

Soutenance de thèse

Institut de Chimie Séparative de Marcoule / CEA Marcoule
(UMR 5257, CEA, CNRS, Université Montpellier 2, ENSCM)

SIMON CHAPRON

soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Synthèse et évaluation de complexants aqueux pour la séparation Américium/Curium

Soutenance prévue le **lundi 21 novembre 2014 à 13h30**

dans l'Amphithéâtre du Visiatome

Le combustible nucléaire usé après avoir été débarrassé de l'uranium, du plutonium et potentiellement du neptunium par le procédé PUREX, est encore constitué d'environ la moitié des éléments du tableau périodique. Au sein de ceux-ci, l'américium est majoritairement responsable des émissions thermiques à long terme des colis de déchets. En le recyclant, la compacité des sites de stockage pourrait être significativement améliorée. Le procédé d'extraction liquide-liquide EXAm, dont l'étape clé est la séparation Am/Cm, a donc été développé afin de séparer l'Am seul. Pour ce faire, un mélange d'extractants est utilisé conjointement au TEDGA (N,N',N,N'-tétraéthyl-diglycolamide), un complexant aqueux. Ce dernier permet en effet d'améliorer la séparation Am/Cm en maintenant préférentiellement le curium en phase aqueuse, mais sa relation structure/sélectivité est encore mal comprise. Ces travaux de thèse concernent donc la synthèse et l'évaluation d'analogues structuraux du TEDGA afin de mieux comprendre l'influence de sa structure sur la sélectivité Am/Cm dans le procédé EXAm.

Durant cette étude, 14 analogues du TEDGA ont été synthétisés et 17 molécules ont été évaluées en extraction liquide-liquide. Plusieurs modifications structurales ont été étudiées : la longueur et l'encombrement stérique des chaînes alkyle portées par les azotes, la taille de l'espaceur, ainsi que l'utilisation d'amides secondaires. Ainsi, ces travaux ont montré qu'à partir des chaînes tétrabutyle, il n'est plus possible de maintenir les molécules en phase aqueuse et que l'ajout d'encombrement stérique sur les chaînes alkyle ou la modification de la balance hydrophilie/lipophilie diminue systématiquement la sélectivité des ligands. L'introduction d'amides secondaires (-CONHR) donne des ligands extractibles par le solvant (formation de liaisons hydrogène avec les extractants) ce qui les rend inutilisables dans le procédé EXAm. Quant à l'espaceur, il joue un rôle prépondérant sur la sélectivité: le raccourcir (malonamides) entraîne une forte diminution du caractère complexant de la molécule à forte acidité, et l'allonger entraîne une préférence du ligand pour l'Am au lieu du Cm (inversion de sélectivité).

L'ensemble de l'étude met en lumière la particularité de la sélectivité apportée par le TEDGA face aux autres diglycolamides ainsi que la difficulté d'améliorer le procédé en utilisant cette famille de molécules. Néanmoins la meilleure compréhension de sa chimie a permis d'affiner sa modélisation dans le procédé et l'étude de sa relation structure/sélectivité montre qu'une amélioration de la sélectivité des ligands pourrait encore être envisagée en rigidifiant l'espaceur.

