

LABORATOIRE D'ELECTROCHIMIE ET DE CHIMIE ANALYTIQUE

EQUIPE : INTERFACES-SEPARATION-RADIOCHIMIE

1. Personnel

Responsables : Gérard COTE, Professeur (gerard-cote@enscp.fr) et Michel FEDOROFF, Directeur de recherche CNRS (michel-fedoroff@enscp.fr)

Grégory LEFEVRE, Chargé de recherche CNRS (gregory-lefevre@enscp.fr)

Henri PLANCHE, Chargé de recherche CNRS (planche@ensta.fr)

Daniel SPARFEL, Maître de conférences à l'Université Paris 6 (sparfel@ccr.jussieu.fr)

Alexandre CHAGNES, Maître de conférences à l'ENSCP (alexandre-chagnes@enscp.fr)

Carine MANSOUR, Doctorante (carine-mansour@enscp.fr)

Ljiljana CEROVIC, Post-doctorante (ljiljana-cerovic@enscp.fr)

2. Objectifs de recherche

L'objectif de l'Equipe est d'acquérir des connaissances de base sur la réactivité et les transferts aux interfaces liquide-liquide et solide-liquide, en vue de développer ou d'améliorer des procédés industriels, principalement dans le domaine nucléaire : séparation par extraction liquide-liquide d'éléments d'intérêt nucléaire, séparation de métaux toxiques ou radioactifs par fixation sur solide, stockage des déchets radioactifs, fonctionnement des réacteurs nucléaires.

3. Thématiques de recherche

- spéciation dans les phases organiques d'extraction
- compréhension des mécanismes de vieillissement des solvants d'extraction
- modélisation des équilibres d'extraction du nitrate d'uranyle dans les conditions du procédé PUREX
- électrochimie à l'interface liquide-liquide
- électrochimie dans les milieux organiques et les liquides ioniques
- compréhension des mécanismes de fixation de l'ion cuivre sur des biomatériaux composites
- acido-basicité de surface, propriétés de sorption et adhésion des particules d'oxydes avec application aux circuits de refroidissement des réacteurs nucléaires
- acido-basicité de surface des oxydes, mécanismes de sorption d'éléments modèles de radionucléides et prévision de la sûreté des stockages de déchets radioactifs
- fixation de métaux lourds sur solides poreux pour le traitement d'effluents industriels.

4. Quelques résultats innovants

Spéciation des phases organiques d'extraction et modélisation moléculaire : une avancée pour la compréhension des mécanismes d'extraction et la conception de molécules extractantes innovantes

Dans le cycle électro-nucléaire, les besoins de séparations chimiques sont très nombreux qu'il s'agisse du retraitement des combustibles usés ou du suivi radiotoxicologique des opérateurs. Ainsi, de nouvelles molécules extractantes sont nécessaires pour répondre aux besoins et leur conception peut se trouver facilitée par la mise en œuvre de techniques modernes de spéciation et de modélisation. Dans ce contexte et en collaboration avec plusieurs laboratoires, nous nous sommes intéressés à deux exemples d'intérêt :

- l'extraction sélective des actinides par des calixarènes fonctionnalisés en vue d'applications à l'analyse radiotoxicologique (Thèse de Béatrice Boulet)
- la nature des espèces moléculaires et supramoléculaires (spéciation) intervenant dans les systèmes d'extraction liquide-liquide à base de malonamide et/ou d'acides dialkylphosphoriques pour la séparation An(III)/Ln(III) (thèse de Benoît Gannaz).

Dans les deux cas, des études d'extraction classiques (mesure de coefficients de partage, spéciation par la méthode de l'analyse des pentes, bilans matière, etc.) sont réalisées en parallèle à des études de modélisation moléculaire ou de spéciation moléculaire et supramoléculaire par des techniques physiques avancées (SANS, SAXS, EXAFS, etc.).

Par exemple, dans le cas de l'extraction de l'uranium(VI) par des 1,3,5-OMe-2,4,6-OCH₂COR-*p-tert*-butylcalix[6]arènes fonctionnalisés par un acide carboxylique (R = OH) ou hydroxamique (R = NHOH) (voir figure), l'étude théorique par modélisation ab-initio (DFT) prédit que l'interaction de U(VI) est plus forte avec les molécules fonctionnalisées par l'acide hydroxamique qu'avec celles fonctionnalisées par l'acide carboxylique. Ce résultat est en bon accord avec l'expérience et valide la modélisation comme outil prédictif.

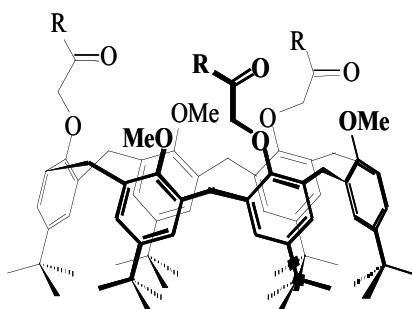


Figure. 1,3,5-OMe-2,4,6-OCH₂COR-*p-tert*-butylcalix[6]arene, molécule extractante de U(VI)
(R = NHOH – acide hydroxamique ou OH – acide carboxylique)

Par ailleurs, dans le cadre des programmes sur la séparation poussée (séparation lanthanides-actinides, en vue d'abaisser la radioactivité des déchets radioactifs ultimes), la coordination des ions *4f* trivalents, Ln = Nd³⁺, Eu³⁺ et Yb³⁺, et des ions *5f* trivalents, Am³⁺, par les diamides et les acides dialkylphosphoriques, pris individuellement ou en mélanges, a été étudiée par spectroscopie d'absorption X. Ces études fournissent des données quantitatives sur les interactions entre les ions *f* (M³⁺) et l'acide dihexylphosphorique (HDHP) et le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctylhexyléthoxymalonamide (DMDOHEMA). En faisant varier les

conditions d'extraction et la composition du mélange d'extractants, il a été montré que le complexe formé par le HDHP avec les ions M^{3+} implique une coordination MO_6 et des interactions $M...P$ distendues, tandis que les complexes DMDOHEMA – M^{3+} impliquent une coordination MO_8 .

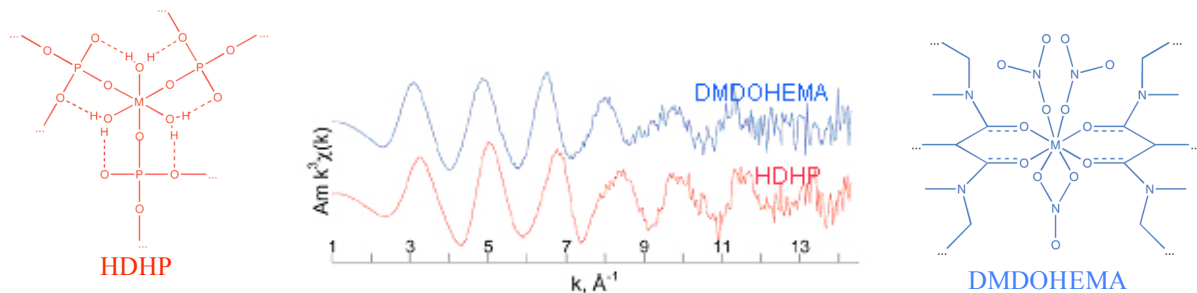


Figure. Comparaison des spectres EXAFS des complexes de Am^{3+} avec le HDHP et le DMDOHEMA

La combinaison de l'EXAFS avec des études classiques de partage et de spectroscopie infrarouge permet ainsi de décrire la stoechiométrie et la structure des espèces extraites en phase organique et conduit à la compréhension des systèmes binaires d'extractants en termes de force et de sélectivité des interactions An^{3+} - vs Ln^{3+} - ligands.

Acido-basicité de surface, propriétés de sorption et d'adhésion des oxydes : application à la gestion des déchets radioactifs et au fonctionnement des réacteurs nucléaires à eau pressurisée

La réactivité de surface des oxydes en contact avec une solution aqueuse intervient dans le domaine de l'Environnement et de l'Energie. L'une des applications est l'utilisation de la sorption sur les solides (barrière géologique naturelle et barrières ouvragées) en contact avec les eaux souterraines, pour **bloquer la migration des radioéléments à partir des stockages de déchets radioactifs** issus de l'industrie Electronucléaire et éviter leur passage vers les ressources en eau utilisée par l'homme. Encore faut-il prouver l'efficacité à long terme (plusieurs millions d'années) de ce blocage, en validant les modèles de migration et de prédiction. Pour cela, en relation avec le CEA, EDF, l'ANDRA et le GdR PARIS, dans le cadre des lois sur la gestion des déchets radioactifs, nous étudions les mécanismes de rétention de modèles de radioéléments sur des oxydes métalliques.

Une part importante de nos études est consacrée à la caractérisation et à la modélisation de l'acido-basicité de surface qui contrôle la charge de surface et la sorption des radioéléments. Ainsi, pour caractériser la nature des espèces fixée sur la surface, nous avons développé la méthode de spectroscopie infra-rouge à réflexion totale atténuée (ATR-IR). C'est l'une des rares méthodes qui permet de faire de la spectroscopie infrarouge *in-situ* en présence d'eau. Nous avons ainsi pu étudier la nature des espèces uranyl qui se fixent sur une surface d'oxyde.

Une autre application de la réactivité de surface des oxydes est le **comportement des particules colloïdales dans les circuits de refroidissement des réacteurs nucléaires** à eau pressurisée. En collaboration avec EDF, nous étudions comment mieux contrôler ce comportement en vue d'améliorer le fonctionnement des réacteurs. Les mêmes concepts de base, acido-basicité de surface et charge de surface, servent à modéliser, outre la sorption d'espèces en solution, l'agglomération des particules entre elles et leur adhésion sur les parois des circuits, phénomènes, qui, associés à l'hydrodynamique, contrôlent le transport et l'accumulation des particules.



Exemple : sorption de l'uranyl UO_2^{2+} sur TiO_2 rutile
La bande d'absorption IR de UO_2^{2+} sorbé se décompose en 2 pics correspondant à 2 sites de sorption

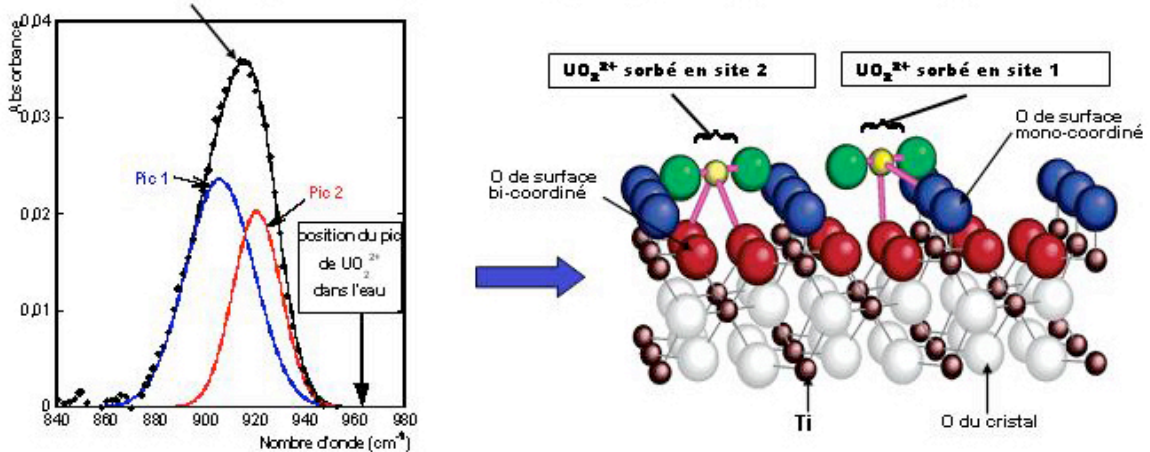


Figure. Utilisation de la Spectroscopie Infrarouge à Réflexion Totale Atténuée (ATR-IR) pour déterminer la nature des espèces d'Uranium (VI) sorbées sur oxyde de Titane

Fixation de métaux lourds sur solides poreux pour le traitement d'effluents industriels

Ce travail, effectué essentiellement à l'ENSTA, a pour but de fixer des métaux lourds toxiques (Cd, Pb, Cu ...) présents dans des effluents industriels très concentrés en acide ou en sel, ce qui limite fortement les méthodes utilisables. C'est le cas des solutions de l'industrie des engrais, très riches en acide phosphorique. Le procédé utilise la fixation sur un composé minéral spécifique. Une déclaration d'invention a été déposée au CNRS.

5. Actualités et production scientifique (de 2004 à 2006)

5.1 Collaborations universitaires

- Département de chimie industrielle, Université de Médéa, 26000, Médéa, Algérie: collaboration sur la fixation de métaux sur des sorbants naturels en vue de la dépollution d'effluents.
- Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA : collaboration sur la spéciation des phases organiques d'extraction.
- IRSN/DRPH/SDI/LRC, 92262 Fontenay-aux-Roses : collaboration sur l'étude de systèmes d'extraction
- CEA-Valrhô, DEN/VRH/DRCP/SCPS/LCSE, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex : collaboration sur l'étude de systèmes d'extraction.

- CEA-Saclay/ DEN/DPC/SECR/LRSM, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex : collaboration sur la spéciation dans les systèmes d'extraction
- Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie – ESIGEC, 73376 Le Bourget du Lac Cedex
- FZK, Karlsruhe, Allemagne, FZR, Rossendorf, Allemagne, UPCV, Manresa, Espagne, collaboration sur la spectrométrie et la modélisation des espèces sorbées sur oxy-hydroxydes d'aluminium dans le cadre du programme européen ACTINET
- Laboratoires du GdR PARIS (Physico-chimie des actinides et autres radioéléments en solution et aux interfaces)
- Laboratoire de Chimie Dynamique, Institut des Sciences Nucléaires de Vinca, Serbie, coopération sur la physico-chimie des particules d'oxyde en suspension dans l'eau.

5.2 Collaborations industrielles

- EDF-Département Matériaux et Mécanique des Composants (MMC), Les Renardières, 77250 Moret-sur-Loing : collaboration sur le physico-chimie des particules dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée. Partenariat et 4 contrats de recherche.
- EDF-Département Mécanique des Fluides, Energie, Environnement (MFEE), 78401 Chatou : collaboration sur l'adhésion particules dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée. 1 contrat de recherche et collaboration dans le cadre d'un contrat de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).
- AREVA NC - Service d'Etudes de Procédés et Analyses (SEPA), 87250 Bessines sur Gartempe : 1 contrat de recherche sur la dégradation des solvants d'extraction.
- AIRBUS, 31200 Toulouse : 1 contrat de recherche sur la spéciation du titane dans les bains de décapage.

5.3 Formation spécialisée

- Semaine « Athens », Matière ultra-divisée, ENSCP ; 14-18 novembre 2005

5.4 Séminaires et congrès (à l'échelle nationale et internationale où l'équipe est co-organisatrice)

- 2-5 Juillet 2006, Sparatoria 2006, XXI International Symposium on Physico-Chemical Methods of Separation, Torun (Pologne)
- 5 avril 2005, Journée sur la thermodynamique, Les Renardières, Moret-sur-Loing, France

- 20 mai 2005, Atelier du GdR PARIS sur la Sorption aux Interfaces Solide-Solution, Les Renardières, Moret-sur-Loing
- 4 juillet 2005, Conférence LECA/EDF-MMC, Les Renardières, Moret-sur-Loing
- 30-31 mars 2006, Conférence LECA/EDF-MMC, Ury

5.5 Publications avec comité de lecture (pour la période 2004-2006)

- Y. Bal, K. E. Bal, G. Cote, A. Lallam, Characterization of the solid third phases that precipitate from the organic solutions of Aliquat® 336 after extraction of molybdenum(VI) and vanadium(V), *Hydrometallurgy*, 75 (2004) pp. 123-134.**
- S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, Europium(III) interaction with a polyaza-aromatic extractant studied by time-resolved laser-induced luminescence : A thermodynamical approach, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) pp. 6745-6751.**
- H. Essis-Tome, C.K. Diawara, L. Robbiola, G. Cote, A. Kossir, K. El Kacemi, Z. Qafas, M. Pontié, Preparation and characterization of a novel electronically conductive and chemically modified nanofiltration type membrane, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) pp. 1061-1068.**
- A. Favre-Reguillon, M. Draye, G. leBuzit, S. Thomas, J. Foos, G. Cote, A. Guy, Cloud point extraction : an alternative to traditional liquid-liquid extraction for lanthanides(III) separation, *Talanta*, 63 (2004) pp. 803-806.**
- M. Fédoroff, G. Lefèvre, M. Duc, M. Milonjic, S. Neskovic, Sorption mechanisms and sorption models, *Materials Science Forum*, 305 (2004) pp. 453-454.**
- G. Lefèvre, M. Duc, M. Fédoroff, Effect of solubility on the determination of the protonable surface site density of oxy-hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 269 (2004) pp. 274-282.**
- C. Loos-Neskovic, S. Ayrault, V. Badillo, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fédoroff, D. J. Jones, B. Mérinov, Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) pp. 1817-1928.**
- K. Materna, G. Cote, G., J. Szymanowski, Cloud point of aqueous solutions containing oxyethylated methyl dodecanoates : effects of surfactant hydrophilicity, nature of added electrolyte, and water activity, *J. Colloid Interface Sci.*, 269 (2004) pp. 466-471.**
- F. Paquet, S. Frelon, G. Cote, C. Madic, Spéciation et dosimétrie interne : des espèces chimiques aux modèles dosimétriques, *Radioprotection*, 39 (2004) : pp. 341-354.**
- D. Sparfel, G. Cote, Synthesis and properties of new highly hydrophobic 7-substituted 8-quinolinols, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 22 (2004) pp. 1-12.**
- L. Bion, E. Ansoborlo, V. Moulin, P. Reiller, R. Collins, R. Gilbin, L. Fevrier, T. Perrier, F. Denison, G. Cote, Influence of thermodynamic database on the modelisation of americium(III) speciation in a simulated biological medium, *Radiochimica Acta*, 93(11) (2005) pp. 715-718.**
- M. Draye, S. Thomas, G. Cote, A. Favre-Reguillon, G. LeBuzit, A. Guy, J. Foos, Cloud point extraction for selective removal of Gd(III) and La(III) with 8-hydroxyquinoline, *Sep. Sci. Techn.*, 40 (2005) pp. 611-622.**
- N. De Jong, M. Draye, A. Favre-Reguillon, G. LeBuzit, G. Cote, J. Foos, Lanthanum(III) and gadolinium(III) separation by cloud point extraction, *J. Colloid Interface Sci.*, 291(1) (2005) pp. 303-306.**

V. Moulin, E. Ansoborlo, L. Bion, D. Doizi, C. Moulin, G. Cote, C. Madic, J. Van der Lee, **Speciation needs in relation with environmental and biological purposes**, *Radioprotection*, Suppl. 1, 40 (2005) pp. S11-S18.

A. F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, **Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications : a review**, *C.R. Chimie* 8 (2005) pp. 963-970.

B. Boulet, C. Bouvier-Capely, C. Cossonnet, G. Cote, **Solvent extraction of U(VI) by calix[6]arenes**, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 24(3) (2006) p. 319 – 330.

B. Boulet, C. Bouvier-Capely, C. Cossonnet, L. Joubert, C. Adamo, G. Cote, **Extraction of actinides by functionalised calixarenes**, dans *Recent Advances in Actinide Science*, édité par R. Alvarez, N.D. Bryan et I. May, RSC Publishing, Cambridge, U.K., 2006, pp. 180-182.

B. Boulet, L. Joubert, G. Cote, C. Bouvier-Capely, C. Cossonnet, C. Adamo, **A combined experimental and theoretical study on the conformational behavior of a calix[6]arene**, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) pp. 5782-5791.

M. Duc, F. Adekola, G. Lefèvre, M. Fédoroff, **Influence of kinetics on the determination of the surface reactivity of oxide suspensions by acid-base titration**, *J. Colloid Interface Science*, 303 (2006) pp. 49-55.

M. Duc, G. Lefèvre, M. Fédoroff, **Sorption of selenite on hematite**, *J. Colloid Interface Science*, 298 (2006) pp. 556-563.

G. Lefèvre, S. Noinville, M. Fédoroff, **Study of uranyl sorption onto hematite by in situ attenuated total reflection – infrared spectroscopy**, *J. Colloid Interface Science*, 296 (2006) pp. 608-613.

B. Gannaz, M.R. Antonio, R. Chiarizia, C. Hill, G. Cote, **Structural study of trivalent lanthanide and actinide complexes formed upon solvent extraction**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2006) pp. 4553-4562.

G. Lefèvre, M. Duc, M. Fédoroff, **Accuracy in the determination of acid-base properties of metal oxides surfaces in "Surface Complexation Modelling"**, édité par J. Lützenkirchen, Elsevier, (2006) p. 35-66.

G. Lefèvre, M. Fédoroff, **Sorption of sulfate ions onto hematite studied by attenuated total reflection – infrared spectroscopy: kinetics and competition with other ions**, *Physics and Chemistry of the Earth*, 31 (2006) pp. 499-504.

G. Lefèvre, A. Hamza, M. Fédoroff, F. Carette, H. Cordier, **A turbidimetric method to measure isoelectric points and particles deposition onto massive substrates**, *Colloids and Surfaces A*, 280 (2006) pp. 32-38.

V. Lourenço, E. Ansoborlo, G. Cote, C. Moulin, **Speciation of radionuclides with bioligands using Time-resolved Laser-induced Fluorescence (TRLIF) and Electrospray Mass Spectrometry (ES-MS)**, dans *Recent Advances in Actinide Science*, édité par R. Alvarez, N.D. Bryan et I. May, RSC Publishing, Cambridge, U.K., 2006, pp. 785-787.

M. Marinovic-Cincovic, G. Wang, M. Fédoroff, Z. V. Saponjic, S. K. Milonjic, J. M. Nedeljkovic, **Ferricoxochloride and hematite nanoparticles: synthesis and phase transformation**, *Materials Science Forum.*, 518 (2006) pp. 63-66

K. L. Nash, B. Gannaz, C. Lavallette, G. Cote, M. Borkowski, R.T. Paine, **Solvent extraction of actinides by tetraalkylpyridine-N-oxide-bis phosphine oxide complexants**, dans *Recent Advances in Actinide Science*, édité par R. Alvarez, N.D. Bryan et I. May, RSC Publishing, Cambridge, U.K., 2006, pp. 659-661.

A. F. Ngomsik, A. Bee, J. M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, **Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant**, *Water Research*, 40 (2006) pp. 1848-1856.

M. Draye, A. Favre-Réguillon, D. Murat, G. Cote, J. Foos, Temperature-induced surfactant-mediated preconcentration of uranium assisted by complexation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, sous presse.

6. Equipements

- Zétamètre avec titrateur automatique
- Ensembles de titrage potentiométrique automatique
- Spectromètre UV-visible
- Boucle à circulation pour mesures d'adhésion de particules avec mesure de pH et turbidimétrie en ligne
- Potentiostat-galvanostat quatre électrodes et impédance complexe

7. Anciens doctorants (depuis 2004)

Florian MEZE, thèse soutenue le 6 février 2004, *Etude des mécanismes d'extraction par le phosphate de tributyle (TBP) saturé par le nitrate d'uranyle*, Situation actuelle : Ingénieur SGN (Groupe Areva) (CDI)

Sophie BORTOLUS, thèse soutenue le 28 septembre 2004, *Etude comportementale des acides humiques en solution et de leur interaction avec les ions cuivre(II) et lanthane(III)*. Situation actuelle : congé parental

Béatrice BOULET, thèse soutenue le 14 décembre 2005, *Extraction sélective des actinides par des calixarènes. Application à l'analyse radiotoxicologique*. Situation actuelle : Ingénieur IRSN (CDI)

Audrey-Flore GNOMSIK, thèse soutenue le 20 septembre 2006, *Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques*.

Benoît GANNAZ, thèse soutenue le 9 juin 2006, *Spéciation moléculaire et supramoléculaire de systèmes d'extraction liquide-liquide à base de malonamide et/ou d'acides dialkylphosphoriques pour la séparation An(III)/Ln(III)*. Situation actuelle : congé sabbatique d'un an pour projet personnel

Morgan BARALE, thèse soutenue le 8 décembre 2006, *Etude du comportement des particules colloïdales dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression*. Situation actuelle : Ingénieur Framatome (CDI)