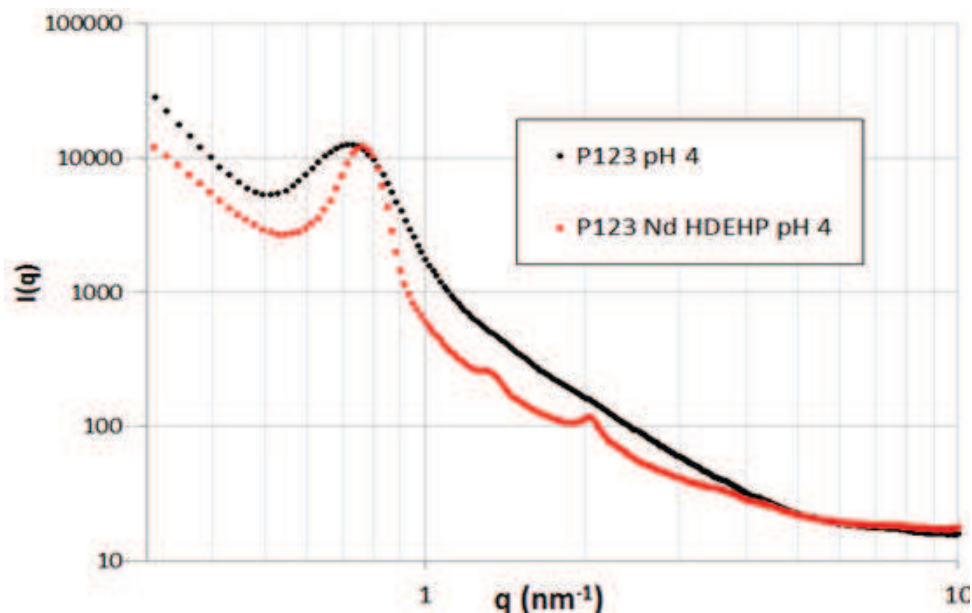


Figure 96 : Courbes SAXS des poudres P123@silice et P123-Nd-HDEHP@silice calcinées

La courbe SAXS de la poudre P123-Nd-HDEHP@silice présente trois pics de Bragg dont les valeurs de  $q$  sont 0,76 – 1,3 et 2  $\text{nm}^{-1}$  correspondant respectivement aux distances inter-réticulaires de 8,3 – 4,8 et 3,1 nm. Par comparaison avec la poudre P123@silice, la présence du complexe Nd-HDEHP permet

une bien meilleure structuration de la poudre ainsi qu'une augmentation de la distance inter-réticulaire du plan (10).

Les isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd-HDEHP@silice et P123@silice sont tracées et présentées sur la Figure 97 suivante :

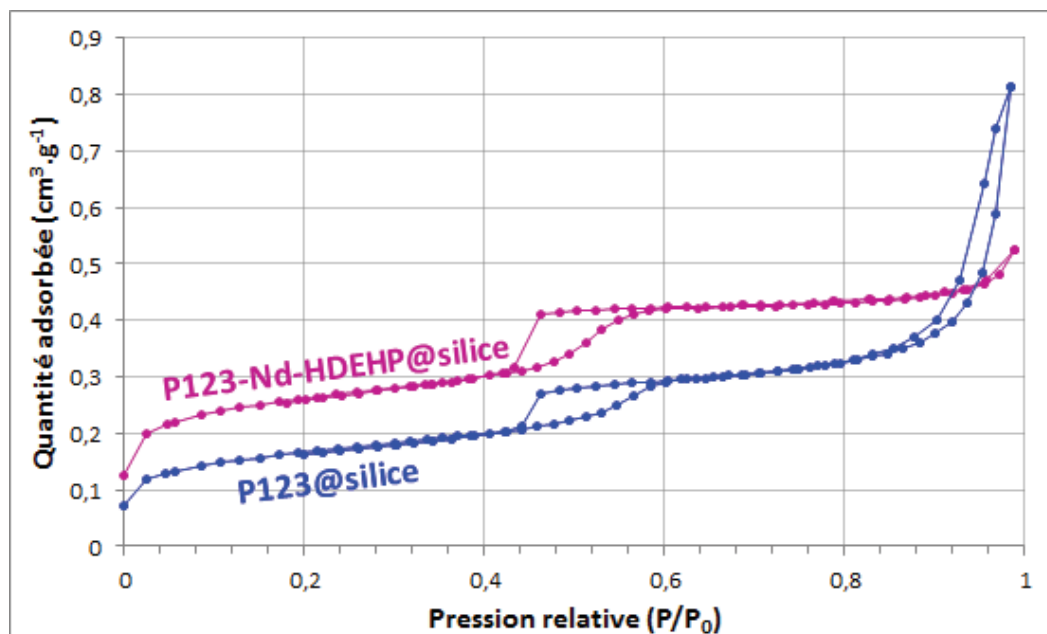


Figure 97: Isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd-HDEHP@silice et P123@silice calcinées

La poudre P123-Nd-HDEHP@silice ne présente qu'une seule hystérisis caractérisant un matériau uniquement mésoporeux, comparativement aux poudres P123@silice, P123-HDEHP@silice et P123-Nd@silice, qui elles présentent toutes 2 hystérisis.

Le volume poreux total pris à la pression relative proche de 1 est de  $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La surface spécifique calculée par la méthode BET pour la poudre issue de la solution de référence contenant les complexes HDEHP-Nd et les micelles de P123 est égale à  $540 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

La surface externe (mésoporeuse et macroporeuse) selon la méthode t-plot est estimée à  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et le volume des micropores est estimé à  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  soit un pourcentage par rapport au volume total des pores de 24%.

La distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-Nd-HDEHP@silice selon la méthode BJH est représentée sur la Figure 98 suivante :



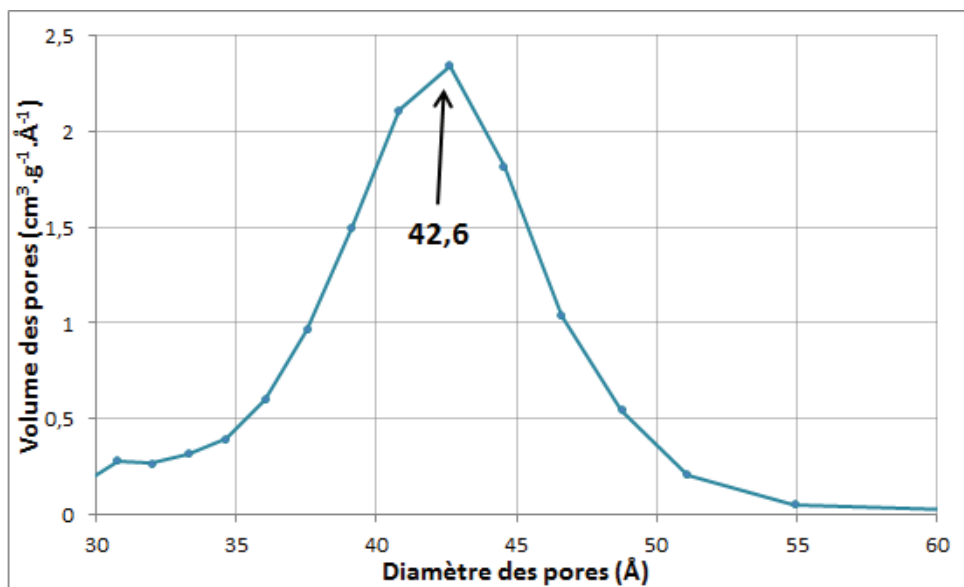


Figure 98 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour la poudre P123-Nd-HDEHP@silice calcinée selon la méthode BJH

La distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres selon la méthode BJH permet d'estimer la taille des pores qui est de 4,3 nm dans le cas de la poudre P123-Nd-HDEHP@silice.

### III.4.2. Discussion

Le Tableau 41 suivant présent l'ensemble des résultats des analyses SAXS et BET de la poudre P123-Nd-HDEHP@silice comparée aux poudres P123@silice, P123-Nd@silice et P123-HDEHP@silice :

Poudre	$d_{10}$ (nm)	$a$ (nm)	$d_{BJH}$ (nm)	$e_{mur}$ (nm)	$V_T$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	% $V_{micro}$	$A_{surf,BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$A_{surf,t}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$A_{surf,micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
P123@silice	8,7	10,1	4,6	5,5	0,8	6	360	260	100
P123-Nd@silice	9,0	10,4	5,3	5	1,2	11	710	430	280
P123-HDEHP@silice	9,0	10,4	4,6	5,8	0,7	10	470	320	150
P123-Nd-HDEHP@silice	8,3	9,6	4,3	5,3	0,5	24	540	300	240

Tableau 42 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres issus du système de référence

Les pics de Bragg observés par diffraction des rayons aux petits angles de la poudre P123-Nd-HDEHP@silice peuvent correspondre à un arrangement hexagonal 2D pour les deux premiers plans (10) et (11) et pour le quatrième plan (21). En effet, les valeurs normalisées des quatre premiers pics de Bragg pour une structure hexagonale sont  $1$ ,  $\sqrt{3}$ ,  $2$  et  $\sqrt{7}$ . Comme dans le cas de la poudre issue de la solution micellaire de P123 ne contenant que l'HDEHP, le quatrième plan (11) semble être favorisé lors de cette précipitation. Toutefois, la poudre obtenue à partir de la solution contenant les complexes Nd-HDEHP est beaucoup mieux structurée que pour les autres cas. La présence de complexes dans la solution aide à la structuration des micelles en phase hexagonale.

Contrairement au cas de la poudre issue de la solution micellaire de P123 ne contenant que le Nd, l'ajout d'HDEHP dans cette solution entraîne une diminution très importante de la taille de pores et

du volume poreux total. A partir de cette comparaison, il est déjà possible de conclure que le Nd n'est plus sous la même forme dans la solution. Cela confirme la présence d'interaction entre HDEHP et Nd, avec comme il a été montré précédemment la formation de complexes. La formation de ces complexes annulent la propriété de déshydratation des  $\text{Nd}^{3+}$  qui entraînait une augmentation la partie hydrophobe du P123 et donc une augmentation de la taille de cœur et par conséquent de la taille de pores après précipitation de la silice. La taille de pores de la poudre P123-Nd-HDEHP@silice est légèrement plus faible que celui de la poudre issue de la solution ne contenant que le P123. Les complexes ont donc peu d'effet sur le cœur des micelles de P123.

En revanche la proportion de volume microporeux par rapport au volume poreux total (24%) est beaucoup plus grande pour cette poudre P123-Nd-HDEHP@silice comparativement à toutes les autres poudres issus des solutions du système de référence (P123@silice; P123-Nd@silice et P123-HDEHP@silice). Cela s'expliquerait par une interaction des complexes avec la couronne des micelles.

L'étude par DLS du système complexes-P123 avait permis de conclure à une interaction entre les complexes et les micelles de P123 mais il n'avait pas été possible de conclure si cette interaction avait lieu avec le cœur des micelles ou leurs couronnes (ou les deux). Les analyses SANS appuient l'hypothèse d'une interaction des complexes Nd-HDEHP avec la couronne des micelles. Les résultats obtenus ici sur le solide permettent de confirmer cette hypothèse d'une stabilisation des complexes par la présence de micelles et que ces complexes se positionnent autour des micelles dans leur couronne puisque ce sont les chaînes de POE localisées dans la couronne micellaire qui sont responsables de la formation de micropores.

#### **IV. Effet de la nature des lanthanides sur la structuration des poudres**

L'influence de la nature du lanthanide utilisé pour former les complexes avec l'HDEHP sur la structuration de la poudre issue de la précipitation par voie sol-gel de la solution micellaire de P123 contenant ces complexes a été étudiée ici.

Les poudres P123-La-HDEHP@silice, P123-Sm-HDEHP@silice et P123-Eu-HDEHP@silice sont analysées par SAXS et les courbes de diffusion de chacune de ces poudres comparées à celles des poudres P123@silice et P123-Nd-HDEHP@silice sont représentées sur la Figure 99 suivante :

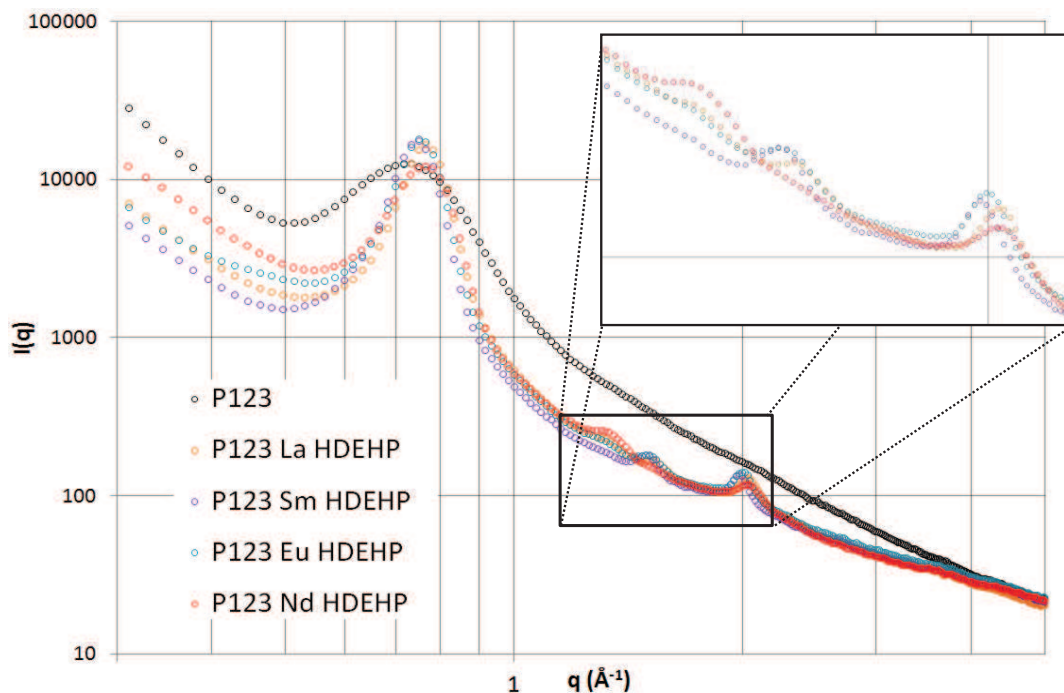


Figure 99 : Courbes SAXS des poudres P123@silice, P123-La-HDEHP@silice, P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Sm-HDEHP@silice et P123-Eu-HDEHP@silice calcinées

Les courbes de diffusion des poudres P123-La-HDEHP@silice, P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Sm-HDEHP@silice et P123-Eu-HDEHP@silice montrent que la position du premier pic de Bragg ne varie pas selon la nature du lanthanide utilisé. Sa valeur de  $q$  se situe entre  $0,75$  et  $0,76 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui correspond à une distance inter-réticulaire entre  $8,4$  et  $8,3$  et à un paramètre de maille entre  $9,6$  et  $9,7 \text{ nm}$  avec l'hypothèse d'une structure hexagonale. Selon la nature du lanthanide, en plus du premier pic de Bragg, on observe 2 ou 3 autres pics. Dans tous les cas, la position de ces pics supplémentaires permet de conclure à une organisation hexagonale 2D. Ainsi pour la poudre avec Nd, les plans de diffraction observés sont les plans (10), (11) et (21) ; pour la poudre avec Sm, ce sont les plans (10), (20) et (21) qui sont diffractés et pour les poudres avec La ou Eu, la structuration semble meilleure puisque l'ensemble des quatre plans de la structure hexagonale 2D sont visibles (10), (11), (20) et (21).

Cette étude des différentes poudres contenant différents lanthanides montrent les mêmes structurations que la poudre P123-Nd-HDEHP@silice comparativement aux poudres issues des solutions ne contenant soit que le P123, soit le P123 et l'HDEHP ou soit le P123 et le Nd. La formation de complexes lanthanidiques permet une meilleure structuration de la poudre. Cela confirme une interaction des complexes lanthanidiques avec les micelles de P123. Les différences des poudres contenant les différents lanthanides sont très ténues et ne concernent que la nature des plans de diffraction de la structure 2D observée. Cette différence pourrait montrer une organisation des micelles légèrement différentes en fonction du complexe présent dans la solution et donc une agrégation des micelles avec une orientation préférentielle de certains plans de diffraction. Néanmoins, la nature du lanthanide et par conséquent du complexe lanthanidique a peu d'influence sur la structuration de la poudre P123-Ln-HDEHP@silice. Pour la suite de l'étude, seule la poudre contenant le P123 et les complexes Nd-HDEHP est prise en compte.

## V. Effet de la nature des ligands sur la structuration de la poudre

L'influence du ligand sur la complexation du néodyme a été étudié dans le chapitre III et il en résulte que la stœchiométrie du complexe Nd-ligand peut être différente selon la nature du ligand : Nd-(ligand)<sub>3</sub> pour les ligands HDEHP et OPA et Nd-(ligand)<sub>2</sub> pour le ligand HPA. Il est alors intéressant d'étudier l'influence de la nature du ligand et par conséquent des complexes Nd-ligand sur la structuration d'une poudre provenant initialement d'une solution contenant le P123 et les complexes considérés.

### V.1. Résultats

Les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice, P123-Nd-HPA@silice sont alors analysées par SAXS et les courbes de diffusion  $I(q)$  sont présentées sur la Figure 100 suivante :

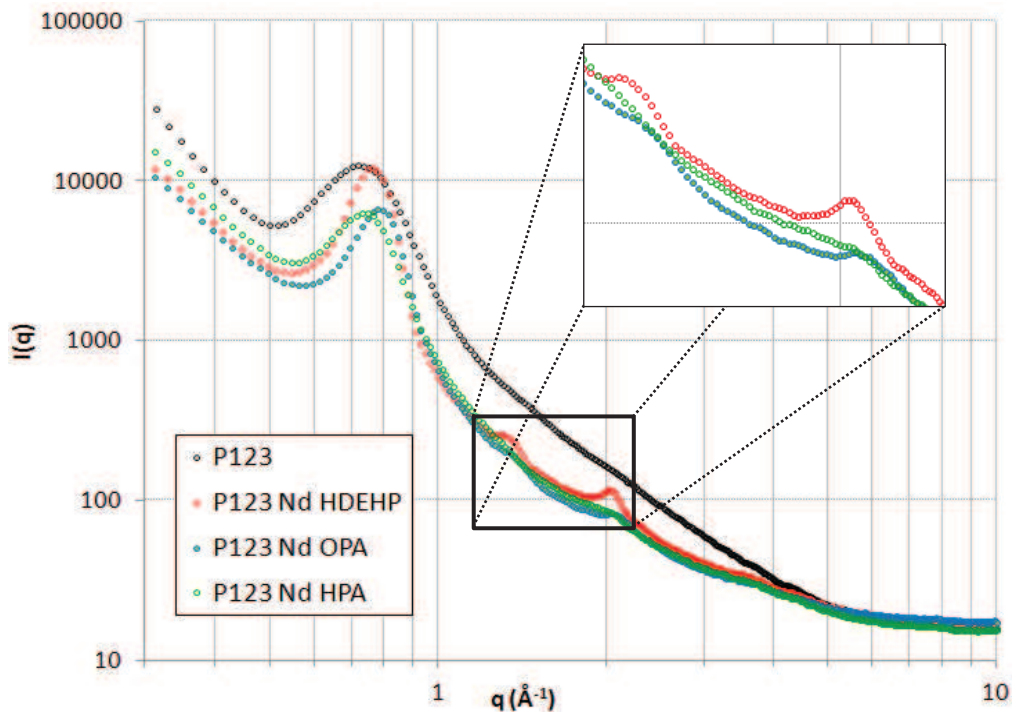


Figure 100 : Courbes SAXS des poudres P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées comparées aux poudres P123@silice et P123-Nd-HDEHP@silice calcinées

Les courbes de diffusion des poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice, P123-Nd-HPA@silice montrent des disparités au niveau du premier pic de Bragg. En effet, pour la poudre à base des complexes Nd-OPA, le premier pic de Bragg apparaît à une valeur de  $q$  de  $0,8 \text{ nm}^{-1}$  tandis qu'il apparaît à  $0,75 \text{ nm}^{-1}$  pour la poudre à base des complexes Nd-HPA. Ces deux valeurs de  $q$  encadrent celle du premier pic pour la poudre à base des complexes Nd-HDEHP qui est estimée à  $0,76 \text{ nm}^{-1}$ . Ces valeurs correspondent à des distances inter-réticulaires de  $8,3 - 7,9 - 8,4$  pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice respectivement. Les paramètres de maille sont ensuite estimés respectivement à  $9,6 - 9,7 - 9,1 \text{ nm}$ .

Par ailleurs la poudre contenant Nd-HPA présente une faible structuration comparée aux poudres contenant Nd-HDEHP et Nd-OPA étant donné que seul le premier pic de Bragg correspondant au plan (10) est visible. En revanche, la poudre P123-Nd-OPA@silice présente deux autres pics de Bragg de

faible intensité correspondant à une structuration hexagonale 2D plus faible que la poudre P123-Nd-HDEHP@silice avec la présence des plans de diffraction de (10), (11) et (21).

Les isothermes d'adsorption et de désorption des poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice, P123-Nd-HPA@silice sont tracées et présentées sur la Figure 101 suivante :

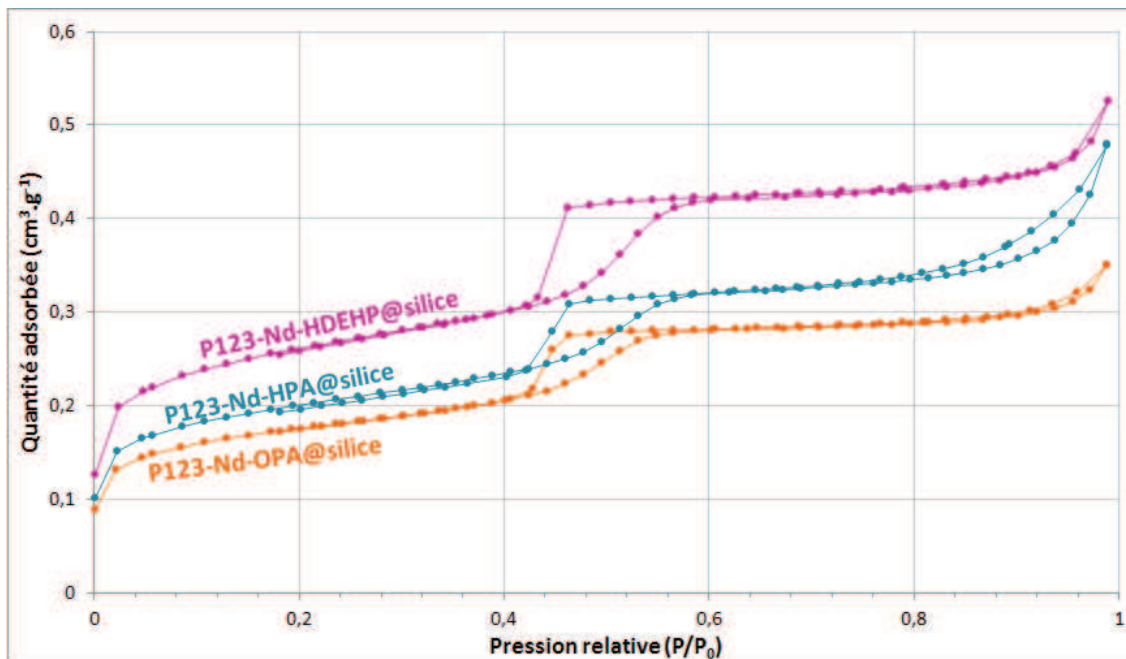


Figure 101 : Isothermes d'adsorption/désorption des poudres de P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées

Les isothermes d'adsorption des différentes poudres présentent quelques disparités. En effet, les poudres P123-Nd-HDEHP@silice et P123-Nd-OPA@silice ne présentent qu'une zone d'hystérèse caractérisant un matériau mésoporeux sans macroporosité. En revanche la poudre P123-Nd-HPA@silice présente deux zones d'hystérèse caractérisant un matériau mésoporeux et macroporeux, comme c'est le cas pour les poudres P123@silice, P123-Nd@silice et P123-HDEHP@silice.

Les volumes totaux des pores pris à la pression relative proche de 1 sont  $0,52 - 0,35 - 0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice respectivement.

Les surfaces spécifiques totales des poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice ont été estimées à l'aide de la méthode BET respectivement à  $540 - 370 - 430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les surfaces externes (mésoporeuse et macroporeuse) selon la méthode t-plot sont estimées à  $300 - 230 - 260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice respectivement. Les surfaces microporeuses sont alors estimées à  $240 - 140 - 170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  respectivement. De plus, les volumes des micropores sont estimés à  $0,12 - 0,08 - 0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice, soit un pourcentage par rapport au volume total des pores de 23, 23 et 17% respectivement.

Les distributions du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice selon la méthode BJH sont ensuite représentées sur la Figure 102 suivante :

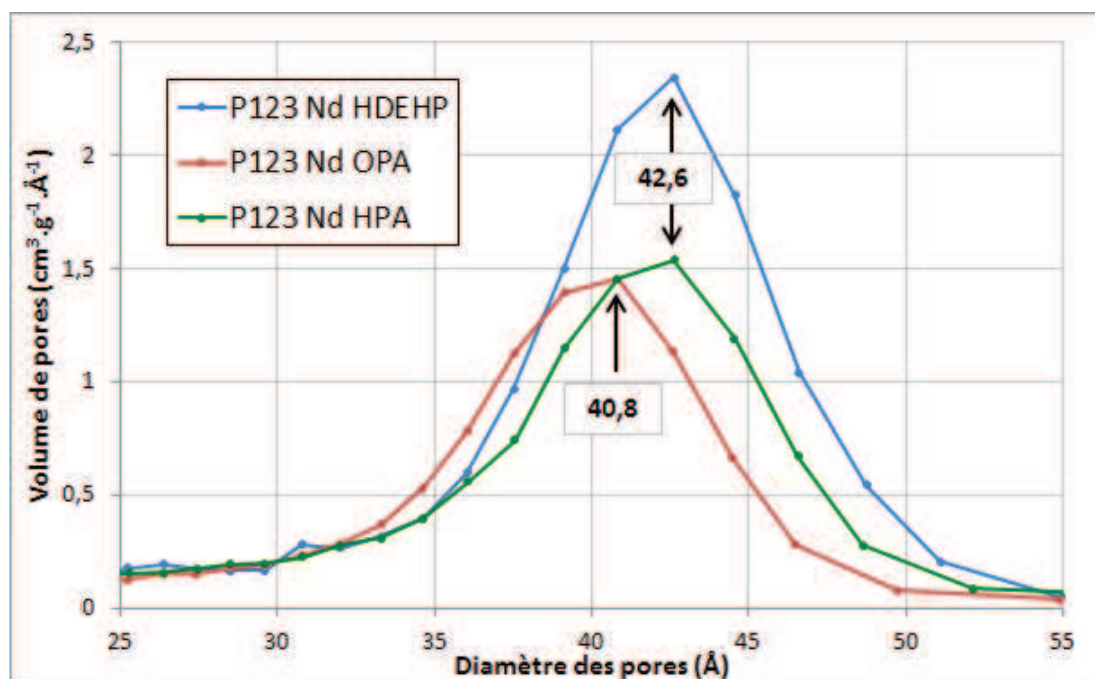


Figure 102 : Distribution du volume des pores en fonction de leurs diamètres pour les poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées selon la méthode BJH

Les distributions montrent un seul pic pour chacune des poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice avec un diamètre de pore de 4,3 – 4,1 – 4,3 nm respectivement.

## V.2. Discussion sur l'effet des ligands

L'ensemble des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice est résumé dans le Tableau 43 ci-dessous :

Poudre	$d_{10}$ (nm)	$a$ (nm)	$d_{BJH}$ (nm)	$e_{mur}$ (nm)	$V_T$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	% $V_{micro}$	$A_{surf,BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$A_{surf,t}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$A_{surf,micro}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
P123@silice	8,7	10,1	4,7	5,4	0,8	6	360	260	100
P123-Nd-HDEHP@silice	8,3	9,6	4,3	5,3	0,52	24	540	300	240
P123-Nd-OPA@silice	7,9	9,7	4,1	5,6	0,35	20	370	230	140
P123-Nd-HPA@silice	8,4	9,1	4,3	4,8	0,48	17	430	260	170

Tableau 43 : Récapitulatif des résultats des analyses SAXS et BET des poudres P123@silice, P123-Nd-HDEHP@silice, P123-Nd-OPA@silice et P123-Nd-HPA@silice calcinées

D'après les analyses par SAXS, la poudre P123-Nd-OPA@silice présente une structure hexagonale 2D bien structurée avec la présence de trois pics de diffraction, comme cela était le cas en présence de complexe Nd-HDEHP, alors que c'est beaucoup moins marqué pour les poudres contenant les



complexes Nd-HPA. Le ligand HPA aurait un effet structurant des micelles moins important que les autres ligands OPA et HDEHP.

Comme pour les autres essais contenant un complexe, le ratio de volume microporeux sur le volume poreux total est de l'ordre de 20%, bien supérieur au cas P123 seul ou P123 et Nd. Cela va dans le sens de l'hypothèse que les complexes sont plutôt dans la périphérie des micelles : après calcination les chaînes alkyles des complexants vont former cette microporosité. Si les complexes se trouvaient dans le cœur des micelles ils auraient un effet sur la mésoporosité et non la microporosité. De plus le taux de volume microporeux de la poudre P123-OPA-Nd@silice est plus grand que pour la poudre P123-HPA-Nd@silice, respectivement 23% et 17%. Cela confirme les conclusions précédentes ainsi que celles développées dans les chapitres précédents, à savoir que la diminution de la chaîne alkyl du ligand (8 C dans le cas de l'OPA et 6C pour l'HPA) entraîne une plus faible interaction du complexe avec la couronne des micelles.

Comparativement à la poudre contenant les complexes à base d'HDEHP, celle contenant les complexes à base d'OPA présente pratiquement la même structuration. Ces complexes auraient donc sensiblement le même comportement en solution, ce qui va dans le même sens que les observations faites sur la stœchiométrie des complexes dans le chapitre III.

## VI. Conclusion

Les études structurales, surfaciques et porales ont permis d'apporter plusieurs conclusions sur les effets des constituants de la solution initiale tels que le tensioactif P123, certains lanthanides et certains ligands organophosphorés sur la poudre de silice obtenue après la précipitation par voie sol-gel.

La première conclusion est relative aux conditions expérimentales utilisées dans cette thèse pour la formation de la poudre de silice. En effet, dans le procédé de séparation développé dans cette thèse, les conditions expérimentales sont très éloignées des conditions généralement utilisées pour synthétiser un matériau mésoporeux de type SBA-15 à partir du tensioactif P123 et du précurseur de silice TEOS tel que décrit par **Zhao et al.**. Ces différences concernent :

- Une acidité de la solution moindre (pH 4 au lieu d'un pH < 1)
- Une température plus basse (23°C au lieu de 35/80°C)
- Une concentration en réactifs plus faible (4 fois moins de P123 et un ratio TEOS/P123 = 3,5 au lieu de 2,2)

L'obtention d'une poudre de silice structurée n'est pas assurée avec de telles conditions expérimentales. Or, les analyses par SAXS ont permis de mettre en évidence l'existence d'une faible structuration de la poudre à base de P123. En faisant l'hypothèse d'une structure hexagonale, il a été observé que le paramètre de maille n'était pas très éloigné de celui de Zhao (10,1 au lieu de 11 nm). Par ailleurs les analyses BET ont montré que la surface de la poudre était relativement faible (autour de 360 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) comparée aux données de la littérature qui donne des surfaces allant jusqu'à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la SBA-15.

Par la suite, plusieurs effets sur la poudre P123@silice ont été étudiés par analyses SAXS et BET, ils concernent :

- L'influence du néodyme
- L'influence du ligand HDEHP
- L'influence des complexes Ln-HDEHP
- L'influence des complexes Nd-ligand (ligand = HDEHP, OPA ou HPA)

Concernant tout d'abord la structuration des différentes poudres, il a été montré que la présence de Nd, de ligand, de complexes Ln-HDEHP ou de complexes Nd-ligand améliorent la structuration dans la poudre avec une structure hexagonale 2D. La meilleure structuration est d'ailleurs obtenue lorsque les complexes lanthanides-HDEHP sont présents quel que soit le lanthanide utilisé.

Les résultats concernant le paramètre de maille ( $a$ ) en supposant une structure hexagonale 2D, le rayon des pores ( $r_{\text{BJH}}$ ) ainsi que l'épaisseur du mur ( $e_{\text{mur}}$ ) sont présentés sous la forme d'histogrammes sur la Figure 103 suivante :

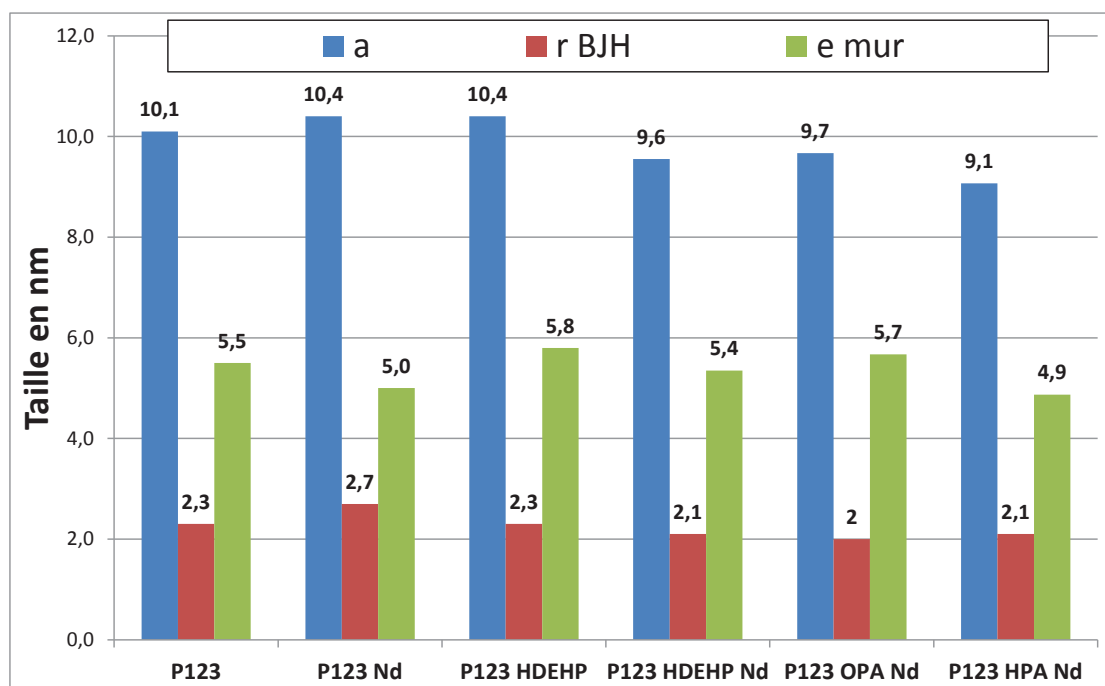


Figure 103 : Ensemble des résultats concernant  $a$ ,  $r_{\text{BJH}}$  et  $e_{\text{mur}}$  des poudres calcinées étudiées

En premier lieu, la présence du néodyme dans la solution initiale induit après la transition sol-gel une diminution de l'épaisseur du mur de la poudre de silice, passant de 5,5 nm pour la poudre P123 à 5 nm pour la poudre P123 Nd. Le néodyme semble donc se comporter comme un sel qui absorbe l'eau dans sa sphère d'hydratation et par conséquent déshydrate les chaînes POE des micelles de P123. Cela implique un partage des sphères d'hydratation des chaînes POE et donc une diminution de l'épaisseur du mur. Cet effet est similaire à celui connu sous le terme anglais de « salting out » ou l'effet de sel en français.

Cependant, il semble que le néodyme augmente la taille des pores de la poudre P123@silice passant d'un rayon de 2,3 à 2,7 nm en supposant que les pores sont cylindriques. Cette augmentation de la taille des pores signifierait que la taille du cœur des micelles de P123 augmente en présence de Nd alors que celui-ci ne réagit pas avec le cœur, ou tout du moins celui-ci reste en solution lors de la



précipitation de la poudre P123-Nd@silice (voir chapitre III). Or dans le cas d'une déshydratation de la couronne de POE sous l'effet de sel, les chaînes POE les plus proches du cœur micellaire deviennent moins hydrophiles et peuvent ainsi intégrer le cœur de la micelle. De ce fait, ces chaînes POE déshydratées n'interagissent pas avec le précurseur de silice lors de la polycondensation des silanols. Dans ce cas, la partie des chaînes POE s'apparentant au cœur de la micelle de P123 ne participe donc pas à la formation du mur de silice et la taille des pores est plus élevée.

En second lieu, les résultats obtenus sur la taille des pores qui ne présentent qu'une faible diminution de celle-ci pour une poudre issue d'une solution contenant les complexes, confirment que les complexes sont alors en interaction avec la couronne des micelles plutôt qu'avec le cœur. Si tel avait été le cas, les micelles auraient été gonflées par les complexes et la taille des pores aurait augmenté. Cette hypothèse est cohérente avec celle émise lors des analyses par SANS du système comprenant le P123, le Nd et le ligand HDEHP (chapitre IV) où il est apparu que le modèle de sphères dures avec attraction était le plus adéquat pour décrire la solution micellaire.

Les résultats concernant les aires des surfaces spécifiques totales, les volumes poreux et les pourcentages de volume microporeux sont résumés sur la Figure 104 suivante :

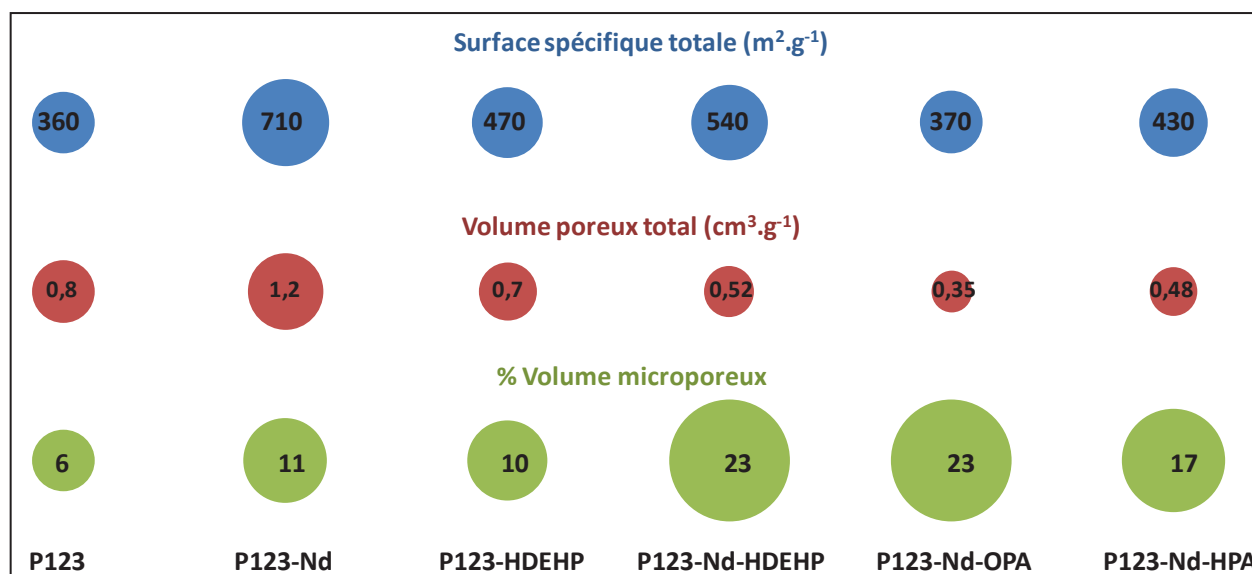


Figure 104 : Ensemble des résultats concernant les différentes surfaces des poudres calcinées étudiées

La Figure 104 renseigne tout d'abord sur l'influence du néodyme en solution micellaire : les différentes analyses montrent que la poudre issue de cette solution contenant le P123 et le Nd présente un volume poreux total nettement plus important que pour les autres poudres. Ces résultats s'expliqueraient par la présence de sels au sein de la solution. Les nitrates de néodyme favorisent en effet la transition sphere-to-rod des micelles de P123 lors de la polycondensation par voie sol-gel. Il est à préciser que l'augmentation de la surface totale et du volume poreux de la poudre P123-Nd@silice par rapport à la poudre P123@silice est particulièrement significative alors que la concentration en Nd est très faible (0,14 mmol.L<sup>-1</sup>).

Enfin, la Figure 104 met en évidence l'influence de la présence des complexes de Nd-HDEHP dans la solution initiale de P123. Comme il a été vu précédemment, les poudres ont une meilleure structuration en présence de complexes. De plus, dans le chapitre III, il a été observé une disparition de ces complexes de la solution lors de l'étape de précipitation de la phase de silice, signifiant qu'ils

sont contenus dans la poudre. Or il apparaît que la surface totale et la microporosité sont en augmentation pour les poudres contenant les complexes Nd-Ligands, vérifiant l'hypothèse selon laquelle leur présence au sein de la poudre favorise la formation des micropores après calcination. Les résultats d'adsorption-désorption d'azote des poudres contenant ces complexes, confirment les hypothèses émises dans le chapitre IV, à savoir une interaction de ces complexes plutôt dans la périphérie extérieure des micelles de P123. Des analyses complémentaires (TEM et EDS par exemple) sur les poudres permettraient de connaître la répartition du Nd au sein de la poudre.

En conclusion, les solutions micellaires contenant du néodyme complexé par des ligands organophosphorés permettent de former une poudre structurée en phase hexagonale, dans des conditions peu propices à la polycondensation et transition sol-gel. Les différentes hypothèses émises dans les chapitres précédents restent cohérentes avec les observations faites sur ces poudres après la précipitation des micelles. Cela permet notamment de valider le comportement des complexes au sein de la solution micellaire et leur influence sur la structuration des poudres de silice obtenues après la transition sol-gel.



# Conclusion



## Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur le développement d'une méthode innovante dans le cadre de la décontamination de certains effluents aqueux provenant des usines et des ateliers de décontamination du site d'Areva La Hague. Les effluents concernés dans cette étude sont des effluents aqueux produits dans ces ateliers et contenant : (i) des tensioactifs (utilisés par décrocher les graisses des parois métalliques de pièces contaminées) ; (ii) des composés organiques (provenant justement de ces graisses) ; (iii) des composés ioniques tels que les actinides contenus en faible teneur dans les graisses polluantes. Le procédé actuel utilisé pour le traitement des pièces métalliques contaminées en surface par une couche organique et des traces d'ions polluants se fait en deux étapes :

- Une première étape de solubilisation de la pollution dans des micelles de tensioactifs
- Une seconde étape d'évaporation de la solution micellaire contenant les polluants.
- L'objectif de l'étude a consisté à proposer une alternative à cette étape d'évaporation très énergivore par un procédé innovant compatible avec la solution micellaire à traiter et en adéquation avec les filières de déchets classiques du nucléaire. Pour y parvenir, nous avons développé une étape de co-précipitation des micelles dans une phase de silice contenant la pollution par voie sol-gel.

Dans un premier temps, nous avons défini un système de référence à la fois pour valider ce procédé innovant mais également pour comprendre les mécanismes mis en jeu à chacune de ses étapes :

Le cas d'une pollution purement organique telle que le tributylphosphate (TBP) a fait l'objet d'une étude en préambule de cette thèse. Il a été montré que des micelles de tensioactifs non ioniques de type copolymère tribloc (P123) permettent de solubiliser le TBP d'une part et d'autre part l'ajout d'un précurseur de silice de type alcoxysilane (tétra éthyl orthosilicate TEOS) permet ensuite de précipiter ces micelles contenant le TBP, évitant alors l'étape coûteuse d'évaporation. Le déchet final est ainsi une poudre de silice contenant les micelles de tensioactif et la pollution organique simulée ici par le TBP.

L'objectif suivant a été d'adapter ce procédé de solubilisation micellaire suivi d'une précipitation d'un solide à base de silice au traitement d'un effluent contenant cette fois uniquement une pollution ionique et des micelles tensioactif. Ce type de pollution nécessite l'ajout d'un composé susceptible de permettre la solubilisation micellaire de ces ions. Pour y parvenir, ce composé se doit d'interagir avec le cation pour former une espèce insoluble dans l'eau et préférentiellement soluble dans les micelles de tensioactifs. Le choix de ce composé organique s'est porté sur des molécules organiques complexantes du cation étudié et faiblement solubles. L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I nous a permis de dégager plusieurs familles de composés envisageables pour complexer des cations et ainsi former des complexes hydrophobes interagissant potentiellement avec les micelles. Dans le cas particulier qui nous intéresse, les espèces présentes dans la solution sont donc de nature suivante :

- Des tensioactifs non ioniques sont préférés pour éviter les contre ions indésirables pour le conditionnement en matrice vitreuse et d'autre part ils doivent être solubles en milieu acide. Ces tensioactifs ainsi choisis sont alors non ioniques avec une chaîne hydrophobe de type

alkyl et une chaîne hydrophile composé de groupement polyoxyde d'éthylène comme le P123

- Les molécules complexantes (ligands) choisies ont un caractère polaire grâce à un groupement bêta-dicétonate ou phosphate ou phosphonate et possèdent une chaîne alkyl de longueur variable
- Les cations choisis comme simulant la présence d'actinides dans les effluents sont alors les lanthanides et plus spécifiquement le néodyme

La finalité du procédé de décontamination appliquée à une pollution ionique est donc l'obtention d'une solution exempte de toute pollution et d'un déchet sec sous forme de poudre de silice contenant en son sein la pollution de l'effluent.

Un système de référence a alors été défini dans le chapitre III pour simplifier la composition de l'effluent, ce système comprend :

- Un tensioactif non ionique : le copolymère tribloc P123
- Une molécule complexante : l'acide bis-(2-héthylhexyl)phosphate HDEHP
- Un cation : le néodyme faisant partie de la famille des lanthanides
- Un précurseur de silice : le tétra éthyle orthosilicate TEOS

Des études phénoménologiques ont d'abord été réalisées à partir de ce système de référence afin de valider la faisabilité du procédé de décontamination puis de comprendre les différents mécanismes en jeu au cours des deux étapes de ce procédé.

La première étude a consisté à démontrer que le procédé permet une totale décontamination de l'effluent. Ainsi des analyses par diffusion de la lumière et par spectrométrie plasma ont permis de suivre l'évolution du système de référence tout au long du procédé. Il en résulte que l'objectif a été atteint avec une décontamination totale de l'effluent en micelles de tensioactifs et en cations. Le déchet final obtenu est bien de type solide et la solution est exempte de pollution ionique.

La deuxième étude a consisté à proposer des mécanismes mis en jeu à chaque étape du procédé par l'étude pas à pas des différentes interactions intervenants entre les différentes espèces présentes. Des analyses en spectrométrie RMN ont montré que le ligand HDEHP utilisé permet de complexer le néodyme en solution et de former des complexes Nd – HDEHP avec une diffusion et une mobilité réduite en solution. Les analyses par diffusion de neutrons aux petits angles ont montré que les complexes ainsi formés interagissent préférentiellement avec la couronne des micelles de P123. Il a été procédé tout d'abord à l'analyse des micelles de P123 seules se comportant comme des objets sans interactions attractives ou répulsives. Puis l'analyse des micelles de P123 en présence des complexes Nd – HDEHP a permis de modéliser ce système comme des objets avec une interaction attractive. Enfin, l'augmentation de la concentration en complexes modifie le modèle qui devient un modèle de micelles agrégées entre elles. L'interaction complexes – micelles induit ainsi la formation de gros objets en solution et montrent que ces gros objets possèdent une agrégation fractale.

Ensuite, des analyses par diffusion de la lumière ont également montré que ces objets peuvent se séparer de la solution par précipitation in-situ d'une phase de silice induite par l'ajout du TEOS. Par la suite, des analyses en diffusion des rayons X et des analyses d'adsorption-désorption de gaz réalisées sur le déchet solide final ont mis en évidence d'une part l'organisation du solide à base de silice selon

une structure de type mésoporeuse en phase hexagonale 2D. D'autres parts, il a été montré que la présence des complexes Nd-HDEHP au sein de la poudre provoque l'accroissement de la part de la microporosité (23%) après calcination de la poudre. Ceci va dans le sens d'une interaction complexes (HDEHP-Nd)– micelles, préférentiellement dans la couronne des micelles. Ce résultat confirme les observations faites en solution par SANS et DLS.

Le procédé alternatif développé dans ce manuscrit permet donc la décontamination d'un système de référence simulant la composition d'un effluent réel. Il convient ensuite d'étudier le champ d'action de ce procédé avec l'utilisation d'autres composés parmi chaque constituant du système. La nature du tensioactif, la nature du ligand et la nature du cation ont ainsi été étudiées et ont permis d'établir les conclusions suivantes :

- **L'effet de la nature du tensioactif** a été étudié grâce au remplacement du P123 par trois autres tensioactifs non ioniques avec pour seule différence la nature de leur chaîne hydrophobe composant le cœur des micelles : le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, le Triton X-100 et l'Igepal co-630. Il a été conclu que l'utilisation de ces tensioactifs ne permet pas de stabiliser la totalité des complexes Nd – HDEHP en solution, induisant une décontamination partielle de l'effluent. Des analyses supplémentaires ont été réalisées sur le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> et le Triton X-100 en augmentant leur concentration pour permettre une stabilisation complète des complexes en solution. Cependant la deuxième étape du procédé n'a pas permis de précipiter toutes les micelles et les complexes après l'ajout du TEOS. Il s'avère alors que l'utilisation d'autres tensioactifs n'a pas abouti à de meilleurs résultats concernant la décontamination de l'effluent comparé au P123.
- **L'effet de la nature du ligand** a été étudié grâce à deux familles de complexes différents. La première famille est celle des béta-dicétones par l'utilisation de l'acétylacétone et l'heptanedione afin de faire varier l'hydrophobicité de la chaîne carbonée. Il en résulte que les deux ligands béta-dicétonates ne permettent pas de complexer le Nd dans les mêmes conditions expérimentales que le système de référence. L'optimisation des conditions a permis au ligand acétylacétone de complexer le néodyme en solution contrairement au ligand heptanedione. Cependant malgré cette optimisation, la précipitation par voie sol-gel n'induit aucune séparation des complexes Nd – acétylacétone. Il a été conclu que ces complexes présentent une trop grande hydrophilie et n'interagissent pas avec les micelles de P123.

La deuxième famille concerne la famille des ligands alkylphosphonates où la chaîne alkyl varie de deux à huit carbones afin d'étudier l'influence de la balance hydrophile – lipophile de ces ligands sur le comportement des éventuels complexes Nd – ligand. Il en résulte que tous les alkylphosphonates testés ont permis de complexer le Nd en solution micellaire. De plus, après l'étape de précipitation par voie sol-gel, il a été montré que les alkylphosphonates possédant six et huit carbones permettent de séparer totalement les complexes de la solution contrairement aux alkylphosphonates possédant entre deux et quatre carbones qui ne permettent pas ou partiellement une séparation des complexes. Ainsi des études structurales surfaciques et porales complémentaires ont été réalisées sur les alkylphosphonates permettant une totale décontamination. Il en a été déduit que comme pour le système de référence, le déchet final est une poudre mésoporeuse structurée en phase hexagonale 2D et possédant une forte microporosité (entre 16 et 23%). Cela permet



d'étendre ainsi le champ d'action du procédé de décontamination avec des ligands autres que l'HDEHP.

- **L'effet de la nature du cation** a été étudié pour la série des lanthanides de degré d'oxydation +III afin d'évaluer les potentialités de ce procédé. Pour ce faire trois autres lanthanides tels que le lanthane, le samarium et l'euprium ont été testés. Il a été montré que leur décontamination est totale, de façon similaire à celle du néodyme. Par ailleurs, les poudres de silice issues des solutions contenant ces lanthanides présentent toutes une structuration en phase hexagonale 2D laissant présager du même comportement des complexes Ln-HDEHP en solution micellaire. Le procédé est donc compatible avec la présence quelconque d'un lanthanide +III simulant des actinides mais aussi en présence d'un mélange de lanthanide qui a fait l'objet d'une étude annexe.

Ces travaux de thèse ont ainsi permis de développer un procédé optimisé de récupération des ions d'une solution micellaire afin de traiter un effluent contaminé. Le champ d'action du procédé et les différents mécanismes en jeu ont été définis et analysés pour permettre une compréhension globale des différentes étapes du procédé et de son efficacité. La Figure 105 suivante récapitule de manière synthétique l'ensemble des travaux menés au cours de cette thèse.

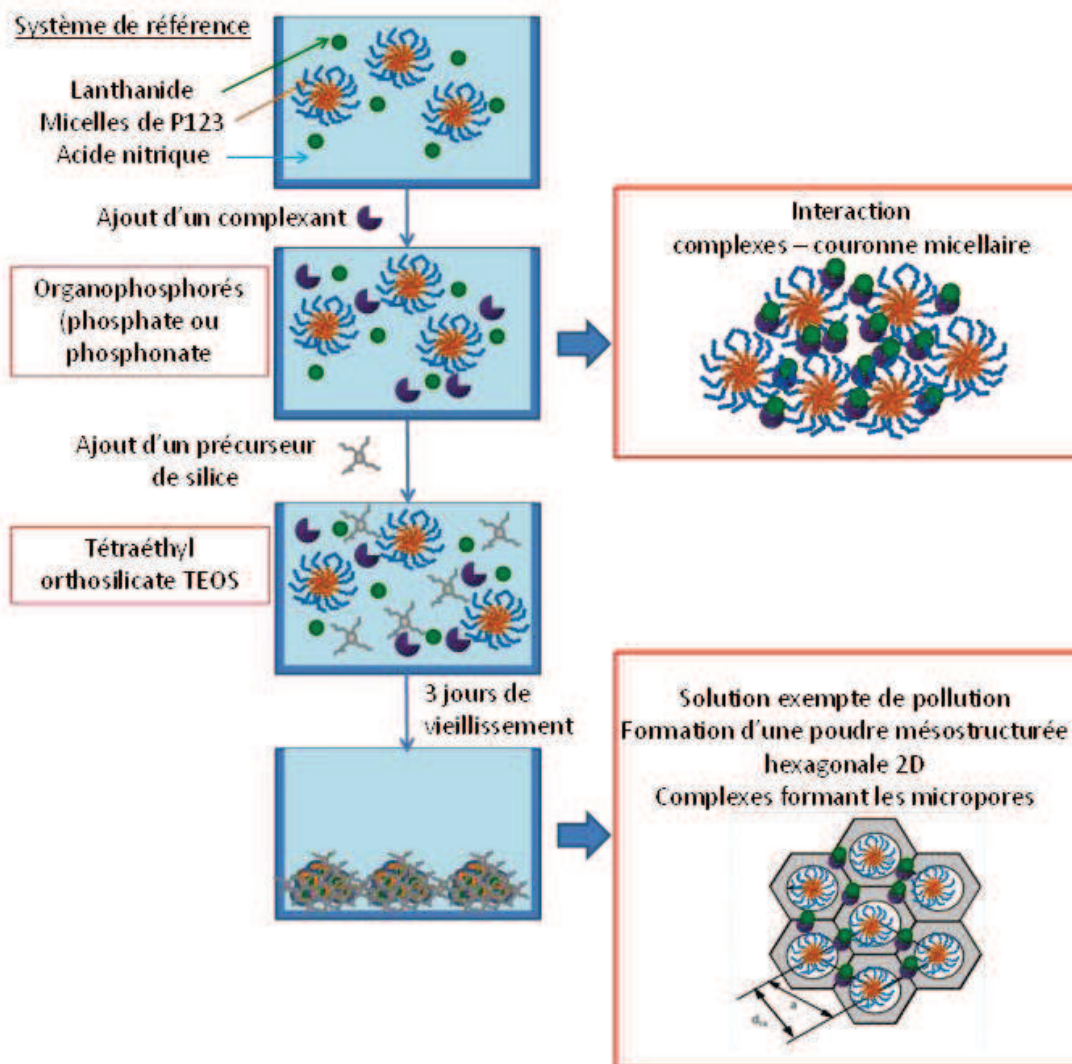


Figure 105 : Représentation de l'ensemble du procédé de décontamination d'un effluent modèle

Les perspectives sont nombreuses concernant le développement de ce procédé de décontamination. Notamment concernant la première étape, les différentes études ont été réalisées en présence d'un seul type de pollution organique ou inorganique or la présence simultanément des deux types de pollution pourrait mettre en évidence des synergies au sein du procédé. Par ailleurs, le système de référence est une simplification de la composition d'un effluent réel qui peut contenir une multitude de composés pouvant interagir les uns aux autres. Des études sur système plus complexes, voire réels, pourront être entreprises grâce aux premiers résultats obtenus dans ces travaux de thèse.

Ensuite, la deuxième étape permet nombre d'études complémentaires pour permettre d'améliorer la structuration de la poudre et le confinement des différentes pollutions au sein même de la poudre. Le précurseur de silice, les différents composés ainsi que les conditions expérimentales ont une grande influence sur la synthèse d'une poudre mésoporeuse. Des observations supplémentaires de la poudre seraient intéressantes à effectuer par des techniques d'imagerie telle que la microscopie à transmission. Par ailleurs, des études sur la compatibilité de la poudre avec les matrices classiques de conditionnement et le confinement de la pollution au sein de la poudre pourront être réalisées dans le cadre de la mise en œuvre industrielle du procédé.



# Annexes



## Annexe 1 : Etude de la récupération du TBP dans des phases micellaires précipitées (Chapitre I)

Cette annexe concerne l'étude de la récupération du TBP dans des phases micellaires précipitées qui montre la faisabilité du procédé de séparation des molécules organiques polluants d'un effluent micellaire. Cette étude a fait l'objet d'un stage de Master 2 d'une durée de six mois, effectué par Ceylan Celebi au sein de notre équipe.

### 1.1. Rappel du contexte et du procédé de solubilisation

Actuellement à La Hague, les usines de retraitement et les ateliers de décontamination traitent des effluents issus de procédés utilisant des solvants organiques tout au long du cycle du combustible. Ces solvants organiques, appelés « graisses » peuvent contaminer les canalisations et les appareils métalliques. La forte affinité des graisses pour ces surfaces engendre la formation d'une fine couche organique pouvant contenir des radionucléides. Cette pollution est traitée actuellement par un procédé de solubilisation des graisses permettant de les décoller des surfaces métalliques qui se trouvent alors être décontaminées. L'effluent résultant de ce procédé est donc composé de tensioactifs, et des graisses solubilisées au sein des micelles de tensioactifs (les radionucléides quant à eux sont libérés en solution et sont traités par le procédé développé dans cette thèse).

Il convient alors de procéder au traitement de cet effluent et c'est alors qu'une alternative à l'étape d'évaporation actuellement utilisée, basée sur la précipitation des micelles contenant les graisses par l'ajout d'un précurseur de silice, a été développée au CEA. En effet, l'ajout du précurseur de silice provoque la formation d'une phase de silice entraînant toute la pollution (micelles et graisses) par précipitation et une transition sol-gel.

### 1.2. Etude de faisabilité de la récupération des graisses dans une phase minérale

Il a été effectué une étude de faisabilité de ce procédé alternatif par voie sol-gel sur une solution modèle contenant le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et TBP à  $1,6 \text{ g.L}^{-1}$  dans un milieu d'acide nitrique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il a été ajouté à cette solution un précurseur de silice tel que le TEOS à  $35 \text{ g.L}^{-1}$  afin d'initier une précipitation par voie sol-gel.

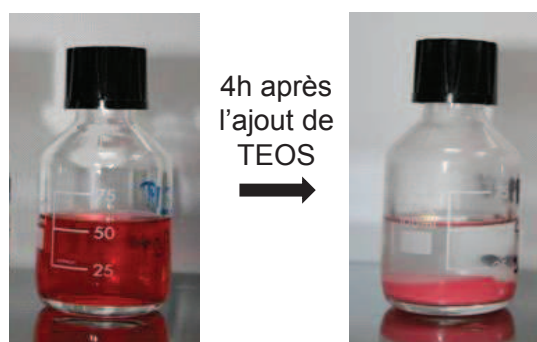
L'analyse quantitative de la solution avant et après l'ajout de TEOS et un vieillissement de quatre heures par RMN du phosphore donne les résultats présentés dans le Tableau 44 suivant :

	Concentration en phosphore avant l'ajout de TEOS	Concentration en phosphore après l'ajout de TEOS et 4 heures de vieillissement
Solution initiale contenant le P123 et le TBP en milieu d'acide nitrique	$1,6 \text{ g.L}^{-1}$	$0,3 \text{ g.L}^{-1}$

Tableau 44 : Résultats des analyses quantitatives par RMN du phosphore sur la solution contenant le P123 et le TBP en milieu acide avant et après l'ajout de TEOS et un vieillissement de 4 heures

Les résultats de l'analyse quantitative par RMN  $^{31}\text{P}$  montrent que la concentration en TBP diminue de manière significative pour atteindre la teneur en TBP correspondant à sa solubilité maximale dans l'eau. Le procédé de solubilisation associé à la précipitation par voie sol-gel a donc permis de décontaminer l'effluent en TBP ne laissant que la partie soluble du TBP.

Par ailleurs, la solution contenant le P123 et le TBP a été colorée en rouge à l'aide d'un composé lipophile pour permettre d'observer la réaction de précipitation par voie sol-gel. Les clichés de la solution avant et après l'ajout de TEOS sont représentés sur la Figure 106 suivante :



**Figure 106 : Clichés de la solution contenant le P123 et le TBP avant et après l'ajout de TEOS et 4 jours de vieillissement**

L'observation visuelle permet également de montrer la faisabilité du procédé de décontamination et du confinement du TBP dans une matrice minérale précipitée. En effet, les clichés montrent que le surnageant de la solution contenant le P123 et le TBP après l'ajout de TEOS et un vieillissement de quatre heures est complètement limpide, attestant ainsi d'une décontamination de l'effluent par la formation d'une phase de silice contenant les micelles et le TBP coloré en rouge.

Par la suite, diverses études ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes de précipitation des micelles contenant les molécules organiques mis en jeu dans l'effluent contaminé. Deux études sont présentées dans les paragraphes suivants :

- Une étude sur la cinétique de précipitation des micelles contenant le TBP
- Une étude sur la formation de la phase minérale

Différentes techniques d'analyses permettront d'apporter des éléments de compréhension concernant les deux études précitées. Les techniques à notre disposition sont des techniques utilisant le principe de la diffusion d'un rayonnement avec notamment la diffusion dynamique de la lumière, la diffusion des neutrons aux petits angles et la diffusion des rayons X aux petits angles.

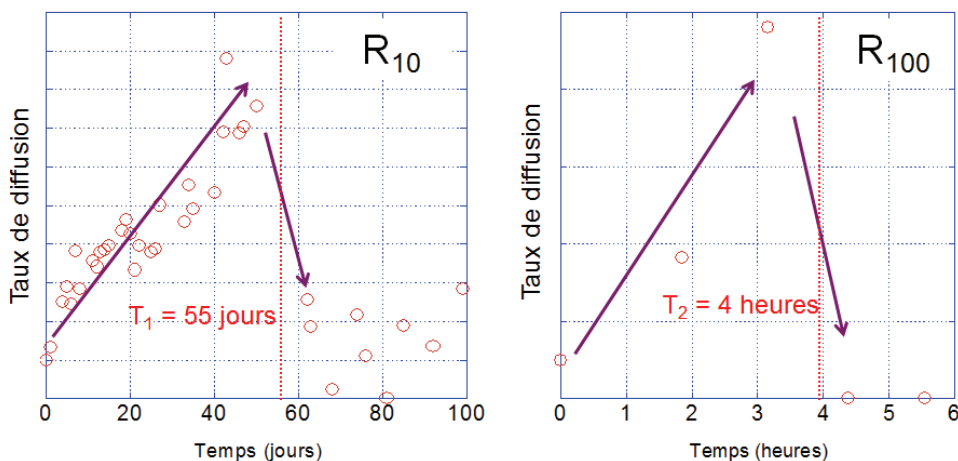
### **1.3. Etude de la cinétique de précipitation des micelles en solution**

Deux solutions ont été préparées afin d'étudier la cinétique de précipitation des micelles en solution lors de l'ajout du précurseur TEOS. Ces solutions présentent une différence dans la quantité ajoutée de TEOS à la solution micellaire. On définit alors le ratio  $R_x$  comme le rapport entre la concentration molaire en TEOS et la concentration molaire en P123 tel que :

$$x = \frac{[TEOS]}{[P123]}$$

Les deux solutions contiennent ainsi le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ , le TBP à  $1,6 \text{ g.L}^{-1}$  dans un milieu d'acide nitrique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Cependant l'ajout de TEOS diffère pour les deux solutions, l'ajout de TEOS dans la première solution correspond à un ratio  $R_{10}$  tandis que l'ajout de TEOS dans la deuxième solution correspond à un ratio de  $R_{100}$ .

Les deux solutions sont ensuite analysées par DLS et les résultats obtenus en représentant le taux de diffusion en fonction du temps pour chacune des solutions sont présentés sur la Figure 107 suivante :



**Figure 107 : Représentation du taux de diffusion en fonction du temps pour les solutions contenant le P123, le TBP et le TEOS à différents ratios  $R_x$  ( $T=0$  correspond à l'ajout du TEOS)**

Les résultats des analyses DLS des solutions contenant le P123 et le TBP à différents ratios  $R_x$  de TEOS montrent que la quantité de TEOS influe sur la cinétique de la réaction de précipitation. En effet, il apparaît que l'effondrement du taux de diffusion, caractéristique du début de la précipitation de la phase minérale, intervient après un temps plus court ( $T_2 = 4 \text{ heures}$ ) pour un ratio de  $R_{100}$  comparé à un temps plus long ( $T_1 = 55 \text{ jours}$ ) pour un ratio de  $R_{10}$ . Ainsi, l'augmentation de la concentration en TEOS accélère la cinétique de précipitation de la phase de silice. Le meilleur ratio est donc  $R_{100}$  qui correspond à une concentration massique en TEOS de  $35 \text{ g.L}^{-1}$  pour le P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ .

Par la suite, la solution contenant le P123, le TBP et le TEOS au ratio  $R_{100}$  a été analysée par SANS à différents temps afin de mettre en évidence le début de la précipitation de la phase de silice. Les courbes de diffusion de cette solution à différents temps sont présentées sur la Figure 108 suivante :



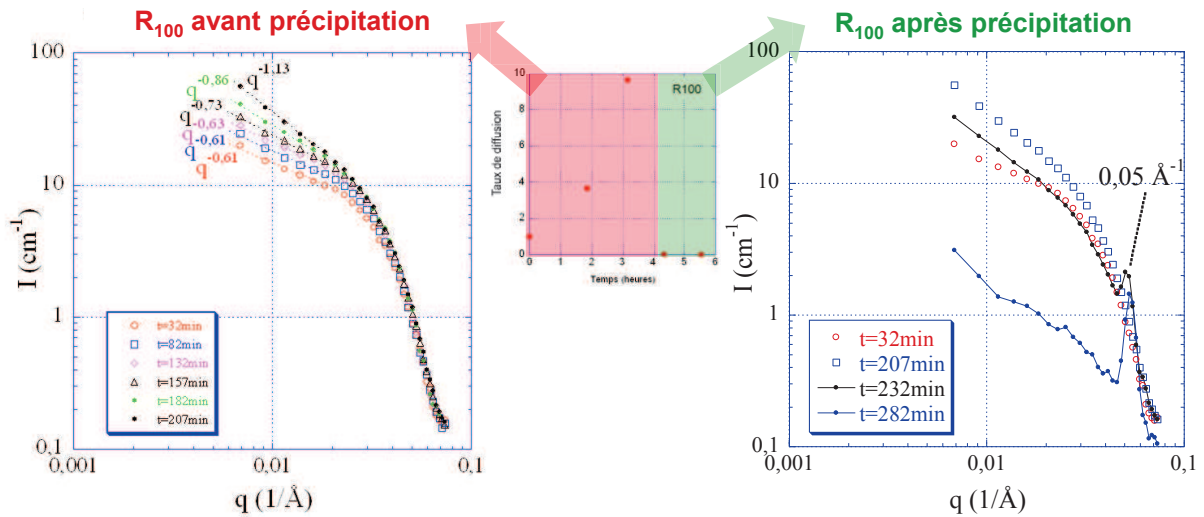


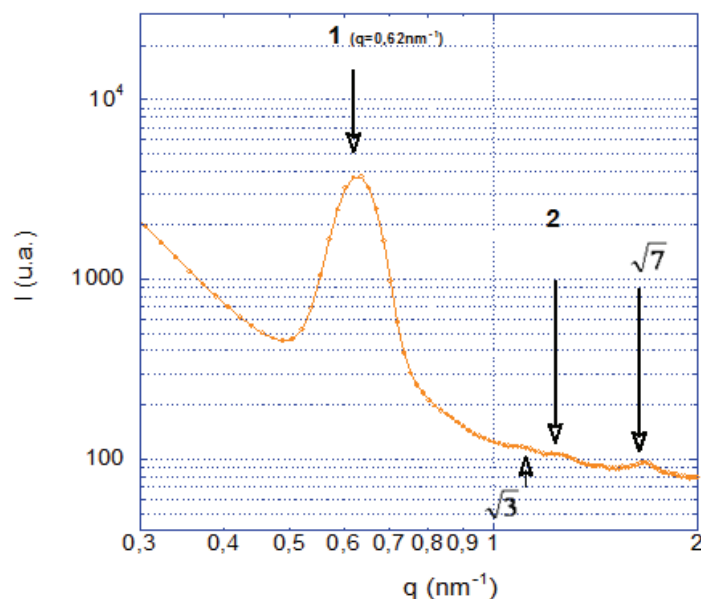
Figure 108 : Courbes de diffusion par SANS de la solution P123 TBP et TEOS à un ratio  $R_{100}$  ( $t=0$  ajout de TEOS)

Les courbes de diffusion de la Figure 108 permettent d'observer plusieurs phénomènes. Le premier phénomène remarquable concerne les courbes de diffusion correspondant à des temps de cinétique compris entre 32 et 207 min. En effet, aux faibles valeurs de  $q$ , il apparaît que la pente des courbes de diffusion augmente avec le temps et cela est caractéristique d'un changement de forme des micelles de P123 en solution due à l'ajout de TEOS. La valeur de pente s'échelonne entre 0,6 et 1,1 or une pente de 0,6 est synonyme de la présence de micelles sphérique tandis qu'une valeur de pente de 1,1 désigne plutôt des micelles sous formes cylindriques. Il semble donc que sous l'action de TEOS et de la formation d'un réseau de silice, les micelles de P123 se réorganisent différemment et modifient leur forme.

Par la suite, un deuxième phénomène remarquable concerne les courbes de diffusion correspondant à des temps de cinétique supérieur à 207 min présente l'apparition d'un pic de structure des micelles de P123 (à  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ ) avec une faible intensité pour un temps de 232 min, cette intensité du pic de structure est beaucoup plus élevée pour un temps de 282 min. De plus, l'intensité diffusée tend à diminuer dans le temps dès le début de la précipitation. Ces observations attestent d'une disparition des micelles du fait de la précipitation induite par le réseau de silice formée en solution qui agrègent les micelles entre elles. L'apparition du pic de structure met en évidence le début de la précipitation de la phase de silice qui semble donc commencer au bout de 232 min, soit un temps similaire à celui estimé par DLS proche de quatre heures.

#### 1.4. Etude de la formation de la phase de silice

La poudre résultante de la précipitation par voie sol-gel des micelles de la solution contenant le P123, le TBP et le TEOS à un ratio  $R_{100}$  est ensuite analysée par SAXS afin de déterminer la structuration de la poudre. La courbe de diffusion de cette poudre est ainsi présentée sur la Figure 109 suivante :



**Figure 109 : Courbe de diffusion de la poudre issue d'une solution contenant le P123, le TBP et le TEOS à un ratio de  $R_{100}$**

La courbe de diffusion de la poudre précitée présente un pic très intense à une valeur de  $q$  de  $0,62 \text{ nm}^{-1}$  et trois autres pics d'intensité très faibles. Les valeurs de  $q$  des quatre pics normalisées par la valeur de  $q$  du premier pic de Bragg donne la suite  $1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}$  qui est caractéristique des plans (10), (11), (20) et (21) d'une structure hexagonale 2D. Cette structure est similaire à celle d'une poudre de type SBA-15 synthétisée dans des conditions expérimentales très différentes (Zhao et al.). Cela signifie que malgré des conditions peu propices à une structuration hexagonale 2D, la poudre obtenue après la précipitation par voie sol-gel de la solution contenant le P123, le TBP et le TEOS à un ratio  $R_{100}$  possède une structuration similaire à une SBA-15.

## 1.5. Conclusions

Cette annexe a traité de l'étude de la récupération du TBP dans des phases micellaires. Il a été montré la faisabilité du procédé de solubilisation des graisses par les micelles de P123 associée à une précipitation par voie sol-gel de la solution micellaire pour la récupération totale de la partie insoluble du TBP en solution.

Des études sur la cinétique de la réaction de précipitation a permis de déterminer un ratio entre la concentration en TEOS et celle en P123 qui permet d'accélérer la réaction de précipitation et atteindre une précipitation totale des micelles au bout de 4 heures avec un ratio  $R_{100}$ . L'étude cinétique réalisée par SANS a permis d'observer un changement de conformation des micelles de P123 passant d'une forme sphérique à une forme cylindrique. De plus, il a été observé qu'au bout de 4 heures de cinétique, les micelles se structurent en solution à l'aide de la formation du réseau de silice et précipitent ensuite.

L'étude structurale réalisée en SAXS a permis par la suite de montrer que la poudre résultante de la précipitation par voie sol-gel de la solution micellaire contenant le TBP s'organise selon une structure hexagonale 2D similaire à la structuration d'une SBA-15 classique.

En conclusion, un modèle est proposé pour décrire le comportement des micelles de P123 contenant le TBP lors de formation du réseau de silice induisant l'aggrégation des micelles et la précipitation de la phase de silice. Le modèle est représenté sur la Figure 110 suivante :

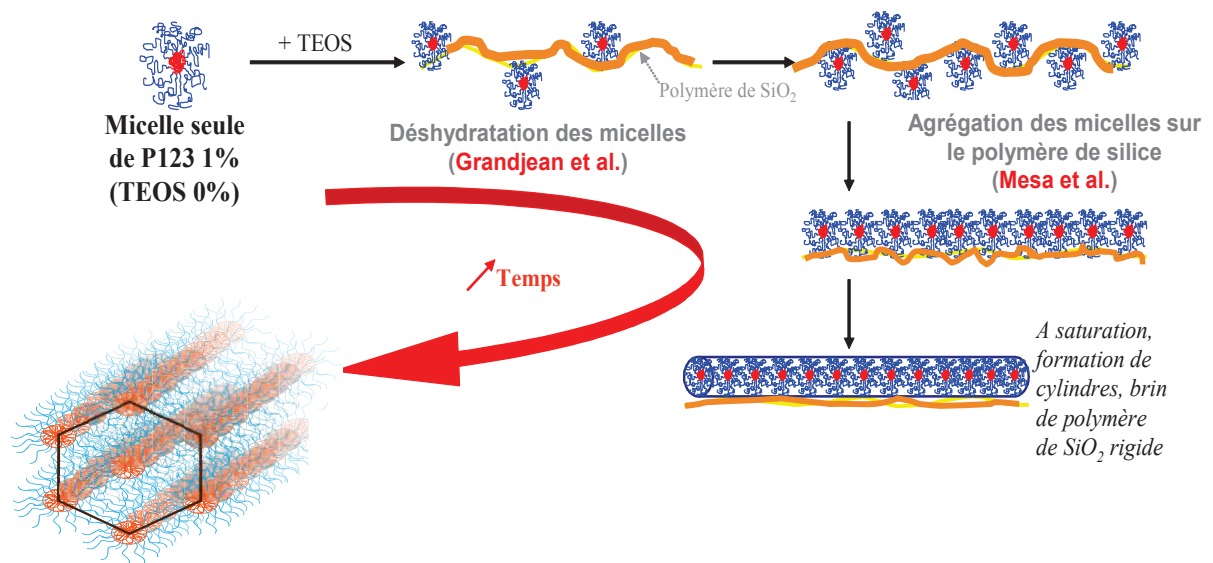


Figure 110 : Proposition de mécanismes mis en jeu lors de la précipitation des micelles de P123 contenant le TBP par entraînement du réseau de silice

## **Annexe 2 : Elucidation du mécanisme de rétention des terres rares en solution tensioactive (Chapitre III)**

Cette annexe présente l'étude du mécanisme de rétention des terres rares en solution tensioactive. Cette étude a fait l'objet d'un stage de Master 2 d'une durée de six mois, effectué par Frédéric Chupin au sein de notre équipe.

### **2.1. Hypothèse sur le mécanisme de rétention**

L'expérience type mettant en évidence le phénomène de rétention du néodyme est celle concernant la filtration d'une solution contenant le tensioactif P123, le néodyme et l'acide nitrique.

Une étude bibliographique a été effectuée sur les principaux mécanismes de rétention possibles et plusieurs hypothèses ont alors été émises par rapport aux interactions éventuelles entre les différents composés présents en solution ainsi que la membrane utilisée pour l'étape de filtration.

Ces hypothèses sont les suivantes :

- La première hypothèse repose sur une interaction possible entre le filtre et le cation et sous-entend que le cation serait retenu soit par interaction électrostatique, soit par chimie de coordination.
- La deuxième hypothèse repose sur une interaction éventuelle entre le tensioactif et le cation et insinue que la rétention s'effectue par une complexation du cation par le tensioactif, notamment pour les tensioactifs de type polymère possédant des chaînes POE.
- La troisième hypothèse repose la présence d'une impureté qui interagirait avec le cation en formant des précipités dont la taille serait supérieure au seuil de coupure du filtre.

L'étude du mécanisme de rétention du cation portera alors sur ces trois hypothèses afin de trouver la cause de la rétention observée du néodyme lors de la filtration d'une solution micellaire de P123.

### **2.2. Etude de l'interaction filtre – cation**

Pour tester cette hypothèse une expérience simple a été réalisée. Il s'agit de filtrer une solution de concentration connue en néodyme et d'analyser par ICP-AES la concentration en cet élément avant et après filtration. De cette manière, si une rétention par le filtre a lieu, la concentration dans le filtrat devrait être plus faible.

L'expérience est réalisée en milieu aqueux en présence d'acide nitrique à pH 4 et pour une concentration en néodyme théorique de 20 mg.L<sup>-1</sup>. De plus, différents filtres sont testés en modifiant leur nature et la taille des pores.

Les résultats des analyses par ICP-AES de la solution de Nd avant et après l'étape de filtration sont présentés dans le Tableau 45 suivant :

	Avant filtration	Après filtration
Concentration en néodyme (mg/L) filtre copolymère acrylique* taille de pore 1,2µm	21	21
Concentration en néodyme (mg/L) filtre acétate de cellulose taille de pore 0,45µm	21	21
Concentration en néodyme (mg/L) filtre copolymère acrylique* taille de pore 0,45µm	21	20,5

Tableau 45 : Résultats ICP pour l'expérience de filtration du néodyme seul avec différents filtres

\*Versapor est le nom des filtres « copolymère acrylique ». C'est le terme qui sera utilisé dans la suite du rapport pour les désigner.

Le tableau 1 montre que la concentration en Nd est constante après l'étape de filtration pour tous les filtres utilisés. Il apparaît alors que le Nd n'interagit pas avec le filtre lors de l'étape de filtration.

La première hypothèse reposant sur une possible interaction entre le filtre et le cation est donc écartée compte tenu des résultats précédents.

### 2.3. Etude de l'interaction tensioactif – cation

Pour comprendre la globalité des interactions entrant en jeu, il est nécessaire d'étudier l'influence de plusieurs paramètres. Dans cette partie, l'influence de la concentration en tensioactif et celle de la concentration en néodyme seront étudiées. Cette étude pourra confirmer que le P123 influe sur la quantité de néodyme retenu. Enfin, la sélectivité de la rétention ainsi que la nature du tensioactif seront étudiées pour déterminer si l'interaction est propre au couple P123 – néodyme ou si d'autres tensioactifs et cations interagissent de la même manière.

#### 2.3.1. Effet de la concentration en polymère et en cation

Dans cette première expérience, qui vise à comprendre les interactions entre tensioactif et cation, les paramètres étudiés sont la concentration en tensioactif et la concentration en cation des solutions.

Des solutions de concentration en tensioactif allant de 1 à 5% massique sont préparées. A ces solutions sont ajoutées une quantité de sel de néodyme afin d'avoir une gamme de concentration allant de 10 à 80 mg/L. La solution initiale d'acide nitrique est à pH 4 puisque c'est dans ces conditions que les expériences donnent de meilleurs résultats. Le filtre utilisé est quelconque puisqu'il a été démontré dans précédemment qu'il n'influe pas sur la rétention. Comme pour les fois précédentes, un échantillon des solutions avant et après filtration est analysé. Les résultats sont présentés en  $C/C_0$  qui est le rapport entre la concentration en néodyme après filtration et la concentration initiale. Cela signifie que plus ce rapport tend vers 0, plus le néodyme est retenu par le filtre. L'expérience suivante a été réalisée dans les conditions classiques d'observation de la rétention avec une concentration en néodyme de 20 mg/L dans une solution d'acide nitrique à pH 4 et pour différentes concentrations en copolymère. La filtration se fait à l'aide d'un filtre Versapor 1,2µm.

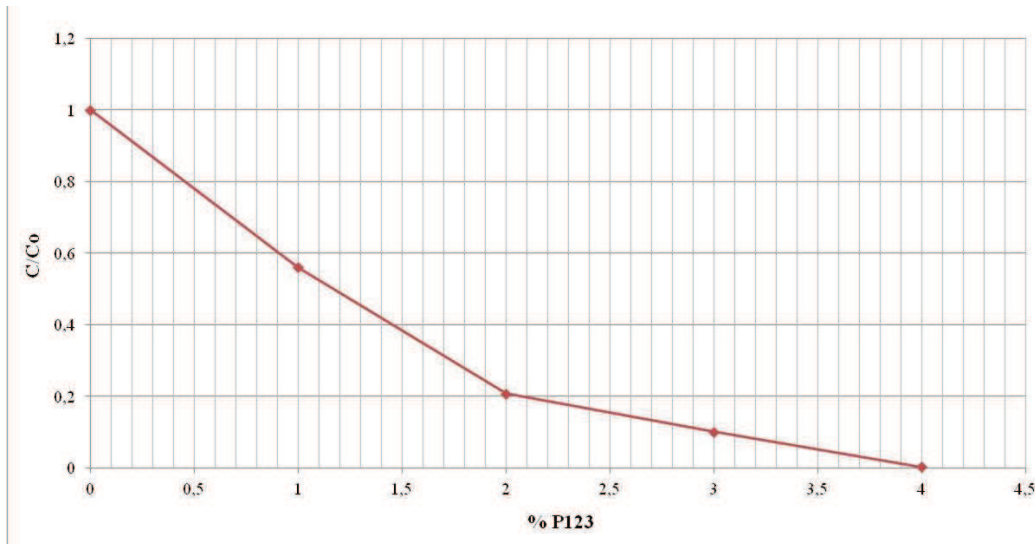


Figure 111 : Représentation de la rétention du néodyme ( $C/C_0$ ) en fonction du pourcentage en P123

La figure 20 montre l'évolution de la rétention avec l'augmentation de la concentration en P123. Elle montre que plus la concentration en P123 augmente et plus la rétention du néodyme est bonne (le rapport  $C/C_0$  devient nul). Ce qui montre que le copolymère joue un rôle dans le phénomène de rétention.

L'hypothèse d'une complexation du P123 avec le néodyme pourrait ici se confirmer mais la nature de cette interaction n'est toujours pas connue.

L'étude de la concentration en cations a également été réalisée. Un point supplémentaire en concentration a été ajouté à 5% afin de confirmer l'amélioration de la rétention lors de l'augmentation de la concentration. Les résultats sont présentés figure 21.

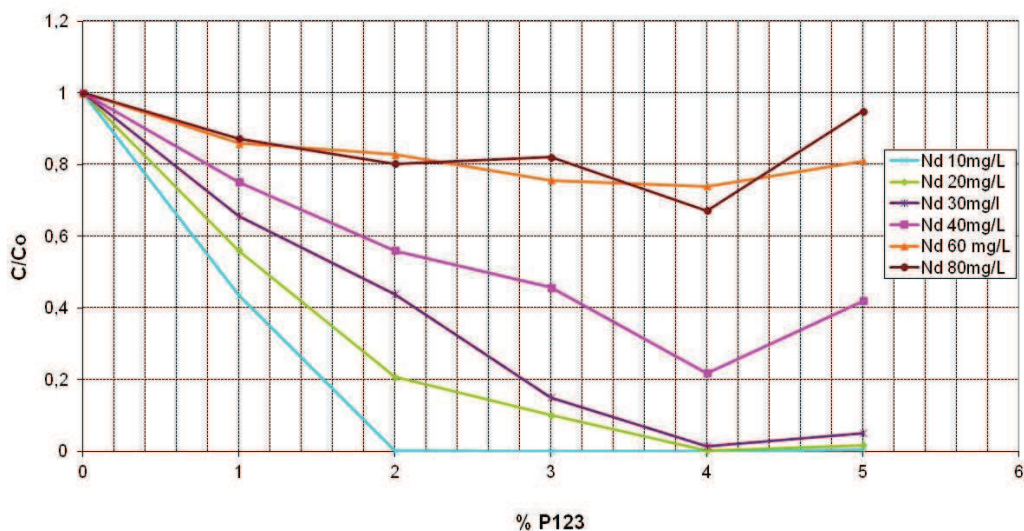


Figure 112 : Représentation de la rétention du néodyme en fonction du pourcentage en P123 et pour différentes concentrations en néodyme

Plusieurs observations peuvent être tirées de ces expériences. Dans un premier temps, la tendance à l'amélioration de la rétention du néodyme lors de l'augmentation de la concentration en copolymère est confirmée pour toutes les concentrations en néodyme. Dans un second temps, on remarque qu'au-delà d'une certaine concentration (5% en copolymère) le néodyme se trouve moins retenu, le



rapport  $C/C_0$  augmente de nouveau. Tout se passe comme si à une trop forte concentration les chaînes de polymères inhibent l'interaction avec le néodyme. La complexation entre cation et polymère est gênée et le néodyme est moins retenu.

L'autre élément frappant qui peut être remarqué sur Figure 112 est la chute de la rétention du néodyme lors de l'augmentation de sa concentration en solution. En effet, les rapports  $C/C_0$  pour les hautes concentrations en néodyme sont beaucoup plus hauts. La logique voudrait que plus le néodyme est ajouté en solution et plus celui-ci est retenu (jusqu'à un seuil imposé par la concentration en copolymère qui fixe le nombre d'interactions disponibles). Or ce n'est pas ce qui est observé. La Figure 113 permet de constater ce phénomène de manière plus claire. Au lieu de tracer le rapport  $C/C_0$  en fonction du pourcentage de P123, la concentration en néodyme retenu (différence entre la concentration mesurée avant et après filtration) est tracée en fonction de la concentration en néodyme réellement mise en solution ( $C_0$ ).

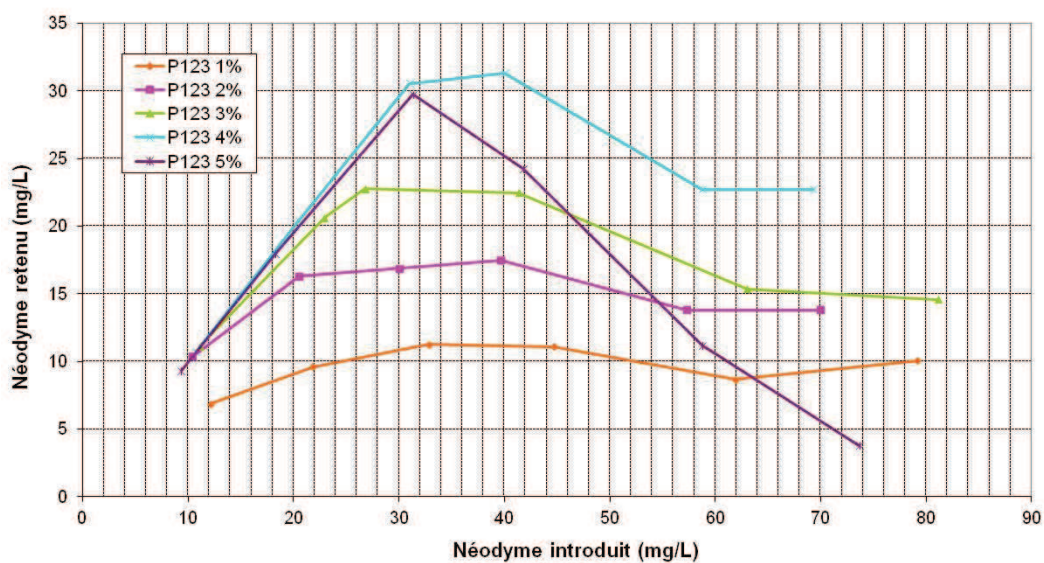


Figure 113 : Représentation de la quantité de néodyme retenu en fonction de celle en néodyme introduit

La figure 22 confirme bien ce qui avait été constaté précédemment. Pour une concentration en P123 de 5%, la rétention du néodyme est rapidement dégradée. Une quantité trop importante de polymère en solution a pour effet une diminution de la rétention. Cette remarque est également valable pour la quantité de néodyme introduit. En effet, lorsque la quantité de néodyme introduit dépasse une certaine limite (30 mg/L) la rétention devient moins bonne.

Cette observation sera étudiée plus tard dans ce rapport car un autre paramètre de base est à tester pour essayer de comprendre les mécanismes entrant en jeu lors de cette rétention particulière. Ce paramètre concerne l'influence du pH sur la rétention du néodyme.

### 2.3.2. Influence du pH de la solution

La deuxième expérience a été réalisée pour une concentration en P123 de 1% et en néodyme de 20 mg/L. Cette concentration est choisie volontairement pour que tout le néodyme en solution ne soit pas retenu et ainsi observer correctement toutes les variations. En effet, si les concentrations choisies (selon l'expérience réalisée précédemment) permettaient une rétention totale du néodyme à pH 4, il serait impossible d'observer une amélioration de la rétention à pH 5. De plus, afin de

réfuter définitivement l'hypothèse d'interaction spécifique entre le néodyme et le filtre, la même expérience est réalisée avec des filtres de nature différente.

Sur la Figure 114, le pH « théorique »\* de la solution est tracé car lors d'expériences ultérieures, il a été remarqué que le néodyme et le P123 en solution faisait varier légèrement le pH. Cette information est importante, notamment dans l'interprétation de l'influence de la concentration en cations sur la rétention. En effet, il est possible que la présence du néodyme en forte concentration en solution et induise une diminution du pH de solution étant donné que le Nd est un acide de Lewis.

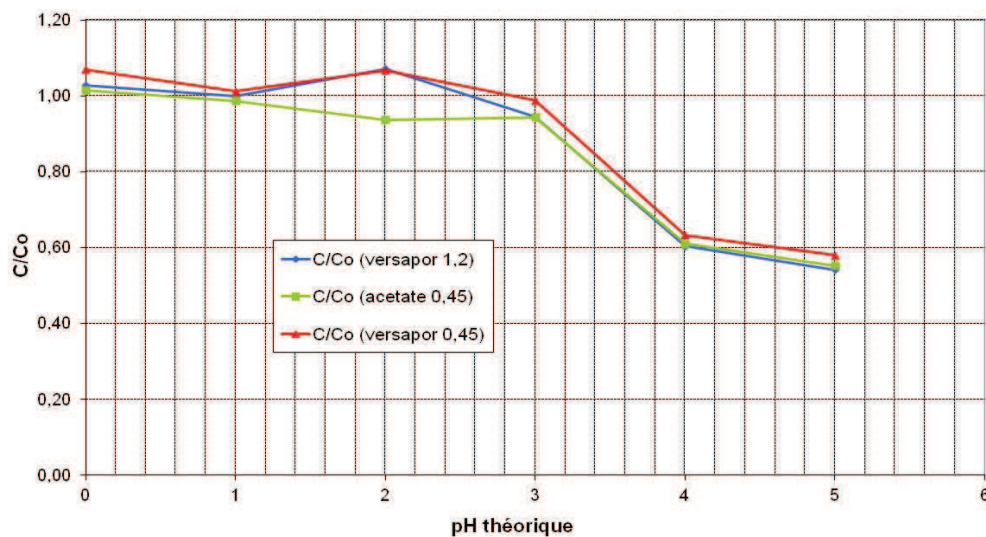


Figure 114 : Représentation de la rétention du néodyme en fonction du pH

La Figure 114 montre que jusqu'à pH 3 le néodyme n'est pas retenu tandis que sa rétention est significative à partir d'un pH de 4. Par ailleurs, il faut une fois de plus noter que le filtre n'a aucune influence sur la rétention et cela à n'importe quel pH.

L'hypothèse d'une interaction filtre-cation peut être définitivement écartée puisqu'il est peu probable que deux filtres de nature chimique si différente puissent réagir de façon similaire pour permettre la rétention du néodyme. Cette expérience peut également expliquer pourquoi à forte concentration le néodyme est moins retenu (car une forte concentration de néodyme abaisse le pH).

Bien que les résultats montrent qu'il n'y a aucune interaction entre espèces chargées dans le filtre et le néodyme, il semblerait qu'avec un pH initial de 4 une espèce en solution passe de sa forme non chargée à sa forme chargée permettant ainsi la rétention des cations. L'inconvénient de cette théorie est que le P123 est une chaîne formée d'oxyde de polyéthylène et de polypropylène et n'a donc normalement pas d'espèce chargée ayant un pKa autour de 3 ou 4.

Le cation testé ici est le néodyme mais il serait également intéressant d'étudier la rétention d'autres cations. Cette expérience permettrait de mieux comprendre le type de mécanisme mis en jeu et peut être, identifier l'espèce responsable de la rétention en trouvant des points communs entre les éléments retenus.

\* pH théorique : pH initial de la solution



### 2.3.3. Etude de la rétention d'autres cations

Cette expérience a pour but d'observer les différences de rétention de cations ayant des caractéristiques propres (charge du cation, propriétés chimiques...) et de déterminer des points communs entre les cations retenus afin de trouver le type d'interaction permettant leur rétention.

La réalisation de cette expérience se fait dans les conditions habituelles : P123 3%, HNO<sub>3</sub> pH 4. Les cations testés sont mis en solution avec la même concentration molaire. La concentration classique en néodyme utilisée lors des expériences précédentes était 20 mg/L ce qui correspond à 0,14 mmol/L. Les différentes solutions de cations sont donc à cette concentration. Les échantillons avant et après filtration sont analysés par ICP-AES pour pouvoir déterminer le rapport  $C/C_0$  qui est tracé pour chaque cation et représenté sur la Figure 115 suivante :

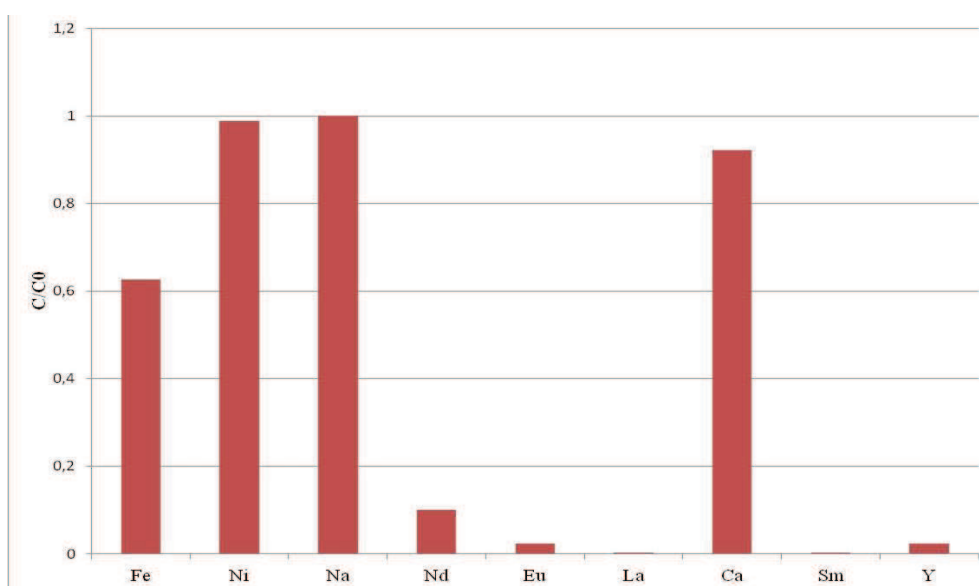


Figure 115 : Représentation de la rétention de divers cations par une solution contenant le P123 à 3%

Le résultat montre que le sodium (monovalent) le nickel et le calcium (divalents) ne sont pas retenus alors que les terres rares testées sont retenues. Le fer l'est mais en proportion moins élevée. Tous les cations retenus ont un point commun, leur degré d'oxydation est de +III dans nos conditions de travail. A l'inverse ceux qui ne sont pas retenus ont une charge inférieure à trois. S'il s'avérait que le mécanisme responsable de la rétention était une interaction électrostatique, il se pourrait que ce soit avec une espèce chargée trois fois négativement. Cette hypothèse n'expliquerait cependant pas pourquoi le fer est moins retenu que les autres espèces +III.

### 2.3.4. Etude de l'influence de la nature du polymère

Afin de confirmer ou non l'hypothèse d'une interaction entre chaînes de PEO et cations, la même expérience type est réalisée en variant la nature des polymères amphiphiles. Ceux-ci présentent une chaîne hydrophile de même nature, à savoir des chaînes PEO. L'influence de la longueur de la chaîne PEO est également étudiée grâce à des polyéthylènes glycol (PEG) qui possèdent une grande variété de masse molaire. Les PEG utilisés dans cette expérience ont des masses molaires moyennes de 1000, 2000 et 3000 g/mol. Les résultats pourront ainsi être comparés avec ceux du P123 pour lequel la chaîne de PEO représente 1800 g/mol de la masse molaire moyenne totale du tensioactif. Les

molécules utilisées sont schématisées sur la Figure 116. Le F127 n'est pas représenté, il possède le même motif que le P123, seul le nombre de groupement PEO varie.

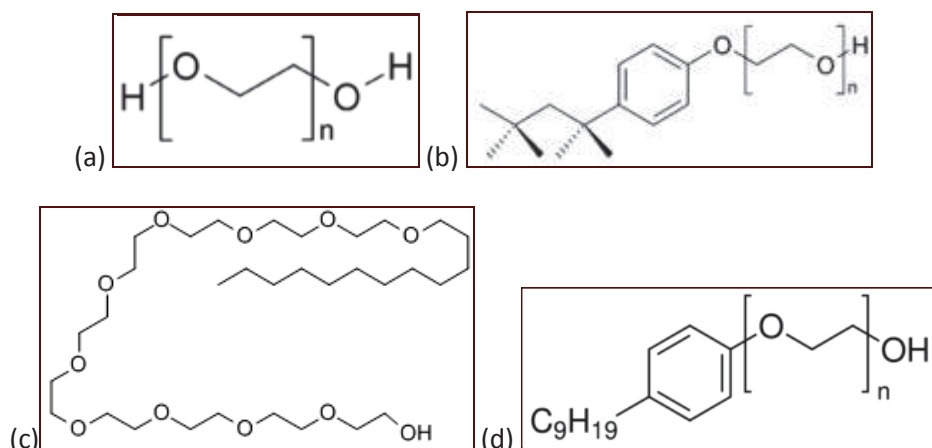


Figure 116 : (a) Polyéthylène glycol (PEG) (b) Triton X 100 (c) C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> (d) IGEPAL CO 630

Pour pouvoir comparer les résultats entre le P123 et les autres polymères, les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions que lors des expériences avec le P123. La concentration en polymère est de 3% et celle en néodyme de 20 mg/L. L'acide nitrique est utilisé avec un pH initial de 4 et la filtration se fait avec un filtre Versapor. Les échantillons avant et après filtration sont analysés à l'ICP-AES et les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 117 suivante :

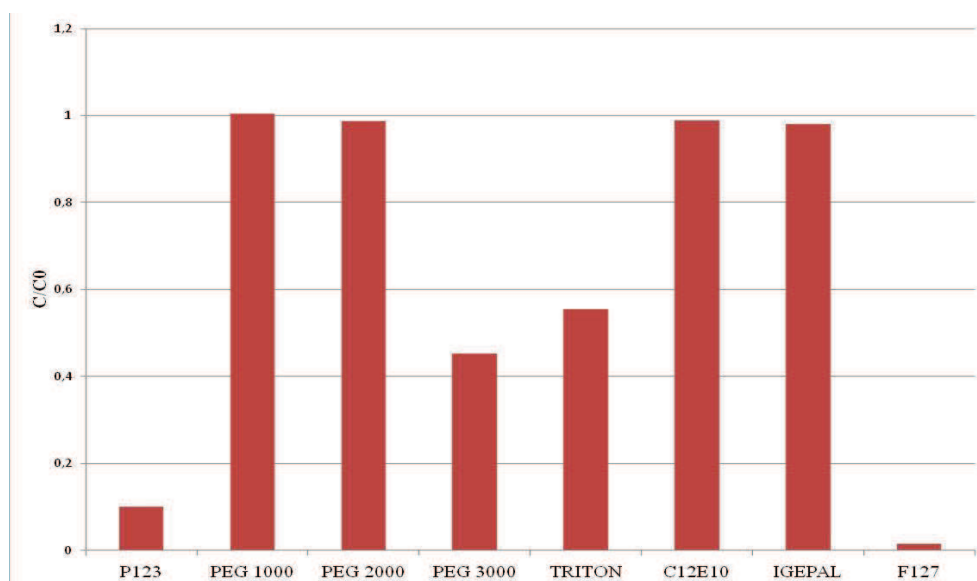


Figure 117 : Représentation de la rétention du néodyme pour différents polymères et tensioactifs

Les résultats de l'expérience montrent que d'autres polymères permettent de retenir le néodyme. Notamment le F127 qui est un tensioactif de structure proche de celle du P123. Il possède le même nombre de groupement PEO mais un pourcentage plus élevé en PEO. La Figure 117 montre que ce tensioactif permet une meilleure rétention du néodyme. Cependant, un autre tensioactif permet de retenir le néodyme. Il s'agit d'un tensioactif non-ionique, le Triton X-100. Celui-ci n'est pourtant pas formé de grand nombre de groupement de PEO. Aucune tendance nette ne peut donc être dégagée de ces résultats. La longueur de chaîne PEO n'est donc pas un paramètre influant sur la rétention. Ceci permet de se demander si le PEO joue réellement un rôle sur la rétention.

## 2.4. Etude de l'interaction impureté – cation

Les hypothèses précédentes ont toutes été réfutées. Il a été montré que le filtre ne permettait aucune rétention en lui-même. L'hypothèse d'une complexation rétention des cations grâce aux chaînes PEO vient également d'être écartée. Le but est maintenant de rechercher la présence d'une impureté au sein d'un de nos produits. Les impuretés peuvent provenir de n'importe quel élément utilisé lors des expériences. C'est pourquoi des analyses du filtre et des solutions sont réalisées.

### 2.4.1. Etude de la composition du filtre

Une des expériences réalisées consiste à filtrer un plus grand volume de solution sur Büchner en se plaçant dans de bonnes conditions de rétention (où le néodyme est totalement retenu). Ces conditions sont une concentration en P123 de 3% et en néodyme de 20 mg/L dans l'acide nitrique pH 4. Le filtre est en acétate de cellulose et il a la particularité d'être sans cendres. Le volume de solution filtrée est d'un litre ce qui signifie que 20 mg de néodyme devrait être récupéré sur le filtre. Afin de le vérifier, le filtre est calciné dans un four à 800°C pendant une nuit. La masse récupérée après calcination est de 27,5 mg. Cette masse est sensiblement supérieure à celle que l'on devrait retrouver pour de l'oxyde de néodyme  $Nd_2O_3$ . En effet, la masse théorique qui devrait être récupérée est de 23,3 mg. Une hypothèse envisageable serait qu'une impureté présente dans le filtre au moment de la calcination interagisse avec le néodyme pour former un autre type de composé.

L'analyse du filtre par microscopie électronique à balayage couplé à une technique d'analyse élémentaire permet de détecter les éléments présents après filtration de 20 mL d'une solution contenant 20 mg/L de Nd, 1% de P123 dans l'acide nitrique à pH 4.

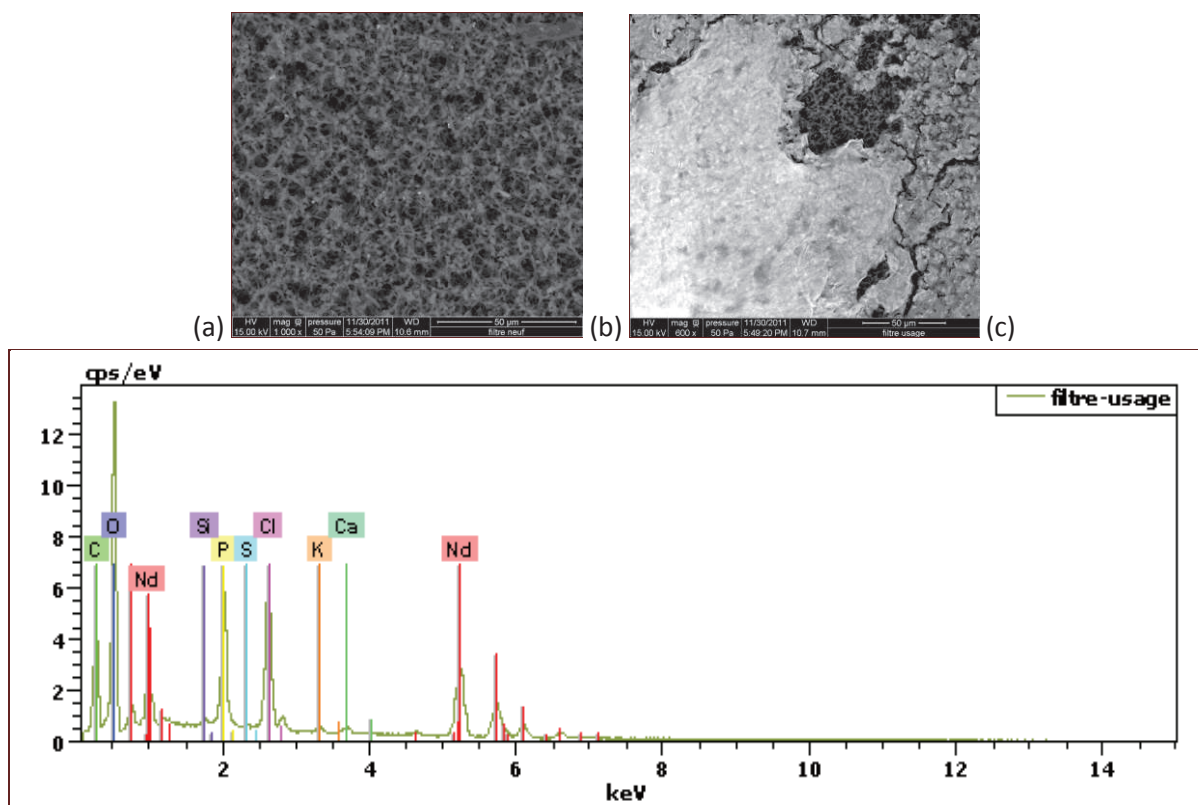


Figure 118 : Clichés MEB (a) d'un filtre neuf (b) d'un filtre après filtration d'une solution P123 + néodyme (c) Résultat de l'EDX sur le filtre usagé

Sur les clichés MEB, il est possible d'observer un dépôt sur le filtre alors qu'à l'œil nu il n'est pas visible. La deuxième information est donnée par la sonde EDX. Elle montre la présence de néodyme, ce qui semble logique puisque les dosages du filtrat montraient une diminution de sa concentration en solution. Cependant ce n'est pas le seul élément qui est détecté. Du phosphore et du chlore sont présents en grande quantité ainsi que du potassium et du calcium dans une moindre mesure. L'analyse préliminaire du filtre neuf montre que le chlore est un élément provenant du filtre lui-même. En revanche le K, le Ca et le P proviennent de la solution filtrée. Ce résultat sera confirmé dans la partie suivante grâce aux analyses des solutions par ICP-AES.

Le phosphore étant quasiment présent en quantité équimolaire avec le néodyme, il est possible qu'il soit à l'origine de la rétention. Pour vérifier cette hypothèse, l'analyse EDX est cette fois réalisée sur la poudre calcinée précédemment et le résultat est présenté sur la Figure 119 suivante :

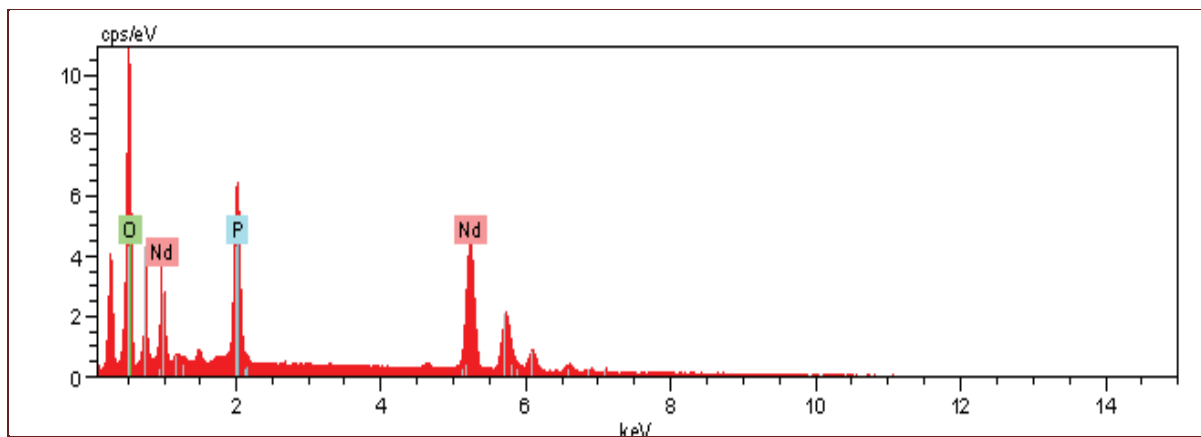


Figure 119 : Analyses par EDX de la poudre calcinée

La poudre est bien formée de néodyme, de phosphore et d'oxygène. Il est donc possible que l'impureté en question soit un dérivé phosphaté. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre obtenue précédemment lors de la calcination est réalisée et le diffractogramme est représenté sur la Figure 120 suivante :

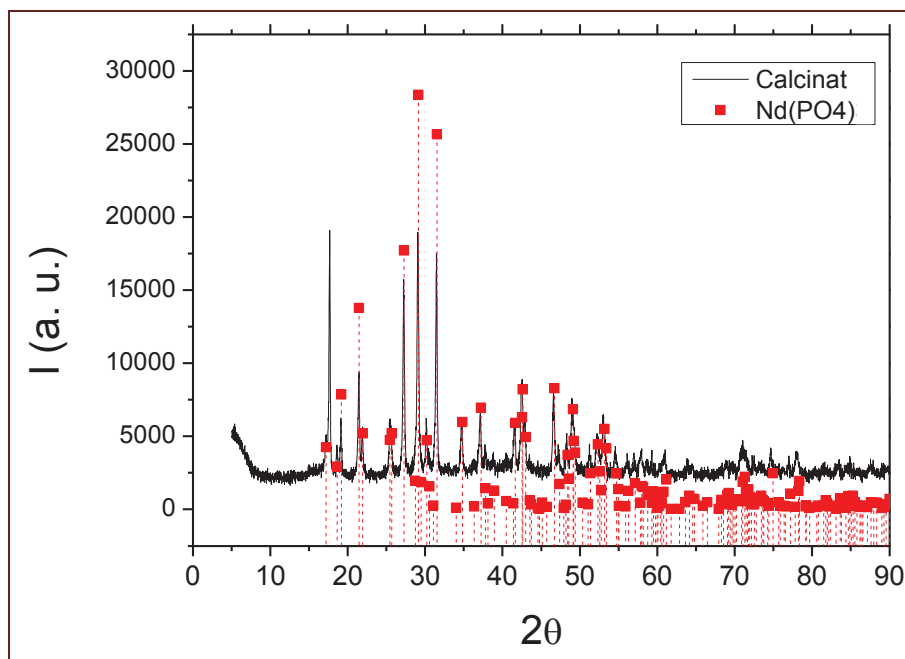


Figure 120 : Diffractogramme de la poudre issue de la calcination du filtre

D'après la base de données, les pics correspondent à ceux du phosphate de néodyme  $\text{NdPO}_4$ . L'impureté est donc bien une espèce phosphorée. Sa provenance n'est toutefois pas connue. C'est pourquoi des analyses ICP-AES sur les solutions sont nécessaires.

#### 2.4.2. Confirmation de l'action du phosphore

Afin de confirmer que le phosphore est bien responsable de la rétention du néodyme, la même expérience-type va être réalisée mais cette fois en dosant également le phosphore par ICP-AES. Si c'est bien le phosphore qui conduit à la précipitation, sa concentration devrait diminuer en même temps que celle de néodyme. Pour aller plus loin dans l'expérience, du néodyme est rajouté au filtrat et on filtre de nouveau ce mélange en répétant cette expérience deux fois. Cette expérience de filtration successive devrait permettre d'abaisser la concentration en phosphore proche de zéro et ainsi vérifier que lorsqu'il n'y a plus de phosphore le néodyme n'est plus retenu. Les résultats sont présentés dans la Figure 121 ci-après. La concentration en P123 est de 3%, celle en néodyme de 20 mg/L dans l'acide nitrique pH 4 et les filtrations sont réalisées avec des filtres Versapor.

La Figure 121 présente la concentration en néodyme et en phosphore à chaque cycle de filtration. A la fin de chaque cycle, une certaine quantité de néodyme est ajoutée afin d'augmenter la concentration à environ 20 mg/L.

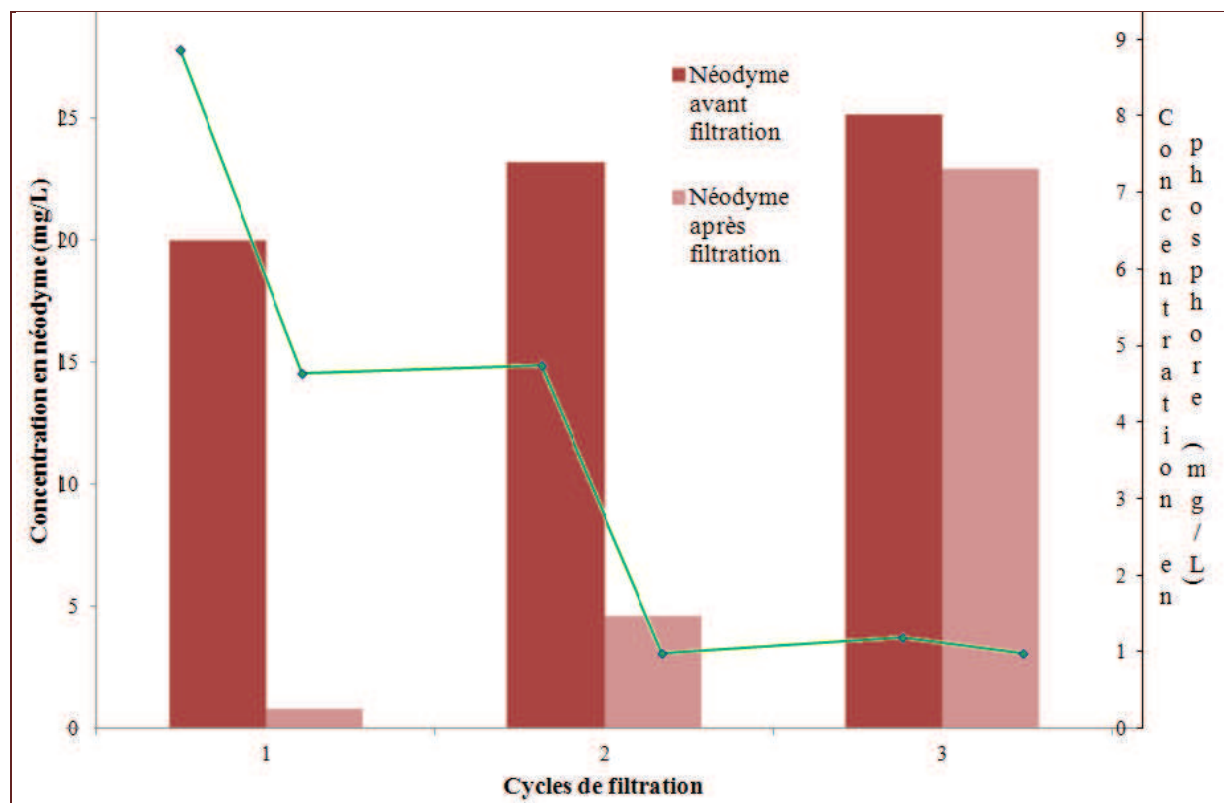


Figure 121 : Représentation de l'évolution simultanée de la concentration en néodyme et en phosphore

Les résultats montrent qu'après les filtrations du premier et deuxième cycle, la concentration en néodyme chute brusquement. Celle en phosphore diminue également mais plus légèrement. En

revanche, lorsque la concentration en phosphore atteint une valeur proche de zéro, la concentration en néodyme ne diminue plus énormément. C'est ce qui peut être observé lors du troisième cycle.

La conclusion de cette expérience est que le phosphore a un lien direct avec la rétention du néodyme et la source de phosphore reste encore à être identifiée.

### 2.4.3. Identification de la source de phosphore

Il est connu depuis de nombreuses années que les phosphates sont de très bons complexants. Ils le sont notamment avec les terres rares (**Byrne et al.**), l'uranium (**Kirichima et al.**), le neptunium (**Xia et al.**) ou encore d'autres métaux (**Zhongxi et al.**).

Les complexes formés entre phosphates et terres rares ont une solubilité assez faible. Ainsi, même à de faibles concentrations, les solutions sont rapidement saturées et les complexes formés précipitent permettant de séparer les terres rares. Une étude a notamment été réalisée sur l'eau de mer qui contient de faibles concentrations en terres rares (**Byrne et Kim**). Cette étude a montré que les terres rares pouvaient être récupérées grâce à de faibles concentrations en phosphates sous forme de coprécipités de composition variable. La coprécipitation est induite par une augmentation de pH. Les concentrations avant et après précipitation sont analysées. Les tests sont réalisés sur toutes les terres rares.

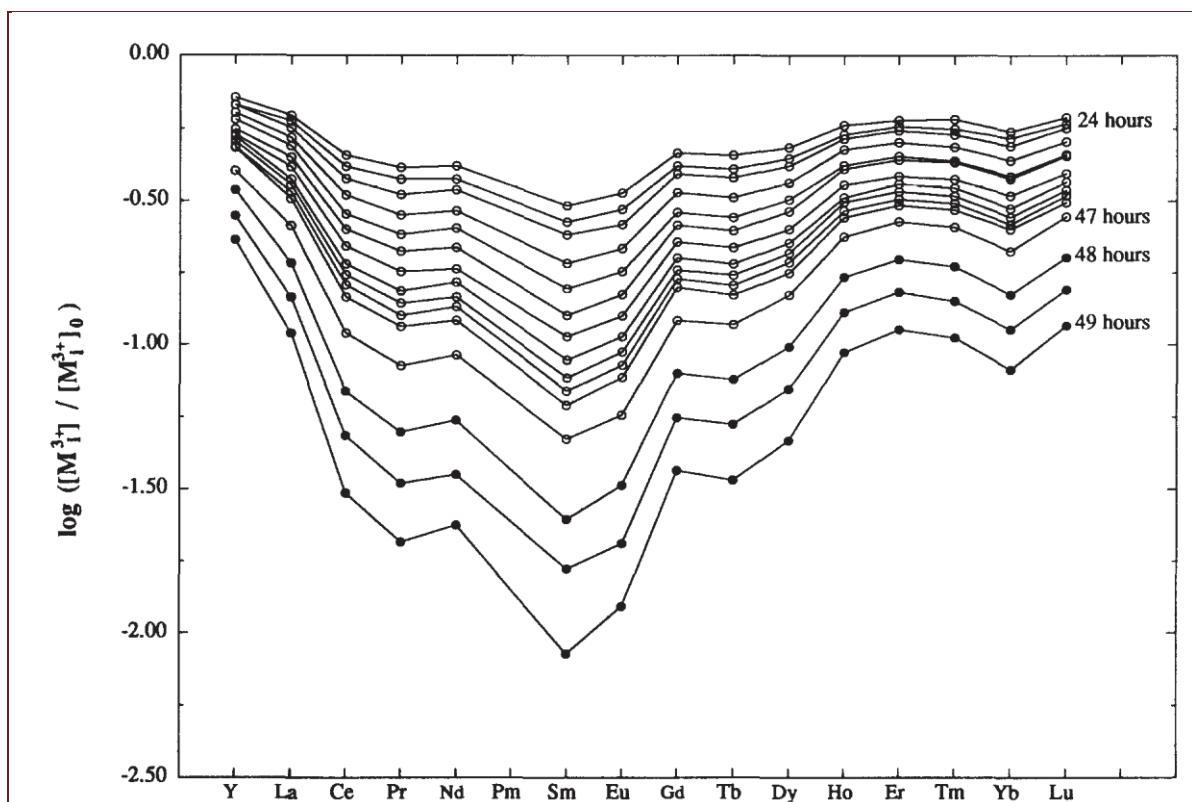


Figure 122 : Représentation du  $\log ([M^{3+}] / [M^{3+}]_0)$  pour différentes terres rares (**Byrne et Kim**)

$[M^{3+}]$  représente la concentration après précipitation et  $[M^{3+}]_0$  représente la concentration initiale en terre rare de la solution.

Les résultats montrent que les terres rares précipitent plus ou moins en présence de phosphates. Les temps de précipitation sont assez long allant d'un à deux jours. Ce résultat concorde avec les études

effectuées dans ce projet bien que quelques différences puissent être observées. En effet, l'étude présentée ici n'utilise pas la filtration pour retenir les terres rares et les temps d'expérience sont beaucoup plus longs. Elle montre également que les rapports  $[M^{3+}]/[M^{3+}]_0$ , qui correspondent aux rapports  $C/C_0$  dans notre cas, sont bons et dépendent du pH de la solution et de la terre rare étudiée. D'autres expériences ont montré que des valeurs du rapport  $[M^{3+}]/[M^{3+}]_0$  très basses pouvaient être atteintes (de l'ordre 0,1 à 0,01).

Malgré ces quelques divergences, il semble plausible qu'un phosphate soit à l'origine de la rétention observée lors de ce projet. C'est ce que nous allons essayer de démontrer par la suite.

De nombreuses expériences ont été réalisées pour identifier précisément l'espèce phosphorée présente dans le P123 mais aucune d'elle n'a donné de résultat probant. La faible quantité de phosphore présente dans le produit n'a pas permis d'observer de pics en RMN  $^{31}\text{P}$ . En DRX les éventuels pics d'un composé cristallin sont cachés par le bruit de fond du P123. Le fournisseur et le fabricant du P123 n'ont pas donné d'informations concernant cette impureté ni de quelle étape de la synthèse elle pourrait éventuellement provenir.

L'hypothèse actuelle serait que l'impureté est de famille des hydrogénophosphates. L'analyse par ICP-AES d'une solution contenant le P123 à 3 g/L a également révélé la présence de potassium à une concentration d'environ 16 mg/L. L'impureté pourrait donc être un hydrogénophosphate de potassium provenant d'un tampon  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$  éventuellement utilisé lors de la synthèse du P123.

## 2.5. Validation des résultats

Maintenant que la plupart des hypothèses ont été étudiées, il faut vérifier, afin de la renforcer, que l'hypothèse des phosphates permet de reproduire les résultats précédents.

### 2.5.1. Etude de l'influence de la concentration en cations et en phosphates

La première validation concerne l'influence de la concentration en phosphate dans la solution et celle en cation. Nous avons remarqué qu'une augmentation de la concentration en P123 permettait une meilleure rétention du néodyme jusqu'à un certain point. Avec le recul et sachant que le P123 contient du phosphore, l'augmentation de sa concentration en solution entraîne inévitablement une augmentation de la quantité de phosphore.

Pour le confirmer, la même expérience type est réalisée mais cette fois sans P123 et avec des concentrations connues en phosphore. Le phosphore est introduit en solution sous forme de phosphate grâce à un sel d'hydrogénophosphate de sodium. L'influence de la concentration en cations est étudiée pour chaque concentration en phosphore introduite en gardant constant les autres paramètres (acide nitrique, pH initial de 4, filtre Versapor) par ICP-AES et les résultats sont présentés sur la Figure 123 suivante :



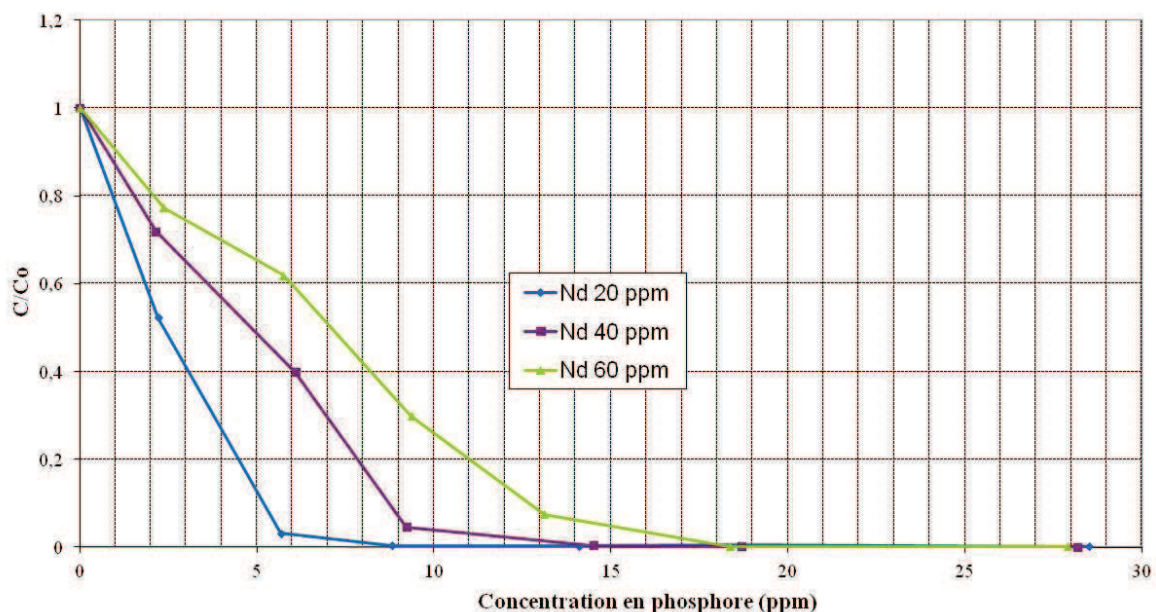


Figure 123 : Représentation de l'influence de la concentration en phosphore sur la rétention de néodyme

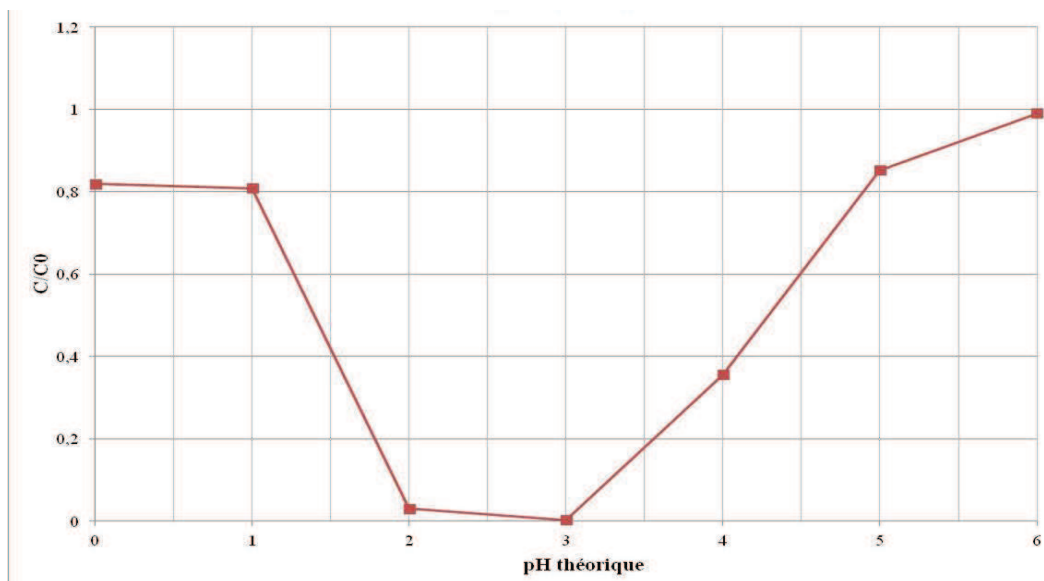
Le même type d'allure qu'avec le P123 est observé, ce qui confirme l'action des phosphates sur le néodyme. Cependant, la remontée de la courbe n'est pas observée pour les hautes concentrations en phosphore. Le P123 pourrait, à trop forte concentration, empêcher la rétention du néodyme. Ce serait la complexation des phosphates avec le néodyme qui permettrait la formation de cristallites ayant une taille suffisamment élevée pour être retenus par le filtre. Cependant, une trop forte concentration en chaîne macromoléculaire pourrait inhiber la croissance de ces cristallites. Ceux-ci resteraient trop petits pour être retenus et passeraient dans le filtrat.

Cette théorie a été décrite et démontrée par **Xu et al.** dans le cas des cristaux de carbonate de calcium. Il a montré que les trois polymorphes de  $\text{CaCO}_3$  : la calcite, la vaterite et l'aragonite peuvent être synthétisées sélectivement. Il suffit pour cela de faire varier la concentration en cations et la concentration en polymère ajouté en solution.

### 2.5.2. Etude de l'influence du pH

Pour tester l'influence du pH sur la rétention de néodyme, 40 mg/L de cet élément sont placés dans des solutions d'acide phosphorique à pH différents. L'acide phosphorique est utilisé directement comme source d'apport de phosphore afin de permettre la rétention du néodyme. Ces solutions sont analysées par ICP-AES et les résultats sont présentés sur la Figure 124 suivant :





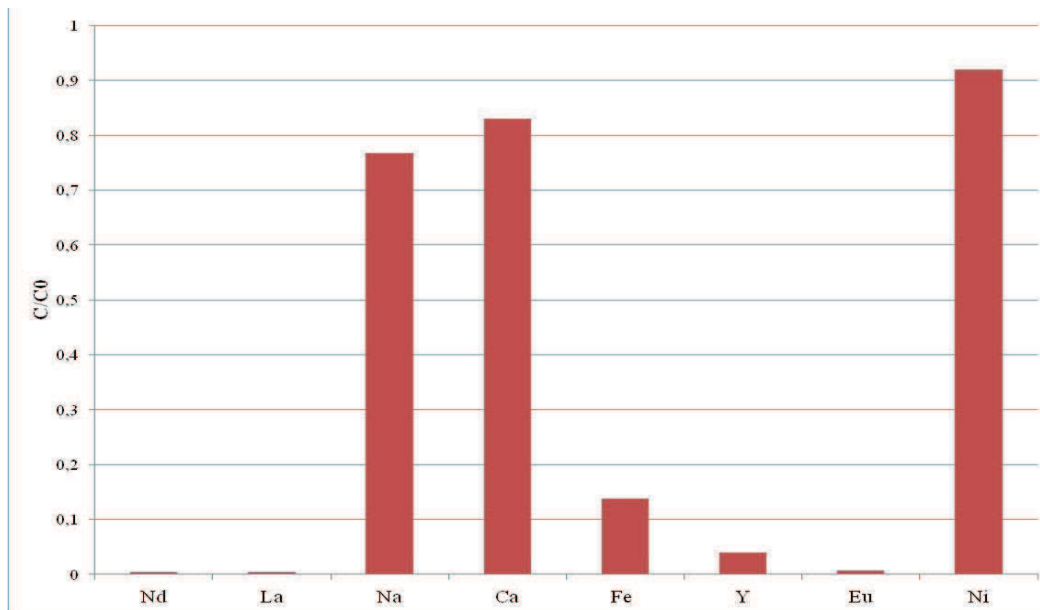
**Figure 124 : Représentation de l'influence du pH sur la rétention du néodyme seul en solution d'acide phosphorique**

La courbe de la Figure 124 montre qu'à partir de pH 2 le néodyme est retenu. Ce pH correspond au premier pKa de l'acide phosphorique. Ce qui signifie que l'acide  $H_3PO_4$  est sous forme  $H_2PO_4^-$  et peut participer à la complexation du néodyme. Lorsque les solutions sont trop diluées en acide, et donc en phosphore, le néodyme n'est plus retenu c'est pourquoi une remontée est observée sur le graphique. On confirme une nouvelle fois que le néodyme est retenu par les phosphates dans une gamme similaire aux essais avec le P123

Les résultats sont différents de ceux dans l'acide nitrique puisque le pH de début de rétention n'est pas le même. Cela peut s'expliquer par le fait que les espèces mises en jeu ne sont pas les mêmes et ne possèdent pas le même pKa.

### 2.5.3. Etude de la rétention de différents cations

La prochaine expérience à valider est celle de l'influence du cation mis en solution. Elle est réalisée dans l'acide nitrique pH 4, la concentration en phosphore est de 9 mg/L. Des solutions de chaque cation sont préparées avec la même concentration molaire en cation 0,140 mmol/L afin de pouvoir comparer les résultats. Comme pour toutes les expériences, des analyses par ICP-AES sont effectuées avant et après filtration des solutions par un filtre Versapor et les résultats sont représentés sur la Figure 125 suivante :



**Figure 125 : Représentation de la rétention de divers cations par des phosphates**

Les terres rares sont retenues de la même manière qu'avec le P123 contenant l'impureté, ce qui confirme une nouvelle fois l'effet des phosphates sur la rétention. De même, les cations chargés une ou deux fois positivement ne sont pas retenus. Cependant le fer est mieux retenu que dans le cas du P123 mais cette série d'essai ne permet pas de conclure.

#### **2.5.4. Etude de la rétention avec ajout de polymère en solution**

Afin d'essayer de montrer qu'une trop forte concentration en P123 pourrait dégrader la rétention du néodyme, des solutions contenant une macromolécule, des phosphates et du néodyme sont préparées. Le but est ici de tester l'hypothèse de l'inhibition de la croissance des cristallites par les chaînes macromoléculaires.

La macromolécule choisie est une PEG de masse molaire environ 2000 g/mol car il ne contient pas de phosphore. Plusieurs solutions à différentes concentrations sont préparées et dans chacune de ces solutions, on ajoute une quantité suffisante de phosphate et de néodyme pour atteindre respectivement des concentrations de 9 mg/L et 40 mg/L et les échantillons avant et après filtration sont analysés par ICP-AES. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 126 suivante :

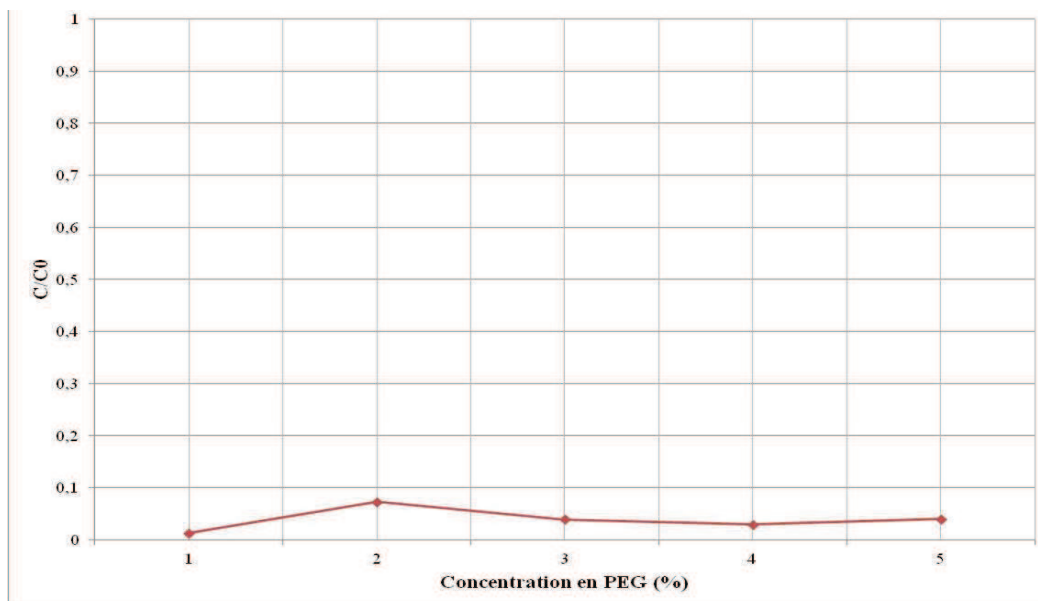


Figure 126 : graphique représentant l'influence de la concentration en PEG sur la rétention du néodyme

La courbe de la graphique 36 ne montre aucune tendance à la dégradation de la rétention du néodyme en solution lorsque la concentration en PEG augmente. Une molécule comme le PEG à forte concentration n'influe pas sur la rétention. Cela ne veut pas dire que le P123 n'a aucun effet.

## 2.6. Conclusion

L'objectif de l'étude a été de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la rétention du néodyme en solution tensioactive de P123. Parmi les hypothèses envisagées, celle d'une interaction avec le filtre a rapidement été écartée. De nombreuses expériences ont été menées afin de tester l'hypothèse de l'interaction entre tensioactif et cations. Il a finalement été conclu que les chaînes PEO n'étaient pas responsables de la complexation du néodyme et donc de sa rétention lors de la filtration.

Par la suite des analyses du filtre des analyses MEB couplées à une EDX ont montré la présence de phosphore déposé sur le filtre. Après calcination de ce filtre, la DRX a révélé que l'espèce formée était un phosphate de néodyme  $NdPO_4$ . Il a alors fallu déterminer d'où pouvait provenir cette impureté. Ce sont les analyses des solutions qui ont permis de montrer que l'impureté était contenue dans le P123.

Dès ce moment, des expériences ont été mises en œuvre pour déterminer l'espèce phosphorée responsable de la rétention. L'hypothèse la plus probable est un phosphate car les tests en présence de ceux-ci ont permis de valider de nombreux résultats ayant été observé avec le P123. De plus, les phosphates sont connus pour être de bons complexants des terres rares. La présence de potassium dans le P123 permet d'émettre l'hypothèse d'une impureté sous forme d'hydrogénophosphate de potassium. Cette impureté pourrait provenir de la synthèse du P123 mais les fabricants ne l'ont pas confirmé.

### Annexe 3 : Etude de faisabilité du procédé de séparation sur un mélange équimolaire de lanthanides (chapitre III)

Dans cette annexe, l'étude de faisabilité du procédé de séparation est réalisée à partir d'une solution micellaire contenant un mélange équimolaire des lanthanides La, Nd, Sm et Eu. Les conditions expérimentales sont identiques à celles du système de référence (cf. chapitre III). Cela signifie que la concentration totale en lanthanides ne doit pas excéder  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

#### 3.1. Effet du mélange de lanthanides sur la taille des micelles de P123

Une solution contenant le P123, l'HDEHP et les lanthanides en quantité équimolaire est analysée par DLS. Les courbes de diffusion de cette solution et de la solution de P123 seul sont présentées sur la Figure 127 suivante :

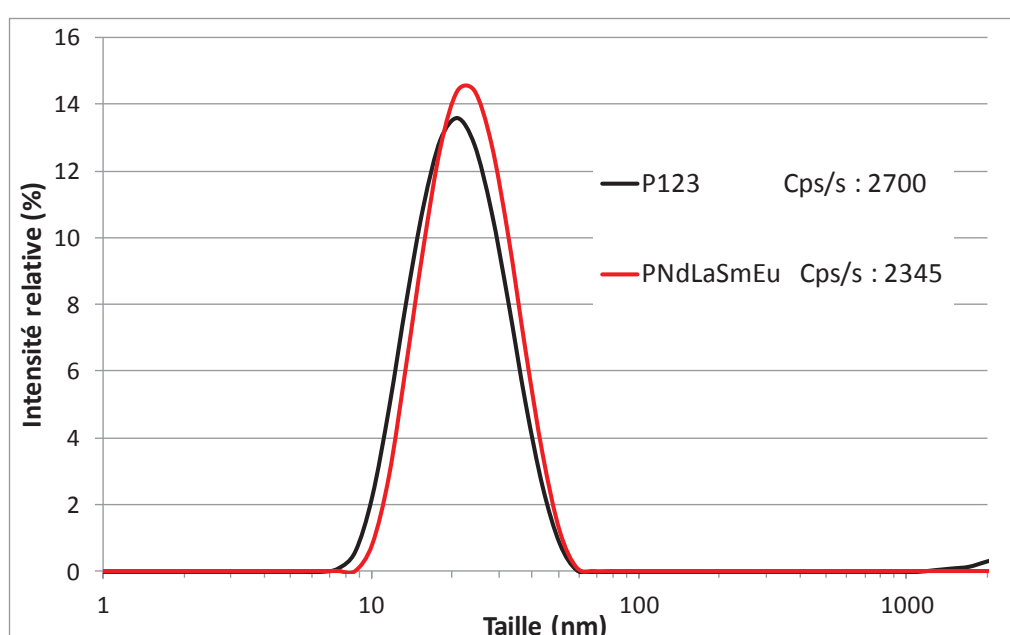
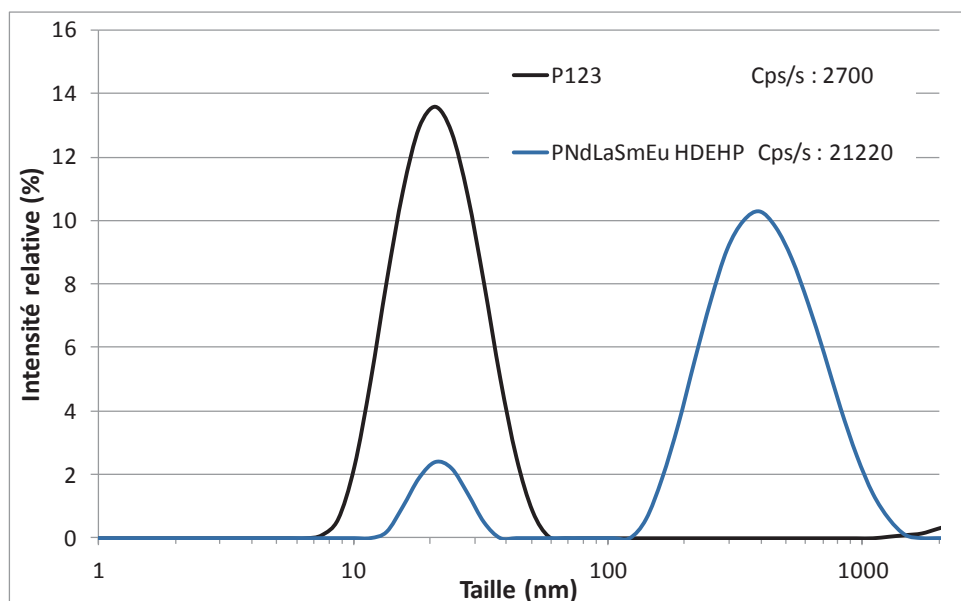


Figure 127 : Courbes de diffusion d'une solution contenant les quatre lanthanides comparée à une solution contenant uniquement le P123

Il apparaît que la présence simultanée des lanthanides n'influe pas sur la taille des micelles de P123 étant donné que le diamètre hydrodynamique reste constant à 20 nm. Cette observation est similaire à celle dans le cas d'une solution ne contenant uniquement qu'un seul lanthanide. De plus, le taux de diffusion est également constant avec un nombre de coups par seconde équivalent à celui de la solution contenant uniquement le P123.

#### 3.2. Effet de l'ajout du ligand HDEHP sur la solution micellaire de P123 contenant le mélange de lanthanides

Il est maintenant procédé à l'ajout du ligand HDEHP à la solution contenant le P123 et le mélange de lanthanides pour observer l'effet de la formation de complexes sur les micelles. Les courbes de diffusion de cette solution et de la solution contenant uniquement le P123 sont présentées sur la Figure 128 ci-dessous :



**Figure 128 : Courbes de diffusion d'une solution contenant le P123, HDEHP et un mélange de lanthanides et d'une solution contenant le P123 seul**

Cette fois, la présence du ligand HDEHP et des différents lanthanides semble montrer que les complexes se forment et interagissent avec les micelles de P123. En effet, un pic apparaît à une taille de 400 nm en plus du pic caractéristique des micelles à 20 nm. Cela atteste de la formation d'agrégats due à la présence des complexes lanthanide-HDEHP. La particularité de ce résultat est qu'un seul pic se forme, alors que les analyses des solutions contenant les complexes de lanthanides séparément ont montrées des tailles d'agrégats différentes. L'hypothèse est que l'HDEHP forme des complexes avec n'importe quel lanthanide selon le même réseau explicité par **Gannaz et al.** (voir chapitre bibliographique). Le ligand HDEHP semble donc être peu sélectif lors de la complexation d'un mélange de lanthanides faiblement concentrés.

Par ailleurs, l'analyse par ICP-AES des concentrations des différents lanthanides a donné les résultats présentés sur le Tableau 46 suivant :

Nature de la solution	[cation] initiale (mmol.L <sup>-1</sup> )	[cation] après ajout de HDEHP (mmol.L <sup>-1</sup> )
P123 + Nd	0,146	0,146
P123 + La	0,030	0,028
+ Nd	0,034	0,034
+ Sm	0,035	0,034
+ Eu	0,019	0,018

**Tableau 46 : Analyses par ICP-AES de la concentration en Ln en solution micellaire avant et après l'ajout d'HDEHP**

Il s'avère que pour tous les lanthanides en solution, leur concentration reste stable lors de l'ajout du ligand HDEHP. Les complexes formés entre les lanthanides et HDEHP semblent donc stabilisés, y compris le complexe La-HDEHP. En effet, dans le chapitre III, il a été montré que les complexes La-HDEHP ne sont pas totalement stables en solution micellaire et précipitent de façon partielle. Il semble donc que les complexes La-HDEHP possèdent une « solubilité » moindre que les autres

complexes. Dans le cas ici d'un mélange de lanthanides, la concentration en La et donc en complexes La-HDEHP est en dessous de la limite de solubilité.

### 3.3. Effet de la nature du ligand sur la formation de complexes en solution micellaire

Par ailleurs, il est intéressant d'analyser l'influence du ligand organophosphoré sur la formation de complexes. Ainsi deux autres solutions sont préparées avec les ligands les plus hydrophobes tels que HPA et OPA en lieu et place du ligand HDEHP, et sont analysées par ICP-AES et DLS.

Les résultats des analyses par ICP-AES des solutions contenant le mélange de lanthanides et un ligand (HDEHP, OPA ou HPA) sont présentés dans le Tableau 47 suivant :

Nature de la solution	Concentration des lanthanides (mmol.L <sup>-1</sup> )			
	La	Nd	Sm	Eu
P123	0,030	0,034	0,035	0,019
P123 + HDEHP	0,028	0,034	0,034	0,018
P123 + OPA	0,029	0,034	0,035	0,018
P123 + HPA	0,028	0,034	0,034	0,018

Tableau 47 : Résultats des analyses ICP-AES des solutions P123 + Ln et différents ligands

Les résultats montrent que la concentration d'un lanthanide donné est constante quel que soit l'ajout de ligand effectué. Cela montre que tous les complexes semblent stabilisés en solution micellaire de P123 quel que soit le ligand HDEHP/OPA/HPA utilisé pour la complexation.

Par la suite, les courbes de diffusion de la lumière des solutions précédentes comparées à une solution contenant le P123 seul sont présentées sur la Figure 129 suivante :

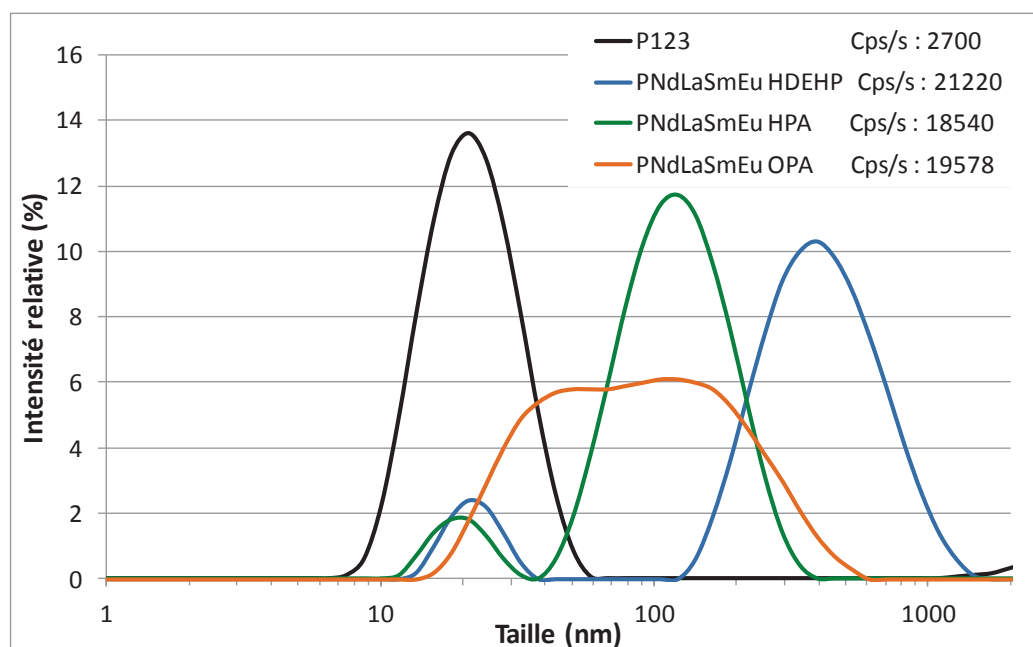


Figure 129 : Courbes de diffusion des solutions contenant le P123, un ligand (HDEHP ou OPA ou HPA) et un mélange de lanthanides comparé à une solution de P123 seul

Les courbes de diffusions de la Figure 129 montrent sensiblement la même tendance que pour des solutions ne contenant que le néodyme. Des pics apparaissent aux grandes tailles et caractérisent la

formation de gros objets pour les trois ligands utilisés. La taille des agrégats varie selon le ligand utilisé, sa valeur est de 400 nm pour le ligand HDEHP, 120 nm pour le ligand HPA et de 30 à 100 nm pour le ligand OPA. Dans le cas du Nd seul, ces tailles d'objets correspondent respectivement à 400, 200 et 80 nm. Ainsi l'observation la plus marquante concerne le ligand OPA puisque le pic des micelles et celui des gros objets ne forment uniquement qu'un pic très large. Il apparaît alors que la nature du lanthanide influence la taille des gros objets diffusants formés. Par ailleurs, le fait que le pic caractéristique des micelles de P123 ne soit pas visible semble montrer que les micelles interagissent avec les complexes Ln-OPA.

### 3.4. Effet de la précipitation de la phase de silice sur la concentration des lanthanides

De la même façon que précédemment, les solutions contenant le P123, un ligand organophosphoré et le mélange de lanthanides sont analysées après l'ajout de TEOS et la précipitation de la phase de silice formée par transition sol-gel.

Les résultats des analyses par DLS ne sont pas présentés étant donné qu'ils montrent l'absence de pics caractéristiques des micelles de P123 ou des objets diffusants attribués aux complexes Ln-ligand. De plus, les taux de diffusion sont tous très faibles et attestent d'une transition sol-gel complète.

Par ailleurs, les résultats des analyses par ICP-AES des solutions contenant le P123, un ligand (HDEHP ou OPA ou HPA) et le mélange de lanthanides sont quant à eux présentés dans le Tableau 48 suivant :

Nature de la solution	Concentration des lanthanides (mmol.L <sup>-1</sup> )			
	La	Nd	Sm	Eu
P123 + TEOS	0,030	0,034	0,035	0,019
P123 + HDEHP + TEOS	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
P123 + OPA + TEOS	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
P123 + HPA + TEOS	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003

**Tableau 48 : Résultats des analyses par ICP-AES de solutions P123 + Ln + ligands avant et après l'ajout de TEOS**

*Remarque : la limite de détection est dans ce cas plus faible que celle dans le chapitre III étant donné que la préparation des échantillons pour l'analyse par ICP-AES a nécessité moins de dilution vu la faible concentration de chaque lanthanide*

Les résultats des analyses par ICP-AES montrent clairement qu'après la précipitation de la phase de silice et la transition par voie sol-gel, l'extraction de chaque lanthanide est quasiment complète quel que soit le ligand utilisé.

### 3.5. Conclusion sur l'influence d'un mélange de lanthanides sur le procédé de séparation

L'étude d'un mélange de lanthanides dans une solution micellaire de P123 et contenant le ligand HDEHP a montré plusieurs effets.

Le premier effet concerne la présence du mélange de lanthanides qui semble ne pas influencer sur la taille des micelles de P123 en solution. En effet, le diamètre hydrodynamique des micelles de P123 reste constant à une valeur de 20 nm. Le mélange de lanthanide se comporte donc comme un seul lanthanide en solution.

Le deuxième effet concerne l'ajout du ligand HDEHP à la solution contenant le P123 et le mélange de lanthanides. Il a été observé la formation d'objets diffusants aux grandes tailles (400 nm) lorsque le ligand est ajouté. Ces gros objets diffusants sont de tailles similaires à celle des objets formés lorsqu'uniquement le Nd est présent en solution. Par ailleurs, la concentration de chaque lanthanide est constante après l'ajout du ligand attestant la stabilité des complexes formés entre les lanthanides et HDEHP en solution micellaire.

Le troisième effet concerne l'influence de la nature du ligand organophosphoré sur la complexation des lanthanides. Des objets diffusants de diverses tailles sont observés par DLS, la solution contenant les complexes Ln-HPA présente des objets de tailles légèrement plus faibles (120 nm) que dans le cas du Nd seul (200 nm). Cependant la différence est plus distincte pour les complexes Ln-OPA qui des objets diffusants avec des tailles allant de 30 à 100 nm au lieu d'une seule taille dans le cas des complexes Nd-HDEHP à une valeur de 80 nm. Il semble donc que la nature du lanthanide influence la taille des objets formés par les complexes Ln-OPA et les micelles de P123.

Le quatrième effet concerne la précipitation des micelles et la séparation des lanthanides de la solution. Il apparaît que quel que soit le ligand utilisé entre HDEHP, OPA et HPA, le mélange de lanthanides est complètement séparé de la solution après la précipitation de la phase de silice. Par ailleurs, les micelles de P123 précipitent totalement également étant donné que le taux de diffusion est très faible.

L'étude de faisabilité du procédé de séparation avec un mélange équimolaire de lanthanides a donc été effectuée. Elle montre que le procédé de séparation permet de décontaminer une solution micellaire contenant un mélange de lanthanide en utilisant les mêmes conditions expérimentales que pour le procédé de référence.



## Annexe 4 : Analyses par DLS des solutions contenant le P123, le Nd et un ligand organophosphoré (chapitre III)

Les solutions contenant le P123, le Nd et un ligand organophosphoré parmi HDEHP, OPA, HPA, BPA et EPA ont été analysées après l'ajout de TEOS et une transition sol-gel après trois jours de vieillissement. Les conditions expérimentales pour la préparation de ces solutions et également pour la précipitation de la phase de silice sont identiques à celles du système de référence.

Les courbes de diffusion de ces cinq solutions sont comparées à celle de la solution contenant uniquement le P123 après l'ajout de TEOS et sont présentées sur la Figure 130 suivante :

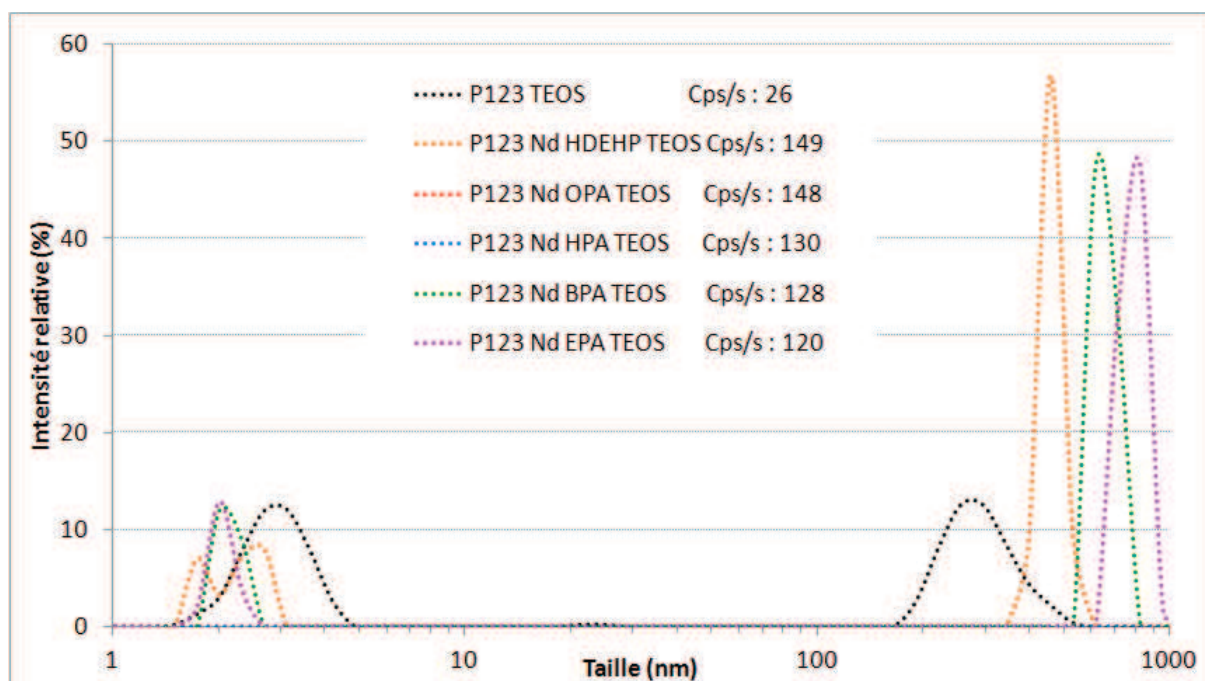


Figure 130 : Courbes de diffusion des solutions contenant le P123, le Nd et un ligand (HDEHP ou OPA ou HPA ou BPA ou EPA) comparées à celle d'une solution contenant le P123 seul, après l'ajout de TEOS

Les courbes de diffusions des cinq solutions montrent des disparités. En effet, les solutions semblent présenter des pics caractéristiques d'objets de très grandes et des pics caractéristiques d'objets de très petites tailles. Ces observations ne sont pas cohérentes étant donné les très faibles taux de diffusions pour chacune des solutions. En effet, pour les solutions ne présentant que très peu d'objets diffusants, l'appareil utilisé par les techniques d'analyses par DLS donne des pics de diffusion ne possédant aucune signification car il peut s'agir de poussières ou d'artefacts dus à la faible diffusion de la solution.

Par ailleurs, les courbes de diffusion de toutes les solutions ne montrent aucun pic relatif à la présence des micelles de P123 à une valeur de diamètre hydrodynamique de 20 nm. Cela met en évidence la précipitation totale des micelles de P123 après la transition sol-gel et un vieillissement de trois jours pour toutes les solutions analysées.

## Annexe 5 : Etude des solutions contenant le tensioactif C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> à différentes concentrations, le Nd et le ligand HDEHP (chapitre III)

Les solutions contenant le tensioactif C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, le Nd et le ligand HDEHP sont préparées de la même façon en faisant varier la concentration du C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> de 10 à 100 g.L<sup>-1</sup> avec un pas de 10 g.L<sup>-1</sup>.

Ces dix solutions sont ensuite analysées par DLS et les courbes de diffusion sont présentées sur la Figure 131 suivante :

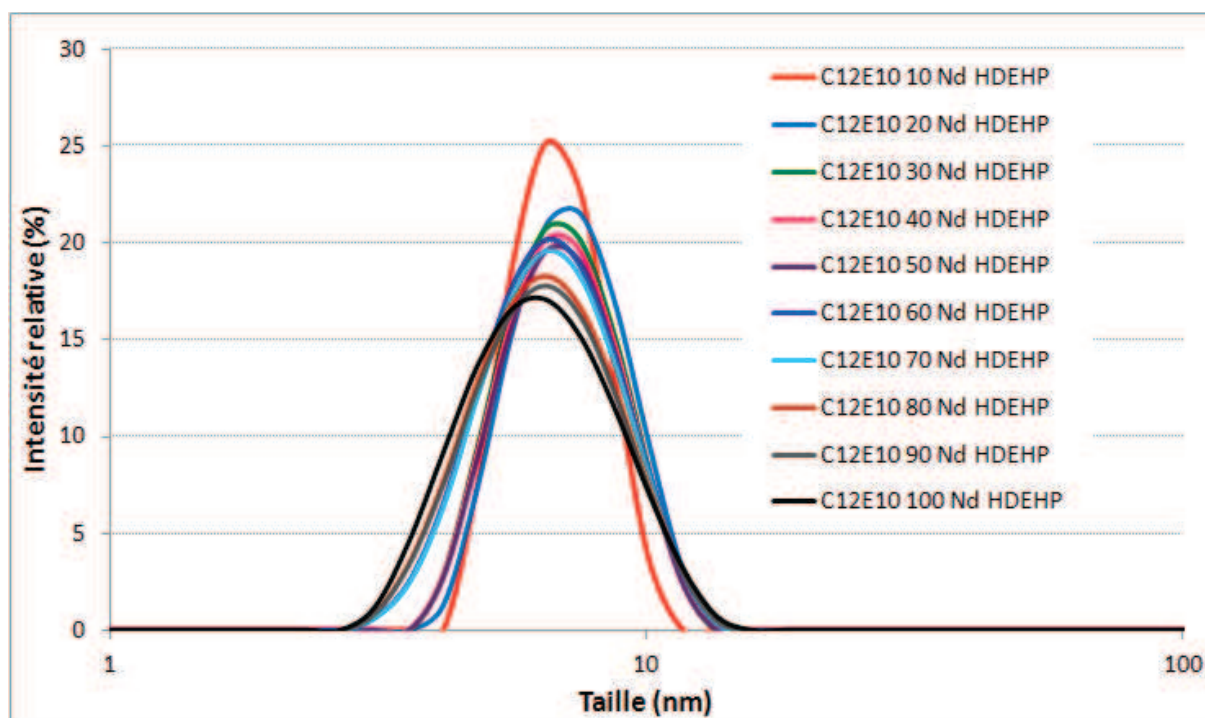


Figure 131 : Courbes de diffusion des solutions contenant le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>, le Nd et HDEHP avec des concentrations en C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> allant de 10 à 100 g.L<sup>-1</sup>

Les courbes de diffusion des dix solutions contenant le C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> à différentes concentration, le Nd et HDEHP montrent la présence d'un unique pic pour chacune des dix solutions. De plus la position de ce pic évolue très légèrement avec une faible diminution de la taille caractéristique des micelles de C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> ainsi qu'un élargissement de la base du pic suivant l'augmentation de la concentration en C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>.

Ces observations indiquent que l'augmentation de la concentration en C<sub>12</sub>E<sub>10</sub> n'influe que très légèrement sur la taille des micelles avec un diamètre hydrodynamique de 7,5 nm. L'élargissement de la base du pic est du à l'augmentation de la viscosité au sein de la solution étant donné que l'élargissement suit l'augmentation de la concentration en C<sub>12</sub>E<sub>10</sub>.

## Annexe 6 : Etude de la solubilisation des complexes Nd-HDEHP par les micelles de Triton X-100 à différentes concentrations en Triton X-100 (chapitre III)

Cette annexe présente l'étude de la solubilisation des complexes Nd-HDEHP par une solution micellaire de Triton X-100 qui présente une similitude avec l'étude sur le  $C_{12}E_{10}$ . Il a été montré que le  $C_{12}E_{10}$  permet de solubiliser les complexes Nd-HDEHP en totalité à partir d'une concentration en  $C_{12}E_{10}$  de  $80 \text{ g.L}^{-1}$ . Ainsi l'étude suivante permettra de déterminer la concentration du Triton X-100 nécessaire pour une solubilisation totale des complexes Nd-HDEHP.

Les solutions contenant le Triton X-100, le Nd et HDEHP ont été préparées en faisant varier la concentration en Triton X-100 de  $10$  à  $100 \text{ g.L}^{-1}$  avec un pas de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . La concentration des complexes Nd-HDEHP est gardé constante et les conditions expérimentales sont identiques par ailleurs.

Les résultats des analyses ICP-AES de ces dix solutions sont présentés sur la Figure 132 suivante :

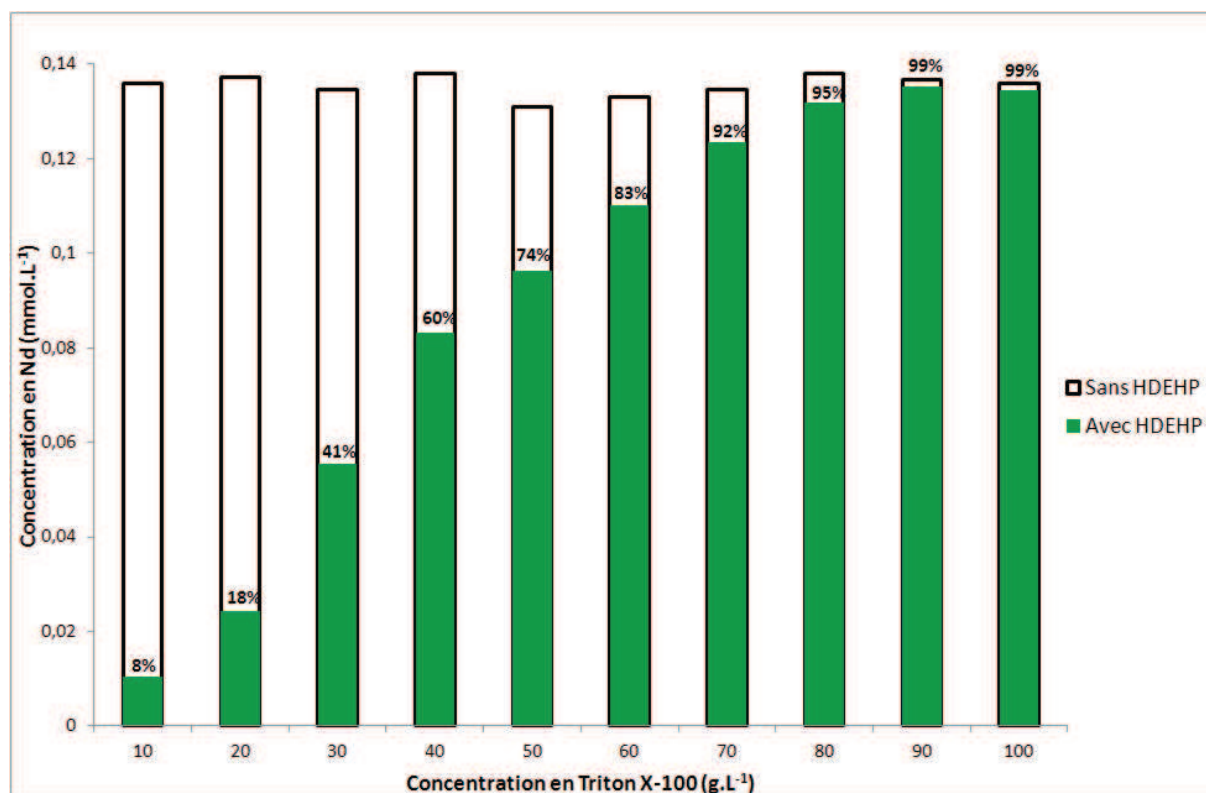


Figure 132 : Résultats des analyses ICP-AES des solutions contenant le Triton X-10, le Nd et HDEHP avec différentes concentrations en Triton X-100 allant de  $10$  à  $100 \text{ g.L}^{-1}$

Les résultats des analyses par ICP-AES montrent que les complexes Nd-HDEHP sont de plus en plus solubilisés par le Triton X-100 suivant l'augmentation de sa concentration. Il apparaît que les complexes sont complètement solubles à partir de  $80-90 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette observation confirme la similarité du comportement des micelles de Triton X-100 avec les micelles de  $C_{12}E_{10}$  concernant la solubilisation d'une même quantité de complexes Nd-HDEHP.

## Annexe 7 : Etude de l'effet de concentration de l'imagerie wet-STEM (chapitre II)

Cette annexe présente l'étude de l'effet de concentration de l'imagerie wet-STEM lors de l'analyse de solutions micellaires. En effet, dans le chapitre II, il est présenté la technique de l'imagerie wet-STEM qui nécessite l'évaporation du film liquide de l'échantillon situé sur la grille TEM. Cette évaporation induit une concentration de l'échantillon et il est donc nécessaire de connaître le facteur de concentration pour être en mesure d'analyser l'échantillon à la bonne concentration.

Pour cela, trois techniques d'analyses complémentaires sont utilisées afin d'étudier les objets en solution dans le système de référence qui est composé pour rappel par :

- Le tensioactif P123 à  $10 \text{ g.L}^{-1}$
- Le néodyme à  $0,14 \text{ mmol.L}^{-1}$
- Le ligand HDEHP à  $0,42 \text{ mmol.L}^{-1}$
- L'acide nitrique à  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$

Ces trois techniques d'analyses sont la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et l'imagerie wet-STEM.

### 7.1. Mise en évidence de l'effet de concentration

Un échantillon de la solution contenant le système de référence est placé sur la grille TEM puis analysé par l'imagerie wet-STEM et les clichés obtenus sont présentés sur la Figure 133 suivante :

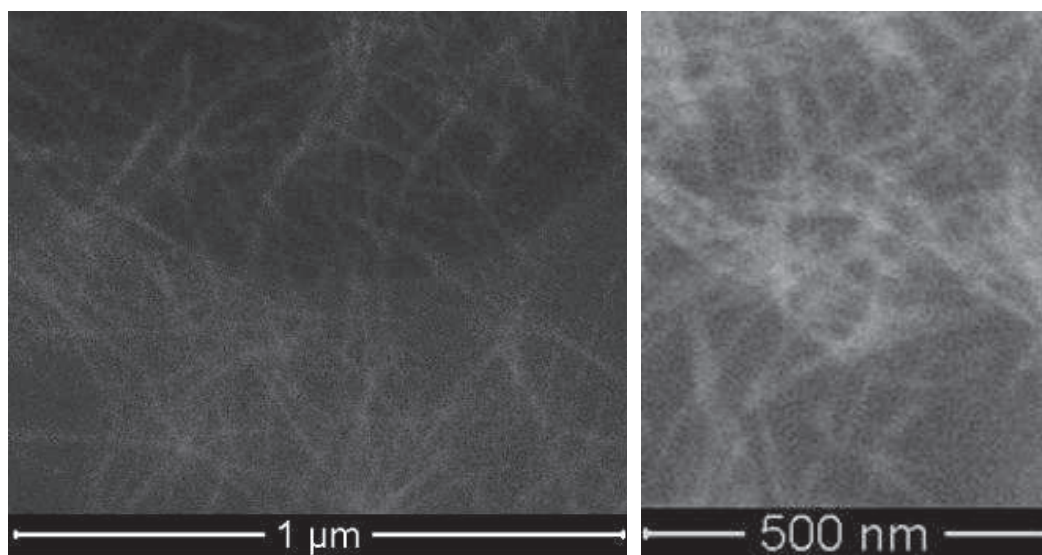


Figure 133 : Clichés wet-STEM du système de référence

Les clichés de la solution contenant le système de référence mettent en évidence la présence d'objets de type bâtonnets ou en aiguilles avec une largeur comprise entre 10 et 20 nm. Cette largeur coïncide avec la taille des micelles de P123 obtenue par DLS et SANS à respectivement 20 et 16,6 nm. Cependant, la structure de type bâtonnets ne coïncide pas avec l'analyse par SANS du système de référence.

Pour rappel, l'analyse par SANS a permis d'obtenir une courbe de diffusion de la solution contenant le système de référence et cette courbe de diffusion a été ajustée par le modèle de facteur de structure de type sphères dures avec interaction attractive. Il a donc été conclu que le système de référence présente des objets de formes sphériques qui s'agrègent entre eux en solution contrairement à l'imagerie wet-STEM qui ne montre pas d'objets sphériques mais des bâtonnets. Cela met en évidence l'effet de concentration de cette technique quant à la préparation de l'échantillon pour l'analyse. Il convient alors de déterminer le facteur de concentration du système de référence par l'imagerie wet-STEM. Pour cela, le système de référence est étudié en le concentrant ou en le diluant et de l'analyser par SAXS et l'imagerie wet-STEM.

## 7.2. Etude du système de référence concentré

Deux solutions ont été préparées pour étudier l'effet de la concentration du système de référence. Pour cela, il a été choisi de concentrer le système de référence 10 et 30 fois et de l'analyser par SAXS. La composition de ces deux solutions est donc la suivante :

- La solution (a) contient le P123 à  $100 \text{ g.L}^{-1}$ , le Nd à  $1,4 \text{ mmol.L}^{-1}$  et l'HDEHP à  $4,2 \text{ mmol.L}^{-1}$
- La solution (b) contient le P123 à  $300 \text{ g.L}^{-1}$ , le Nd à  $4,2 \text{ mmol.L}^{-1}$  et l'HDEHP à  $12,6 \text{ mmol.L}^{-1}$

Ces solutions sont ensuite analysées par SAXS et les courbes de diffusion sont présentées sur la figure suivante :

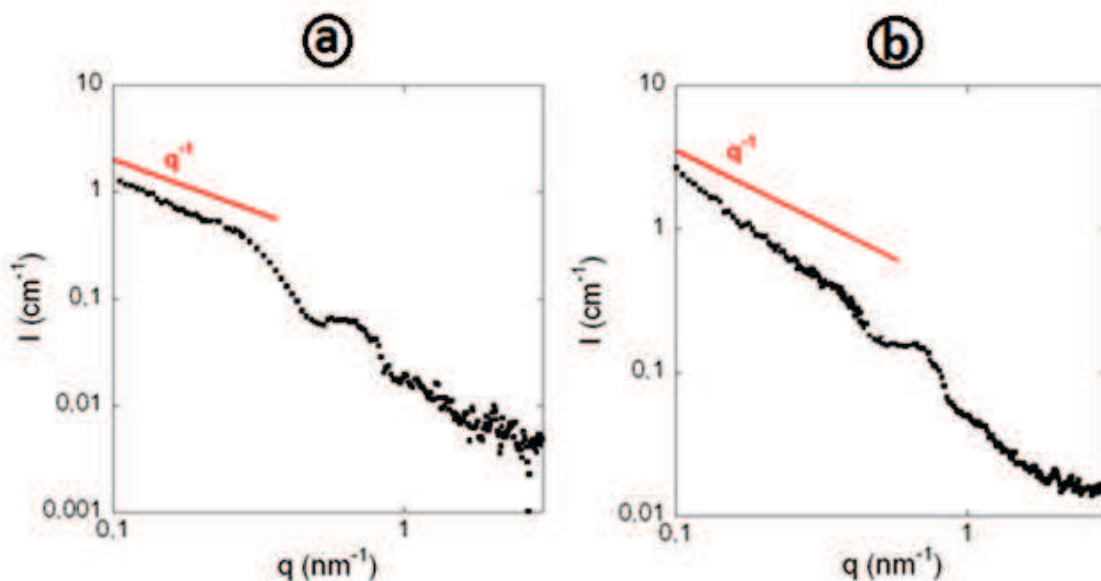


Figure 134 : Courbes de diffusion par SAXS des solutions contenant le système de référence concentré 10 fois (a) et 30 fois (b)

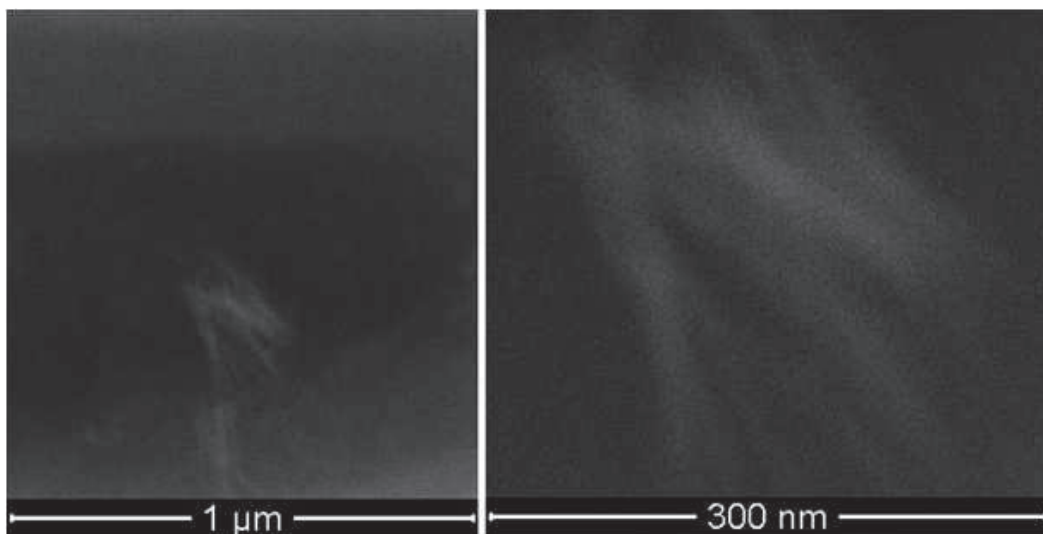
Les courbes de diffusions des solutions (a) et (b) présentent des pentes différentes aux faibles valeurs de  $q$ . En effet, la courbe de diffusion de la solution (a) présente aux faibles valeurs de  $q$  une pente en  $q^{-1}$  caractéristique d'objets en solution dont la forme est de type bâtonnet (cf. chapitre II). Par la suite, la courbe de diffusion de la solution (b) présente une pente plus forte aux faibles valeurs de  $q$  que la solution (a). Cette pente est située entre  $q^{-1}$  et  $q^{-2}$  et caractérise alors la présence d'objets de type bâtonnet en interaction attractive. Cela signifie que les bâtonnets en solution s'agrègent entre

eux pour le système de référence concentré 30 fois. Une possible modélisation du comportement des objets dans les solutions (a) et (b) est représentée sur la Figure 135 suivante :

**Figure 135 : Proposition de modélisation des objets contenus dans les solutions (a) et (b)**

Il semble donc que le système de référence concentré 30 fois présente des objets en solution de forme équivalente à celle observée par l'imagerie wet-STEM pour le système de référence. Il est possible de vérifier cette modélisation par l'imagerie wet-STEM en utilisant un procédé qui permet d'éviter l'étape de l'évaporation du film de liquide de l'échantillon.

Pour cela, un système de capsules comportant des membranes permettant la transmission des électrons a été spécialement conçu pour analyser des échantillons dans leur environnement natif (capsules Quantomix). En effet, les capsules peuvent contenir un film très mince d'un échantillon liquide qui n'est alors pas en contact avec le milieu de l'enceinte à vide du wet-STEM. L'analyse du système de référence concentré 30 fois a donc été effectuée par ce système et les clichés sont présentés sur la Figure 136 suivante :

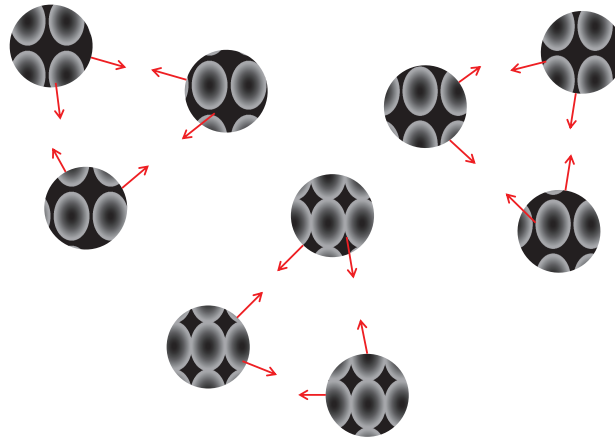


**Figure 136 : Clichés par l'imagerie wet-STEM du système de référence concentré 30 fois**

Les clichés par l'imagerie wet-STEM du système de référence concentré 30 fois mettent en évidence des objets de forme aciculaire (bâtonnet). Cette observation valide la modélisation obtenue par les analyses par SAXS du système concentré 30 fois.

### 7.3. Etude du système de référence dilué

Pour rappel, l'analyse du système de référence par SANS montre que les objets présents dans la solution micellaire sont de formes sphériques et qu'ils s'agrègent entre eux. Le modèle obtenu par SANS pour le système de référence est rappelé sur la Figure 137 suivante :



**Figure 137 : Modélisation du comportement des objets dans le système de référence par SANS**

Par ailleurs, les tailles de ces objets sphériques sont estimées à 22 nm.

Le système de référence a par la suite été analysé par l'imagerie wet-STEM en procédant à une dilution d'un facteur 30, le système de référence dilué 30 fois contient ainsi :

- Une concentration en P123 de  $0,3 \text{ g.L}^{-1}$
- Une concentration en Nd de  $4,7 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$
- Une concentration en HDEHP de  $14 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$

Les clichés du système de référence dilué 30 fois sont ensuite présentés sur la Figure 138 suivante (cf. chapitre IV) :



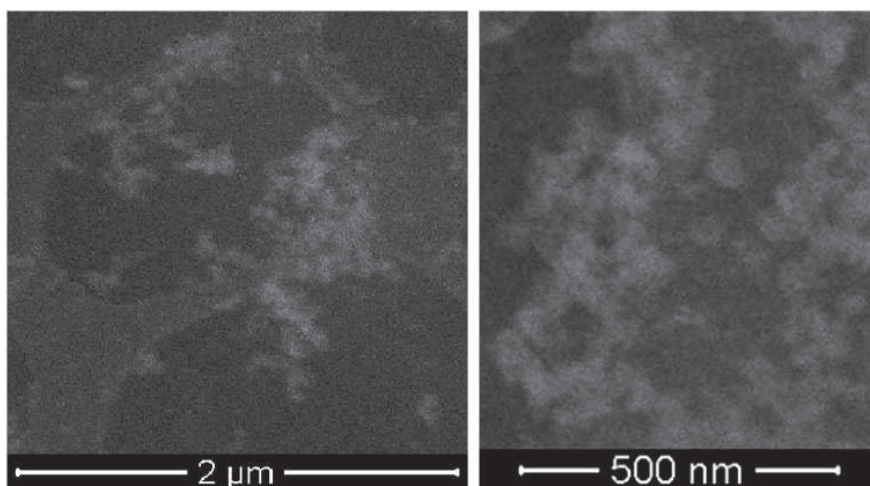


Figure 138 : Clichés wet-STEM du système de référence dilué 30 fois

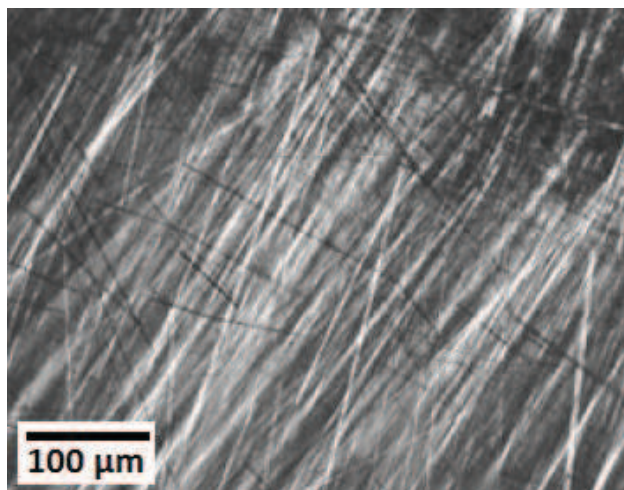
Les clichés wet-STEM du système de référence dilué 30 fois présente des objets de formes sphériques qui semblent s'agréger entre eux pour former de plus gros agrégats. Cette observation coïncide parfaitement avec la modélisation obtenue par SANS du système de référence. La dilution d'un facteur 30 du système de référence a donc permis de retrouver la structure des objets réelle par l'imagerie wet-STEM. Par ailleurs la taille des objets sphériques observée par l'imagerie wet-STEM est estimée à une vingtaine de nm, ce qui est similaire aux résultats obtenus par SANS.

#### 7.4. Conclusion sur l'effet de concentration de l'imagerie wet-STEM

Les analyses du système de référence à diverses concentrations ont permis de déterminer un facteur de concentration dû à l'imagerie wet-STEM lors de l'analyse d'une solution micellaire.

Le système de référence analysé par l'imagerie wet-STEM permet d'observer des objets de forme particulière de type aciculaire. Cette formation en bâtonnets est caractéristique de la structure des complexes Nd-HDEHP. En effet, dans le chapitre I, il a été montré que le ligand HDEHP peut complexer les lanthanides selon différents formes de réseau proposées par **Gannaz et al.**. La concentration de la solution semble favoriser la structuration des complexes sous forme aciculaire. Des études ont été réalisées par **Steytler et al.** sur la structure des complexes HDEHP avec des métaux de transition en milieu organique. Il a montré que l'HDEHP concentré avec des métaux de transition (Ni, Cu) forme des complexes de type micelles inverses cylindriques en phase organique de cyclohexane avec une concentration en complexes de l'ordre de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Par ailleurs, **Thiagarajan et al.** a étudié des complexes de cobalt avec l'HDEHP en phase organique. Il a mesuré en SANS que les complexes forment des chaînes polymères très fines possédant une largeur de  $10 \text{ \AA}$  et une longueur entre  $145$  et  $229 \text{ \AA}$ . De plus, **Yurtov et al.** a étudié la formation de gel lors de l'extraction du terbium par l'HDEHP dans le décane. Il a observé par microscope optique l'interface entre la phase organique et la phase et a remarqué la formation de structures aciculaires composées du  $\text{Tb}^{3+}$  et de l'HDEHP en quasi-équilibre. Ces particules cristallines aciculaires (sous forme d'aiguilles) sont présentées sur la Figure 139 suivante :





**Figure 139 : Micrographe du gel formé au contact à volume égal d'une phase aqueuse de  $Tb(NO_3)_3$  à  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une phase organique d'HDEHP à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le décane (Yurtov *et al.*)**

Ces différentes études ont été réalisées avec l'HDEHP dans des milieux organiques, cependant elles peuvent expliquer les observations par l'imagerie wet-STEM du système de référence en milieu aqueux. De plus, ces structures aciculaires correspondent à de fortes concentrations en complexes, ce qui est le cas pour le système de référence concentré 30 fois et observé par un système de capsules hermétiques par l'imagerie wet-STEM et par la diffusion des rayons X aux petits angles. Il a été observé que les objets de forme aciculaire s'agrègent entre eux à fortes concentrations.

Par ailleurs, l'étude du système de référence dilué 30 fois a permis de corroborer les analyses par SANS qui montrent que les objets sont de formes sphériques avec une agrégation entre eux pour former de plus gros agrégats.

Il apparaît ainsi que le facteur de concentration du à l'étape d'évaporation du film de liquide sur la grille TEM est estimé à 30. C'est-à-dire que pour observer le comportement réel des objets en solution par l'imagerie wet-STEM, il faut procéder à la dilution de l'échantillon de 30. Le récapitulatif des différentes études est représenté sur le Figure 140 suivant :

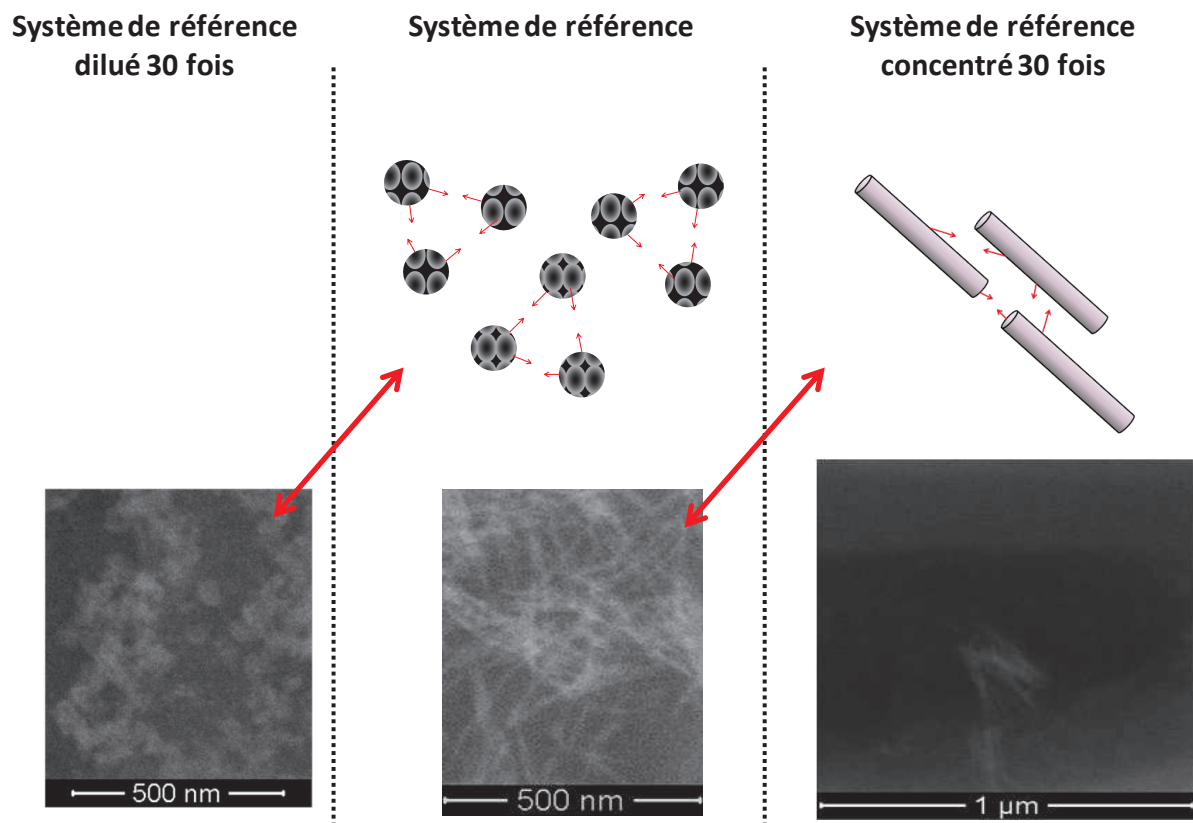


Figure 140 : Récapitulatif de l'effet de concentration observé par l'imagerie wet-STEM et corroboré par SANS et SAXS

## Annexe 8 : Paramètres obtenus pour les ajustements des différentes solutions micellaires

Cette annexe présente dans le Tableau 49 suivant le détail de tous les paramètres obtenus par les ajustements des courbes de diffusion (logiciel SASfit)

		Solution		
		P123	P123 Nd HDEHP	P123 (Nd HDEHP) concentré
<b>Distribution suivant la loi normale</b>	Fraction volumique	0,0295	0,0247	0,0124
	Intensité de la distribution	0,1418	0,1507	0,1585
	Polydispersité	1		
	Rayon de cœur	51,024	49,789	48,572
<b>Facteur de forme</b>	Volume du cœur	6811		
	Volume de la couronne	2896		
	Densité de longueur de diffusion du cœur	3,47E+07		
	Densité de longueur de diffusion de la couronne	5,71E+07		
	Densité de longueur de diffusion du solvant	6,41E+08		
	Fraction volumique de solvant dans le cœur	0,001071	0,000012	0,000187
	Rayon de giration des polymères dans la couronne	12,7250	11,4699	5,1996
	Coefficient de non pénétration des chaînes dans le cœur	0,7908	0,8395	0,8380
	Excentricité du cœur ellipsoïdal	1,1622	1,2828	1,5223
<b>Facteur de structure</b>	Rayon de sphères dures	83,4528	110,742	
	Stickiness	0,10456		
	Rayon de l'objet central			139,583
	Rayon de l'agrégat			260,399
	Dimension fractale			3,327

**Tableau 49 : Paramètres d'ajustement des différentes solutions du logiciel SASfit**



# Références bibliographiques



## Références bibliographiques

- 1 Alexandridis 1994 P. Alexandridis, J. F. Holzwarth and T. A. Hatton / *Macromolecules* 1994, 27, 2414-2425
- 2 Alexandridis 1995 P. Alexandridis, T. A. Hatton / *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 96 (1995), 1-46
- 3 Attwood et al. Attwood D., Florence A.T. / Chapman & Hall, London, (1983)
- 4 Azevedo et al. J. Azevedo, J. Coelho, G. Hungerford, N. S. Hussain / *Physica B* 405 (2010) 4696-4701
- 5 Barrett Joyner Halenda Barrett, E.P., L.G. Joyner, P.P. Halenda / *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1): 373–380, 1951
- 6 Bernasconi et al. C. F. Bernasconi, A. Douglas, A. Ohlberg and M. Stronach / *J. Org. Chem.*, Vol. 56, No. 9, 1991
- 7 Boer et al. Boer and Zwicker / *Z. physik. Chem.*, B3, 407 (1929)
- 8 Bogner et al. A. Bogner, G. Thollet, D. Basset, P.-H. Journeau and C. Gauthier / *Ultramicroscopy* 104 (2005) 290-301
- 9 Brown et al. Brown, McDaniel and Hafliger / *Determination of organic structures by physical methods*, Braude and Nachod, Eds., Academic Press, N-Y, 567, 1955
- 10 Brunauer Emmett Teller S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309
- 11 Bunzli et al. J. C. G. Bunzli / *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 53-61
- 12 Byrne et al. R. H. Byrne, X. Liu, J. Schuf / *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 60, No 17, pp. 3341-3346, 1996
- 13 Byrne et Kim R. H. Byrne, K-H Kim / *Geochim. Cosmochim. Acta*, 92, 889-896, 2004
- 14 Cade-Menun B. J. Cade-Menun / *Talanta*, 66, 359-371, 2005
- 15 Carrington et al. A. Carrington and A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, 1967, Ch. 11
- 16 Causse (1) J. Causse, S. Lagerge, L. C. de Menorval, S. Faure / *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 713-723
- 17 Causse (2) J. Causse, S. Lagerge, L. C. de Menorval, S. Faure / *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 724-734
- 18 Chiarizia et al. R. Chiarizia, V. Urban, P. Thiyagarajan and A. W. Herlinger / *Solvent extraction and Ion exchange*, 17(1), 113-132 (1999)
- 19 Coplen (1) T. D. Coplen / *Pure Appl. Chem.* 73, 667, 2001
- 20 Coplen (2) T. D. Coplen / *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30, 701, 2001
- 21 Corriu et al. R. Corriu, N. Trong Anh, *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, les Editions de l'Ecole Polytechnique, (2008), chap.3, p.52-59
- 22 Cotton et al. F. A. Cotton and R. H. Soderberg / *Inorg. Chem. Am. Chem. Soc.*, Vol. 3, No. 1, 1964
- 23 Den Auwer et al. Den Auwer et al. / *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 1560-1569
- 24 Dorenbos P. Dorenbos / *J. Alloys and Compounds*, 2002, 341 : 156-9
- 25 Ellern et al. J.B. Ellern and R. O. Rasgsdale, *Inorganic syntheses*, Vol 11, 82-89, (1968)
- 26 Elworthy et al. Elworthy P. H., Florence A. T. and Macfarlane C. B. "Solubilization. In *Solubilization by Surface Active Agents*", pp. 13-60. London, Chapman and Hall, (1968)
- 27 Esmaili et al. Esmaili et al. / *LWT - Food Science and Technology* 44 (2011) 2166-

- 28 Felinto et Almeida M. C. F. C. Felinda and V. F. Almeida / Journal of Alloys and Compounds 303-304 (2000) 524-528
- 29 Freedman et al. Freedman and Doak / Chem. Rev, 57, 479 (1957)
- 30 Gagabe et al. G. F. Gagabe, K. Satoh, K. Sawada / Talanta 84 (2011) 1047-1056
- 31 Galarneau et al. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo and F. Fajula / Langmuir 2001, Vol. 17, No. 26, 8328-8335
- 32 Gannaz et al. B. Gannaz, M. R. Antonio, R. Chiarizia, C. Hill and G. Cote / Dalton Trans., 2006, 4553-4562
- 33 Gordon J. E. Gordon / J. of Phys. Chem., Vol. 74, No. 21, 1970
- 34 Grandjean et al. A. Grandjean, G. Toquer and T. Zemb / J. Phys. Chem. C 2011, 115, 11525-11532
- 35 Grimes et al. C. Grimes, D. Tang, and D.M. Russell. Query Logs Alone are not Enough. *Proceedings of the 16th International Conference on World Wide Web (WWW'07)*, 2007
- 36 Grindley et Bury J. Grindley and C. R. Bury / Journal of Chemical Society, 379-684, (1929)
- 37 Gscheindner et al. K. A. Gschneindner et al. / In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18 - Lanthanides/Actinides Chemistry, Elsevier Science, 1994
- 38 Guha et Jaffé S. Guha and P. R. Jaffé / Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 605-611
- 39 Guinier et al. A. Guinier and G. Fournet / Small-angle scattering of x-rays. New York: John Wiley & Sons (1955)
- 40 Hait et al. S. K. Hait and S. P. Moulik / Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 4, No. 3, 2001
- 41 Harkins et Jura Harkins and Jura / J. Am. Chem. Soc. 66, 919, 1944
- 42 Hartley Hartley, G. S., "Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts", Hermann, Paris, (1936)
- 43 Hebrant 1992 M. Hebrant and C. Tondre / Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 154, No. 2, 1992
- 44 Hebrant 2001 M. Hebrant, C. Provin, J.-P. Brunette / Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 181 (2001) 225-236
- 45 Hebrant 2009 M. Hebrant / Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 2186-2192
- 46 Hoang et al. V.-T. Hoang, Q. Huang, M. Eic, T.-O. Do and S. Kaliaguine / Langmuir 2005, 21, 2051 - 2057
- 47 Hubert-Pfalzgraf L. G. Hubert-Pfalzgraf / Some aspects of homo and heterometallic alkoxides based on functional alcohols. *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 967-997 (1998)
- 48 Imperor-Clerc et al. M. Imperor-Clerc et al. / Chem. Commun., 2007, 834-836
- 49 Imura et al. H. Imura, M. Ebisawa, M. Kato and K. Ohashi / Journal of Alloys and Compounds 408-412 (2006) 952-957
- 50 Israelachvili 1976 Israelachvili J. N., D. J. Mitchell and B. W. Ninham / J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 72:1525-1568, (1976)
- 51 Israelachvili 1980 J. N. Israelachvili, S. Marčelja and R. G. Horn / Physical principles of membrane organization. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 13, pp 121-200, 1980
- 52 Jansson et al. J. Jansson, K. Schillen, G. Olofsson, R. Cardoso da Silva and W. Loh / J. Phys. Chem. B 2004, 108, 82-92
- 53 Jensen et al. M. P. Jensen, T. Yaita and R. Chiarizia / Langmuir 2007, 23, 4765-4774
- 54 Juang et al. R.-S. Juang, Y.-Y. Xu and C.-L. Chen / Journal of Membrane Science



- 218 (2003) 257-267
- 55 Kao et al. H.-C. Kao, P.-S. Yen and R.-S. Juang / *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 167-174
- 56 Khodakov et al. A. Y. Khodakov et al. / *J. Phys. Chem.B*, Vol. 109, No. 48, (2005), 22780-22790
- 57 Kipkemboi et al. P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson and K. Flodstrom / *Langmuir* 2001, 17, 5398-5402
- 58 Kirichima et al. A. Kirichima, T. Kimura, O. Tochiyama and Z. Yoshido / *Radiochim. Acta* 92, 889-896, 2004
- 59 Klevens H. B. Klevens / *J. Phys. Colloid. Chem.*, 52, 130-148 (1948)
- 60 Klok et al. Klok, H.-A. and Lecommandoux, S., (2001) *Adv. Mater* 13, 1217
- 61 Koningstein et al. J. A. Koningstein and J. E. Geusic / *Phys. Rev.*, Vol. 136, No. 3A, 1964
- 62 Kumler et al. W. D. Kumler, J. N. Shoolery and P. V. Brutcher / *J. Am. Chem Soc*, 80, 2533 (1958)
- 63 Langmuir I. Langmuir / *J. Am. Chem. Soc.*, 1848-1906, 1917
- 64 Lettow et al. J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky and J. Y. Ying / *Langmuir* 2000, 16, 8291-8295
- 65 Lindman et al. Lindman, B. & Wennerstrom, H. *Topics Curr. Chem.* 87, 1–81 (1980)
- 66 Livage et al. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C.: *Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Prog. Solid State Chem.* 18, 259–341 (1988)
- 67 Lumetta et al. G. J. Lumetta et al, / *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 31 : 223-236, 2013
- 68 Manet et al. Manet et al. / *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 11318-11329
- 69 Marie et al. C. Marie, B. Hiscox and K. L. Nash / *Daltan Trans.*, 2012, 41, 1054
- 70 McBain et al. J. W. McBain and C. S. Salmon / *Colloidal electrolytes*. In: *J. Am. Chem. Soc.* 42 (1920), S. 426–436
- 71 Mesa et al. M. Mesa, L. Sierra and J.-L. Guth / *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 338-350
- 72 Meynen et al. V. Meynen, P. Cool and E. F. Vansant / *Microporous and Mesoporous Materials* 125 (2009) 170-223
- 73 Morais et al. C. A. Morais and V. S. T. Ciminelli / *Hydrometallurgy* 73 (2004) 237-244
- 74 Mu et al. Z. Mu, J. J. Li, Z. P. Hao and S. Z. Qiao / *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 72-80
- 75 Mukerjee Mukerjee, P. / *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol.1, 241-275, (1967)
- 76 Muller et al. J. Muller, L. Berthon, N. Zorz and J.-P. Simonin / *Proceedings of the first ACSEPT International Workshop, Lisbon, 2010*
- 77 Murkherjee et al. P. Murkherjee, S. K. Padhan, S. dash, S. Patel and B. Mishra / *Advances in Colloid and Interface Science* 162 (2011) 59-79
- 78 Murthy et al. K. S. R. Murthy, R. J. Krupadam and Y. Anjaneyulu / *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 110, No. 2, 1998, 83-88
- 79 Murugavel et al. R. Murugavel, A. Choudhury, M. G. Walawalkar, R. Pothiraja and C. N. R. Rao / *Chem. Rev.* 2008, 108, 3549-3655
- 80 Nilsson et al. M. Nilsson and K. L. Nash / *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27 : 354-377, 2009
- 81 Nolan et al. S. L. Nolan, R. J. Phillips, P. M. Cotts and S. R. Dungan / *Journal of Colloid and Interface Science* 191, 291-302 (1997)
- 82 Pal et al. S. Pal and S. P. Moulik / *Journal of lipid Research*, Vol. 24, 1983
- 83 Park et al. H.-J. Park and L. L. Tavlarides / *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 12567-12575

- 84 Patel et al. V. Patel, J. Dey, R. Ganguly, S. Kumar, S. Nath, V. K. Aswal and P. Bahadur / *Soft Matter*, 2013, 9, 7583
- 85 Paternostreet et al. Paternostreet al. / *Biochem.* 27,2668, 1998
- 86 Pearson R. G. Pearson / *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 85, No. 22, 1963
- 87 Pederson et Gerstenberg J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg / *Macromolecules*, 29(4):1363-1365, 1996
- 88 Percus et Yevick J. K. Percus and G. J. Yevick / *Phys. Rev.*, 110(1):1-13, 1958
- 89 Platzer N. Platzer / *Techniques de l'ingénieur, Constantes des spectres RMN*, 1998
- 90 Pramauro et al. E. Pramauro et al. / *Colloids and Surfaces*, 63 (1992) 291-300
- 91 Preston J.S. Preston / *Hydrometallurgy*, Vol. 14, Issue 2, 1985, 171-188
- 92 Reichardt et al. C. Reichardt and T. Walton / "Solvents and solvent effects in Organic Chemistry", John Wiley & Sons, 2011
- 93 Robson et al. R. J. Robson and E. A. Dennis / *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 81, No. 11, 1977
- 94 Rosen M. J. Rosen / *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 2nd edn. Wiley, New York, 1989
- 95 Rouquerol et al. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger / *Pure & Appl. Chem.*, 1994, vol. 66 n°8, 1739-1758
- 96 Ruthstein et al. S. Ruthstein et al. / *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.128, No. 10, (2006), 3366-3374
- 97 Sadek P. C. Sadek / *Illustrated Pocket Disctionary of Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc. 2004
- 98 Sanchez et al. J. M. Sanchez, M. Hidalgo, V. Salvado and M. Valiente / *Solvent Extraction and Ion Exchange*, Vol. 17, Issue 3, 455-474, 1999
- 99 Schillen et al. K. Schillen, J. Jansson, D. Lof and T. Costa / *J. Phys. Chem. B*, 112(18):5551-62, 2008
- 100 Schmidt et al. R. Schmidt, M. Stöcker, D. Akporiaye, E. Heggelund Tørstad, A. Olsen / *Microporous Materials*, Vol. 5, Issues 1–2, 1-7, 1995
- 101 Seaborg G. T. Seaborg / *Radiochimica Acta* 1993, 61, 115-122
- 102 Shannon R. D. Shannon / *Acta Cryst.* (1976). A32, 751-767
- 103 Sing K. S. W. Sing / *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 54, No. 11, 2201-2218, 1982
- 104 Singh et al. D. K. Singh, H. Singh and J. N. Mathur / *Hydrometallurgy* 81 (2006) 174-181
- 105 Soni et al. S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan and A. Gibaud / *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 15157-15165
- 106 Sorensen 1992 C. M. Sorensen, J. Cai, and N. Lu/ *Langmuir*, 8:2064-2069, 1992
- 107 Sorensen 1999 C. M. Sorensen and G. M. Whang / *Phys. Rev. E*, 60(6):7143-7148, 1999
- 108 Steytler et al. D. C. Steytler, T. R Jenta and B. H. Robinson / *Langmuir* 1996, 12, 1483-1489
- 109 Stite J. G. Stites, C. N. McCarthy and L. L. Quill / *Contribution from the Kezie Chemical Laboratory of Michigan State College*, 1948
- 110 Streletzky et al. K. Streletzky and G. D. J. Phillies / *Langmuir* 1995, 11, 42-47
- 111 Sun Lee et al. H. Sun Lee et al. / *Journal of Solid State Chemistry* 185 (2012) 89-94
- 112 Tan et al. C. Tan and Q. Wang / *Inorganic chemistry Communications* 14 (2011) 515-518
- 113 Tanford Tanford, C., "The Hydrophobic Effect", 2nd edn Wiley-Interscience,

- New York, (1980)
- 114 Tang et al. J. Tan and C. M. Wai / Anal. Chem., Vol. 58, No. 14, 3233-3235, 1986
- 115 Thiagarajan et al. P. Thiyagarajan, H. Diamond, P. R. Danesi and E. P. Horwitz / Inorg. Chem. 1987, 26, 4209-4212
- 116 Tunsu et al. C. Tunsu, T. Retegan and C. Ekberg / A literature report, Sweden, 2011
- 117 Turanov et al. A. N. Turanov, V. K. Karandashev and A. N. Yarkevich / Solvent Extraction and Ion Exchange, 20:6, 633-663, 2002
- 118 Vigato et al. P. A. Vigato, V. Peruzzo and S. Tamburini / Coordination Chemistry Reviews 253 (2009) 1099-1201
- 119 Vocke R. D. Vocke / Pure Appl. Chem. 71, 1593, 1999
- 120 Warisnoicheroen et al. W. Warisnoicheroen, A. B. Lansley and M. J. Lawrence / AAPS Pharmsci. 2000; 2(2) article 12
- 121 Weaver et Kappelmann B. Weaver and F. A. Kappelmann / Talspeak project, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission, 1964
- 122 Weissman S. I. J. Weissman / J. Chem. Phys. 1942, 10, 214-217
- 123 Xia et al. Y. Xia, J. I. Friese, P. P. Bachelor, D. A. Moore and L. Rao
- 124 Xu et al. A.-W. Xu, W. Fei Dong, M. Antonietti and H. Colfen / Advanced functional materials, 18, 1307-1313, 2008
- 125 Yu et al. C. Yu, B. Tian, J. Fan, G. D. Stucky, D. Zhao / J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 4556
- 126 Yurlova et al. L. Yurlova, A. Kryovoruchko and B. Kornilovich / Desalination 144 (2002) 255-260
- 127 Yurtov et al. E. V. Yurtov, N. M. Murashova and A. M. Datsenko / Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2005, Vol. 51, No. 4, 670-675
- 128 Zhang et al. J. Zhang, X. Li and X. Li / Progress in Polymer Science 37 (2012) 1130-1176
- 129 Zhao et al. D. Zhao, Q. Hao, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky / J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024-6036
- 130 Zhou et al. X.-F. Zhou, A.-J. Han, D.-B. and Z.-X. Huang / Acta Crystallographica Section E, Vol. 57, Part 11, 2001
- 131 Zhongxi et al. S. Zhongxi, W. Forsling, C. Jin / Chin. J. Met. Sci. Technol., Vol. 8, 1992