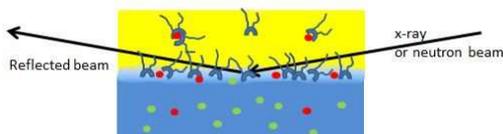




Proposition de Thèse 2016

Institut de Chimie Séparative de Marcoule
UMR5257 (CEA, CNRS, UM, ENSCM)

Extraction par solvant: étude d'une interface liquide/liquide contenant des ligands en associant des mesures de réflectivité de rayons X et de neutrons et de la simulation par dynamique moléculaire.



Des travaux récents menés dans notre équipe (Scoppola et al *PCCP*, 2015) mais aussi dans une équipe américaine (Bu et al *JPCB* 2014) ont démontré tout l'intérêt d'appréhender les interfaces liquide/liquide dans des systèmes d'extractants par

des techniques de réflectivité pour essayer d'avancer dans la modélisation de la cinétique de transfert d'ions entre deux phases liquides non miscibles (Zemb et al, *Colloid Polym Sci* 2014). Il est reconnu que la structure de ces interfaces doit être étudiée en fonction de plusieurs paramètres thermodynamiques pour pouvoir déterminer le paysage énergétique associée (Luo et al, *Science* 2006). La réflectivité de neutrons et de rayons x est un des outils appropriés pour sonder ce genre d'interfaces enfouies et fluctuantes à l'échelle nanométrique et à l'équilibre (Campbell et al, *Eur. Phys. J. Plus* 2011 ; Sanyal et al, *JPCB* 2008).

Le choix des systèmes de ligands dicté par des études précédentes sont de type diamide comme le DMDBTDMA et le DMDOHEMA, sélectifs envers les lanthanides, cations trivalents dans une phase aqueuse plus ou moins acide. En couplant réflectivité de rayons x et neutrons ainsi qu'une analyse en utilisant une approche de type Monte Carlo les profils des différentes espèces moléculaires de part et d'autre d'une interface LL d'un processus d'extraction d'ions révèle une organisation plus complexe des distributions d'extractants et des ions ainsi que de leur interpénétrations au sein de l'interface que l'image classique qui est souvent donné comme une adsorption des extractants sous forme d'une monocouche. Ces différentes structures interfaciales de DMDBTDMA et DMDOHEMA permettent d'expliquer les différents régimes de transfert ionique qualifiés soit de diffusionnel ou de cinétique et d'expliquer pourquoi la barrière énergétique pour le système DMDOHEMA est plus élevée (Simonin et al, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2014).

Un certain nombre de points restent cependant à préciser en particulier ceux qui concernent des études de cinétique mais qui requièrent des développements instrumentaux pour optimiser la statistique des données. De plus, le couplage avec d'autres techniques en simultanée demeure une voie à privilégier pour diminuer le nombre de variables dans le système comme accéder à de la spectroscopie interfaciale (Bu et al, *JPCB* 2014) (as fluo-X) pour prendre en compte les effets de coordination et valider totalement l'approche développée ou encore de la rhéologie interfaciale et optique non linéaire (Martin-Gassin, *PCCP* 2011 ; *Coll. and Surf. A-* 2012). Ces études expérimentales doivent être menées en parallèle d'une approche de simulation par dynamique moléculaire de la même manière que ce qui est fait actuellement pour tout ce qui est structuration en volume (voir collaboration (Ferru et al, *Angewandte Chem.* 2014), ICSM/DRCP -Dr P. Guilbaud). Nous sommes aussi capable maintenant de choisir différent type de molécules extractantes afin d'orienter et de vérifier à posteriori leur comportement aux interfaces fluides dans le transfert d'ions. L'aspect « stripping » c'est-à-dire transfert de la phase organique vers la phase aqueuse sera aussi plus spécifiquement étudié. Ce sera l'objectif de cette nouvelle thèse.

Formation et compétences recherchées : Master Matière condensée, physique optique, Physicochimie des solutions ou Chimie séparative

Contact : Olivier Diat (olivier.diat@cea.fr); Philippe Guilbaud (philippe.guilbaud@cea.fr) Luc Girard (luc.girard@cea.fr)

http://www.icsm.fr/index.php?pagendx=app_124

Laboratoire des ions aux interfaces (LIIA) ICSM UMR 5257 - BP 17171 - 30207 Bagnols sur Cèze cedex