



HAL
open science

Extraction du palladium par un malonamide : comportement et spécificités par rapport aux lanthanides

Rémi Poirot

► **To cite this version:**

Rémi Poirot. Extraction du palladium par un malonamide : comportement et spécificités par rapport aux lanthanides. Chimie organique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20165 . tel-01768963

HAL Id: tel-01768963

<https://theses.hal.science/tel-01768963>

Submitted on 17 Apr 2018

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 de l'école doctorale **ED 459**
Et de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule
UMR 5257

Spécialité : Chimie Séparative

par **Rémi POIROT**

**Extraction du palladium
par un malonamide :
comportement et spécificités
par rapport aux lanthanides**

Soutenue le 01/12/2014 devant le jury composé de

Pr. Gérard COTE, *ENSC Paris*

Pr. François LAPICQUE, *ENSIC, Université de Lorraine*

Pr. Jean-Marc CAMPAGNE, *ENSC Montpellier*

Dr. Emilie BOSSE, *AREVA*

Dr. Fabien BURDET, *ERAMET*

Dr. Daniel MEYER, *CEA*

Dr. Damien BOURGEOIS, *CNRS*

Rapporteur

Rapporteur



Résumé :

Le recyclage des métaux de valeur apparaît aujourd'hui comme une stratégie envisageable d'approvisionnement durable en certains métaux. Le palladium (Pd), ainsi que les autres platinoïdes (Platinum Group Metal, PGM) et les éléments de la famille des terres rares (Rare Earth Elements, REEs), représente l'un des problèmes cruciaux dans le processus de récupération. Les malonamides sont des molécules amphiphiles neutres qui ont prouvé leur efficacité pour l'extraction des lanthanides. Ces extractants ont été très étudiés en milieu nitrique dans le domaine de la séparation actinides-lanthanides lors du retraitement du combustible nucléaire. Dans ce cadre, notre but a été d'étudier le recyclage du palladium par extraction liquide / liquide (L/L) en milieu nitrique par un malonamide: le DMDOHEMA. Différents paramètres expérimentaux, tels que la cinétique, le pH, la concentration en extractant et en nitrate ont été étudiés en détail. Dans certaines conditions expérimentales, une troisième phase solide riche en palladium apparaît à l'interface. Ces troisièmes phases ont été analysées par RMN, IR et XPS. Les mécanismes d'extraction impliqués ont été étudiés par l'analyse complète des phases organiques, y compris la spéciation chimique au niveau moléculaire (chimie de coordination par RMN, IR, DRX) et l'organisation supramoléculaire (études DXPA et RMN). Les complexes de palladium ont été identifiés et caractérisés. Les similarités et les différences de comportement en extraction par le DMDOHEMA entre le palladium et les lanthanides ont été mises en évidence. Ces éléments peuvent être à la fois co-extraits ou séparés selon les conditions expérimentales.

Abstract:

Recycling of valuable metals appears as a solution of growing interest for a sustainable supply strategy nowadays. Palladium (Pd), along with other platinum group metals (PGM) and rare earth elements (REEs), represents one of the crucial issues in recovery processes. Malonamides are neutral amphiphilic molecules which have proved their potency for the extraction of lanthanides. These extractants in nitric media were thoroughly studied in frame of nuclear fuel treatment towards lanthanide-actinide separation. Within this framework, our purpose was to study liquid/liquid (L/L) extraction towards Pd recovery from nitric media by a malonamide: the DMDOHEMA. Various parameters such as as equilibration time, pH, extractant and nitrate concentrations were investigated in detail. In some experimental conditions, a Pd-rich solid third phase appears at the interface. These third phases were deeply analyzed with NMR, IR and XPS. Mechanistic studies involved complete analysis of the organic phases, including chemical speciation at the molecular level (coordination chemistry with NMR, IR, XRD), and supramolecular ordering characterization (with SAXS and NMR). Palladium complexes were identified and characterized. Similarities and differences between palladium and lanthanides behavior during extraction were evidenced and both can be efficiently co-extracted or separated according to different experimental conditions.

Remerciements :

Je tiens à remercier...

... dans un premier temps les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail ; en particulier le Pr. Gérard Côte et le Dr. François Lapique qui ont accepté de rapporter ce travail, le Pr. Jean-Marc Campagne, le Dr. Fabien Burdet et le Dr. Emilie Bossé qui ont accepté d'être examinateurs.

... le Dr. Daniel Meyer pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule dans le laboratoire des Systèmes Hybrides pour la Séparation et pour avoir dirigé ce travail de thèse. En plus d'avoir été mon directeur de thèse, je le remercie également pour les discussions scientifiques ou non que nous avons échangées pendant ces trois années.

... le Dr. Damien Bourgeois pour son encadrement durant ces trois années. Un merci sincère pour les conseils avisés et les échanges que nous avons eus. Je le remercie pour avoir cru en mon travail lorsque moi-même je n'y croyais pas, pour ses grandes connaissances en culture scientifique ou non qu'il partage en toute modestie et pour son humour noir qui peut parfois gêner tant il est empreint de vérité.

... l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'avancée de ce travail par leur aide et leur agréable compagnie : Xavier Legoff pour son aide en DRX et ses conseils pour la cristallisation, Véronique Dubois en ICP et Sandra Maynadié en RMN. Merci aux Dr. Jérôme Maynadié, Dr. Olivier Diat, Dr. Michael Carboni, Dr. Pierre Bauduin et Dr. Sandrine Dourdain qui m'ont fait répéter mes oraux à un moment donné de ma thèse et qui ont pu me donner des conseils.

... l'ensemble des personnes du LCPA/LHYS que j'ai pu côtoyer : la maman du labo : Violaine Goudy-goudy, le normand Kevin Ruffray, mes nièces : Aurélie, Emilie, Alexia, la globe-trotteuse Nathalie. Mais aussi les anciens : Julien Borrini et Marie-Claire Dul.

... l'ensemble du personnel administratif qui nous permet de travailler dans d'excellentes conditions au sein de l'ICSM : Mathilde Dias (qui nous bichonne et nous trouve de super formations), Vainina (qui sourit même quand on lui dit qu'il nous faut un ordre de mission pour hier), Hélène, Myriam, Alice, Aurélie et Dominique Alpe-Conchy.

... les collègues du bureau : mes deux acolytes Julien et Alvaro, mais également Thomas Demars, sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi agréable. Pour tous les moments où nous avons sifflé, fait du main-pied ou autre activité qui nous permettait de remettre à plus tard le travail ! Aux autres collègues des années suivantes : Violaine, Kévin, Flo ! (et la petite Clémence même si elle n'est

pas tout à fait dans le bureau (pour le moment)). Foncez les copains c'est vous les prochains ! Et également à l'ancien Laurent Clap de qui j'ai hérité le bureau ! Par ailleurs bienvenue et bon courage à Bertrand qui débute dans ce bureau !

... l'ensemble du personnel ICSM, je pense à la volée aux amis du LIME : Pr. Nicolas Dacheux, Nicolas, Stéphanie, Adel, du LME : Johann et Renaud, du LTSM : Antoine, Raph, Guilhem, Marie et Fanny, du LNER : Xavier, Alban, Jérémy et à tout ceux que j'oublie.

... à ma famille qui m'a entendu pendant 3 années parler de choses qu'ils ne comprenaient pas mais qui ont toujours gentiment essayé de s'y intéresser. Pour leur soutien dans mes moments de doutes et pour la joie partagée en cette fin de thèse mais également pour leur aide en Français.

... à mon épouse, Blandine, qui m'a toujours soutenu, par son écoute et ses conseils, lors de ces trois années de thèse. Je la remercie également pour avoir lu et relu ma thèse et d'avoir gardé le sourire lorsque il fallait me faire répéter mes oraux.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	7
I. Contexte – Retraitement du combustible nucléaire usé	9
II. Extraction liquide/liquide	12
A. Généralités sur l'extraction liquide/liquide	12
B. Propriétés physico-chimiques des malonamides	14
C. Organisation de la phase organique	15
III. Propriétés des platinoïdes	20
A. Propriétés physico-chimiques	20
B. Etats d'oxydation	22
C. Modèle HSAB	23
IV. Extraction du palladium	23
A. Intérêt et enjeux	23
B. Contexte nucléaire	24
C. Séparation	24
D. Désextraction	35
V. Conclusion	36
Chapitre II : Extraction du palladium par le DMDOHEMA en milieu nitrate	37
I. Extraction par le DMDOHEMA dans l'heptane	39

A.	Mise au point de la méthode d'extraction	39
B.	Méthode des pentes	44
C.	Influence de [HNO ₃]	45
D.	Influence de la concentration en DMDOHEMA	48
II. Formation de troisièmes phases		52
A.	Introduction	52
B.	Obtention des précipités	54
C.	Analyses des solides	56
D.	Synthèse de complexes Métal-DMDOHEMA _x par démixtion	63
E.	Conclusion	64
III. Conclusion		66
 Chapitre III : Etude du mécanisme d'extraction : aspects moléculaire et supramoléculaire		 69
I. Introduction		71
II. Complexation du palladium par le DMDOHEMA dans le toluène		72
A.	Influence de [DMDOHEMA] totale dans le toluène	72
B.	Phases organiques synthétiques	73
C.	Conclusion	83
III. Aspect supramoléculaire		84
A.	Diffusion de rayonnements X aux petits angles (DXPA)	84
B.	Calculs de contrastes électroniques	85
C.	Influence du diluant	88
D.	Influence de l'acide nitrique	90

E. Influence de la concentration en palladium dans le toluène	95
F. Conclusion	97
IV. Analyse de la méthode des pentes	98
A. Influence de [DMDOHEMA] en milieu faiblement acide	98
B. Extraction d'acide	100
V. Analyse détaillée du mécanisme d'extraction dans le toluène au niveau moléculaire : rôle de l'acide	103
A. Isotherme et mécanisme d'extraction	103
B. Saturation de phases synthétiques	115
VI. Conclusion	120
Chapitre IV : Comparaison de l'extraction palladium / lanthanides	123
I. Propriétés des lanthanides	125
A. Propriétés électroniques	125
B. Etats d'oxydation	126
C. Rayons ioniques et nombres de coordination	126
D. Hydratation	127
E. Modèle HSAB	128
II. Extraction des éléments f	128
A. Propriétés extractantes	128
B. Organisation supramoléculaire	130
III. Comparaison structurale de complexes M^{m+}-malonamide	130
A. Etude de complexes malonamide-néodyme	131
B. Analyse de la structure en solution	133

IV. Mécanisme d'extraction	137
A. Influence de la concentration en DMDOHEMA	137
B. Influence de la concentration en néodyme	138
V. Etude de la sélectivité palladium/lanthanides	142
A. Influence de l'acide nitrique sur l'extraction des cations métalliques	142
B. Influence du DMDOHEMA	145
C. Influence de la température	146
D. Influence du diluant	149
E. Conclusion	155
VI. Sélectivité vis-à-vis d'autres cations	155
A. Cations (III)/(II)	155
B. Comparaison de la sélectivité	159
VII. Conclusion	166
Conclusion générale	169
Partie Expérimentale	175
Annexe : Noms et figures des molécules citées	183

LISTE DES FIGURES

Figure 1:(A) : Décroissance de la radiotoxicité décomposée selon les éléments radioactifs du combustible usé. (B) : Décroissance de la radiotoxicité des combustibles usés comparée à celle des colis de déchets vitrifiés	10
Figure 2 : Formule générale des malonamides et indications des groupements dans le cas du DMDOHEMA	15
Figure 3 : Schématisation de l'agrégation du DMDOHEMA dans l'heptane en fonction de la concentration en extractant.....	17
Figure 4 : Structure amphiphile des extractants TBP, TODGA et malonamides (DMDOHEMA, DMDBTDMA). En bleu : partie polaire.....	18
Figure 5 : Propriétés physico-chimiques des PGM.....	21
Figure 6 : Spéciation du palladium ($[Pd] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en milieu chlorure en fonction du pH. ⁴⁰	26
Figure 7 : Molécules extractantes du palladium.....	27
Figure 8 : Spéciation du palladium en phase aqueuse en fonction de la concentration en acide nitrique à 298K.....	32
Figure 9 : Cinétique d'extraction de palladium par DMDOHEMA dans l'heptane	40
Figure 10 : Analyses des données de cinétique et modélisation de $\ln(\text{Pd extrait})$ en fonction du temps	40
Figure 11 : Expérience de répétabilité d'extraction de palladium	41
Figure 12 : Désextraction de phases organiques, $[Pd]_{\text{org}} = 500 \text{ ppm}$, $[DMDOHEMA] = 0,1 \text{ M}$	43
Figure 13 : Effet de la concentration en HNO_3 sur l'extraction de Pd(II)	45
Figure 14 : Proportion de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ en fonction de HNO_3 et pourcentage de palladium extrait en phase organique en fonction de $[\text{HNO}_3]$ pour $[DMDOHEMA] = 0,3 \text{ M}$	46
Figure 15 : Effet de $[\text{H}^+]$ sur l'extraction du palladium	47
Figure 16 : Effet de $[\text{NO}_3^-]$ sur l'extraction de Pd(II)	48
Figure 17 : Effet de $[DMDOHEMA]$ sur l'extraction de Pd(II) dans le <i>n</i> -heptane.	51
Figure 18 : Schématisation des effets de chaîne à l'échelle supramoléculaire	54
Figure 19 : Effet de $[Pd]$ sur l'extraction, $[DMDOHEMA] = 0,6 \text{ M}$	55
Figure 20 : Effet de $[Pd]$ sur l'extraction, $[DMDOHEMA] = 0,2 \text{ M}$	55
Figure 21 : Effet des nitrates sur l'extraction de Pd(II).....	56

Figure 22 : Spectres InfraRouge de phases organiques.....	58
Figure 23 : Structures des quatre isomères EZ, EE, ZE et ZZ du DMDOHEMA	59
Figure 24 : RMN- ¹ H du DMDOHEMA et du précipité (0-8 ppm) dans <i>d8</i> -toluène	60
Figure 25 : (A) : RMN- ¹ H du précipité (2,6-3,6 ppm) dans <i>d8</i> -toluène	
(B) : RMN- ¹ H du DMDOHEMA (2,6-3,6 ppm) dans <i>d8</i> -toluène	61
Figure 26 : XPS de la troisième phase solide : Régions Pd 3d et N 1s	62
Figure 27 : RMN ¹ H de Pd(DMDOHEMA) ₁ (NO ₃) ₂ 0,1 M dans toluène- <i>d8</i> , (2,6-3,6 ppm)....	64
Figure 28 : Effet de [DMDOHEMA] sur l'extraction de Pd(II) dans le toluène	72
Figure 29 : (A) : RMN ¹ H (2,6-3,6 ppm), (B) : RMN ¹³ C (168-175 ppm) dans toluène- <i>d8</i> , 298	
K — DMDOHEMA seul, — phase organique 1 : 1 / Pd : DMDOHEMA, [L] = 0,05 M	74
Figure 30 : RMN de phases organiques [DMDOHEMA] / [Pd] = 2, dans le toluène- <i>d8</i> , 298 K	
(A) : RMN- ¹ H, (2,6-3,6 ppm) ; (B) : RMN- ¹³ C, (168-175 ppm).....	76
Figure 31 : RMN- ¹ H (2,6-3,6 ppm) d'une phase organique dans le toluène- <i>d8</i> , 298 K,	
[DMDOHEMA] / [Pd] = 5	76
Figure 32 : RMN- ¹ H du DMDOHEMA dans le toluène- <i>d8</i> , en température (2,0-3,6 ppm) ...	78
Figure 33 : RMN- ¹ H de DMDOHEMA : Pd / 1 : 1, dans le toluène- <i>d8</i> , en température	
(2,0-3,6 ppm).....	79
Figure 34 : RMN- ¹ H d'un mélange Pd : DMDOHEMA / 1 : 2, dans toluène- <i>d8</i> , en	
température (2,0-3,6 ppm).....	80
Figure 35 : Synthèse du TMBnMA.....	81
Figure 36 : Structure DRX du complexe TMBnMA-Pd.....	82
Figure 37 : Représentation du principe de diffusion et du vecteur de diffusion q	84
Figure 38 : Définition des parties polaire et apolaire du DMDOHEMA	86
Figure 39 : Profil de densités de longueurs de diffusion du DMDOHEMA dans un diluant	
heptane ou toluène.....	88
Figure 40 : Analyses DXPA de différents systèmes comparant les diluants toluène et <i>n</i> -	
heptane	89
Figure 41 : Analyses DXPA de différents systèmes DMDOHEMA-toluène	90
Figure 42 : (A) : Détermination de la CAC du DMDOHEMA dans le toluène par analyses	
DXPA [HNO ₃] _{aq} = 0,1 M (B) : Rapport entre intensité, extraction d'acide et concentration en	
DMDOHEMA [HNO ₃] _{aq} = 0,1 M.....	91
Figure 43 : (A) : Détermination de la CAC du DMDOHEMA dans le toluène par analyses	
DXPA [HNO ₃] _{aq} = 5 M (B) : Rapport entre intensité, extraction d'acide et concentration en	
DMDOHEMA [HNO ₃] _{aq} = 5 M.....	93

Figure 44 : (A) et (C) : Analyses DXPA de phases d'extraction diluant-[DMDOHEMA] = 0,3 M à acidités variables ($[Pd]_{org} < 5.10^{-3}$ M). (A) heptane, (C) toluène. (B) et (D) : Coefficient de distribution du palladium et intensité de diffusion à l'origine des analyses DXPA (A) et (C) en fonction de l'acide nitrique en phase aqueuse à l'équilibre	94
Figure 45 : Limites d'intensités diffusées quand q tend vers 0 (I_0) d'analyses DXPA de phases organiques toluène-DMDOHEMA mises en contact avec de phases aqueuses à différentes $[Pd]_{tot}$	96
Figure 46 : Analyses DXPA de phases saturées en palladium dans le toluène phases organiques synthétiques et phase organique d'extraction	96
Figure 47 : Effet de [DMDOHEMA] sur l'extraction de Pd(II) dans le n-heptane et le toluène	99
Figure 48 : Extraction d'acide en phase organique en fonction de [DMDOHEMA] à partir d'une phase aqueuse $[HNO_3]$ 3 M-échelle log-log	101
Figure 49 : (A) : Effet de [DMDOHEMA] totale (A) et de [DMDOHEMA] libre (B) sur l'extraction de Pd(II) dans l'heptane et dans le toluène	102
Figure 50 : Isotherme de saturation en palladium d'une phase toluène [DMDOHEMA] = 0,1 M par une solution aqueuse $[HNO_3]$ = 5 M	105
Figure 51 : RMN de phases organiques dans le toluène- d_8 : phase d'extraction saturée en palladium , phase organique synthétique de $Pd(NO_3)_2L$, DMDOHEMA seul	106
Figure 52 : RMN d'une phase d'extraction d'acide nitrique dans le toluène. A : RMN- 1H (2,6-3,6 ppm) ; B : RMN- ^{13}C (168-175 ppm).....	108
Figure 53 : RMN- 1H (2,6-3,6 ppm) de phases d'extraction dans le toluène- d_8	110
Figure 54 : RMN- ^{13}C (168-175 ppm) de phases d'extraction dans le toluène- d_8	111
Figure 55 : Interactions entre espèces dans une phase organique toluène. L = DMDOHEMA	111
Figure 56 : RMN 1H (2,6-3,6 ppm) de phases organiques synthétiques Pd-DMDOHEMA dans toluène- d_8 , avec ou sans ajout de HNO_3 , 298 K.....	112
Figure 57 : RMN ^{13}C (175-168 ppm) de phases organiques synthétiques Pd-DMDOHEMA dans toluène- d_8 , avec ou sans ajout de HNO_3 , 298 K.....	114
Figure 58 : Illustration des différentes conditions expérimentales testées lors des expériences de dissolution de palladium dans des phases toluène-DMDOHEMA	116
Figure 59 : Nombre d'hydratation des lanthanides.....	127
Figure 60 : Distribution des lanthanides lors de l'extraction par DMDOHEMA (0,7 M), $[HNO_3]$ = 1 M, $[LiNO_3]$ = 2 M, dans le dodécane	129

Figure 61 : Structure DRX du complexe $\text{Nd}(\text{TMBnMA})_2(\text{NO}_3)_3$	132
Figure 62 : RMN- ^1H dans toluène- d_8 , (2,6-3,6 ppm), 298 K : du complexe $\text{La}(\text{DMDOHEMA})_2(\text{NO}_3)_3$ obtenu par démixtion, DMDOHEMA seul.....	134
Figure 63 : RMN- ^1H en température d'une phase organique de toluène- d_8 $[\text{DMDOHEMA}] = 2 \times [\text{La}]_{\text{org}} = 0,1 \text{ M}$	135
Figure 64 : RMN- ^1H dans toluène- d_8 , 298 K : du complexe $\text{La}(\text{DMDOHEMA})_2(\text{NO}_3)_3$ obtenu par démixtion, d'une phase organique synthétique ($[\text{DMDOHEMA}] = 0,25 \text{ M}$, $[\text{La}]_{\text{org}} = 0,05 \text{ M}$), DMDOHEMA seul.....	136
Figure 65 : RMN- ^1H en température d'une phase organique de toluène- d_8 $[\text{DMDOHEMA}] = 5 \times [\text{La}]_{\text{org}} = 0,25 \text{ M}$	137
Figure 66 : Effet de $[\text{DMDOHEMA}]$ sur l'extraction de Nd(III) dans le <i>n</i> -heptane ou toluène.....	138
Figure 67 : Saturation en néodyme d'un mélange toluène – DMDOHEMA en contact avec une phase aqueuse HNO_3	139
Figure 68 : Analyses DXPA de phases organiques toluène–DMDOHEMA–néodyme obtenues par extraction liquide-liquide.....	140
Figure 69 : Intensité de diffusion aux très petits angles en fonction de la concentration en néodyme dans la phase organique dans le toluène.....	141
Figure 70 : DXPA de phases organiques saturées en palladium ou en néodyme dans le toluène.....	142
Figure 71 : Influence de $[\text{H}^+]$ sur l'extraction de Pd/Nd dans le <i>n</i> -heptane.....	143
Figure 72 : Influence de H^+ sur le coefficient de distribution de Pd/Nd dans le <i>n</i> -heptane en échelle log-log.....	143
Figure 73 : D de Nd, de Pd et facteur de séparation $\text{FS}_{\text{Pd/Nd}}$ en fonction de $[\text{HNO}_3]$	145
Figure 74 : Facteur de sélectivité théorique $\text{FS}_{\text{Pd/Nd}}$ en fonction de la concentration en DMDOHEMA dans le <i>n</i> -heptane pour $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$, Pd et Nd en traces.....	146
Figure 75 : Effet de l'inverse de la température sur le logarithme népérien du coefficient de distribution de Pd(II) et de Nd(III) dans le toluène.....	148
Figure 76 : Extraction de Pd(II) et de Nd(III) et facteur de sélectivité FS (Pd/Nd) en fonction de la température dans le toluène.....	149
Figure 77 : Etude comparative des facteurs de séparation Pd/Nd théoriques dans le toluène et dans le <i>n</i> -heptane et rapport $S_{(\text{T/H})}$ de ces facteurs de séparation pour $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$	150
Figure 78 : D de Nd, de Pd et facteur de séparation $\text{FS}_{\text{Pd/Nd}}$ en fonction de $[\text{HNO}_3]$	151

Figure 79 : Sélectivités FS(Pd/Nd) et rapport de ces sélectivités $S_{(T/H)}$ dans le <i>n</i> -heptane et le toluène en fonction de $[HNO_3]$	152
Figure 80 : Comparaison entre le coefficient de distribution d'extraction des métaux Pd et Nd par des phases $[DMDOHEMA] = 0,3 M$ à différentes $[HNO_3]$ et l'intensité de diffusion à l'origine de phases organiques pré-équilibrées par une phase aqueuse en fonction de $[HNO_3]$ (A) : heptane, (B) : toluène.....	153
Figure 81 : Profil de chemins réactionnels pour l'extraction dans le <i>n</i> -heptane du néodyme et du palladium en fonction de l'acidité du milieu.....	154
Figure 82 : Extraction de dix métaux (100 ppm de chaque) dans une phase organique de <i>n</i> -heptane dans différentes conditions	156
Figure 83 : Schéma de principe du procédé de séparation Pd/Ln par le DMDOHEMA	158
Figure 84 : Extraction de Ru, Rh, Pd et Pt dans le toluène et le <i>n</i> -heptane par DMDOHEMA	159
Figure 85 : Extraction de dix cations (+III) et (+II) dans différents diluants pour deux concentrations d'acide : $[HNO_3] = 1 M$ ou $5 M$, $[DMDOHEMA] = 0,3 M$	160
Figure 86 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par différents extractants : DHS, DMDOHEMA, TODGA.....	161
Figure 87 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par DHS dans l'heptane ou dans le toluène en fonction du contre-ion	162
Figure 88 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par DMDOHEMA dans l'heptane ou dans le toluène en fonction du contre-ion.....	163
Figure 89 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par TODGA dans l'heptane ou dans le toluène en fonction du contre-ion	164

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Résultats issus de la littérature caractérisant les propriétés tensioactives d'extractants solvatants.....	19
Tableau 2 : Rayons ioniques des ions PGM courants (en Å), pour NC=6.....	22
Tableau 3 : Données d'extraction du palladium.....	28
Tableau 4 : Constantes de stabilité d'espèces de nitrates de palladium publiées dans la littérature	30
Tableau 5 : Désextraction du palladium d'une phase organique $[Pd]_{org} = 500$ ppm, $[DMDOHEMA] = 1$ M par une solution de thiourée 0,5 M, $[HNO_3] = 1$ M (rapports volumiques 1/1).....	43
Tableau 6 : Quantification relative des espèces présentes dans le précipité	62
Tableau 7 : Caractéristiques de la structure cristalline du complexe TMBnMA-Pd	82
Tableau 8 : Influence de HNO_3 et H_2O sur la saturation d'une phase DMDOHEMA d'environ 52 mM dans le toluène	116
Tableau 9 : Influence de HNO_3 et H_2O sur la saturation d'une phase DMDOHEMA 0,5 M dans le toluène.....	118
Tableau 10: Etats d'oxydation des lanthanides ¹⁹	126
Tableau 11 : Rayons ioniques des ions Ln^{3+} (NC = nombre de coordination)	126
Tableau 12 : Caractéristiques de la structure cristalline du complexe $Nd(TMBnMA)_2(NO_3)_2$	132
Tableau 13 : Limites de détection lors de l'extraction des 10 métaux Figure 70	156
Tableau 14 : Détail des longueurs d'ondes des raies utilisées lors de la détermination de concentrations élémentaires en ICP-AES (Spectro Arcos EOP).	177

ABREVIATIONS

[X]_{org} : Concentration du soluté X en phase organique

[X]_{aq} : Concentration du soluté X en phase aqueuse

[X]_{tot} : Concentration du soluté X en phase aqueuse initiale

ΔG : Variation d'enthalpie libre

AM : Actinides Mineurs

An : Actinides

CAC : Concentration d'Agrégation Critique

CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique

CMC : Concentration Micellaire Critique

D : Coefficient de distribution

DEEE : Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques

DGA : Diglycolamide

DNPA : Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (*voir SANS*)

DO : Degré d'Oxydation

DRX : Diffractométrie aux Rayons X

DXPA : Diffusion des rayons X aux Petits Angles (*voir SAXS*)

EEE : Équipements Électriques et Électroniques

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure (structure fine par spectroscopie d'absorption des X sur une gamme étendue d'énergie)

FS (M_1/M_2) : Facteur de Séparation du métal M_1 par rapport au métal M_2

HLLW : High Level Liquid Wastes (déchets liquides de haute activité)

HSAB : Hard-Soft / Acid-Base (Dur-Mou / Acide Base)

I_0 : Limite de l'intensité diffusée lorsque le vecteur d'onde (q) tend vers 0

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ionisation par torche à plasma – spectrométrie à émission atomique)

INCO : International Nickel Company

IR : Spectroscopie d'absorption InfraRouge à transformée de Fourier

Ln : Lanthanides

LOC : Limit Organic Concentration (limite de concentration en phase organique)

MOX : Mixed Oxides (oxydes mixtes)

MRR : Matthey-Rustenberg Refiners

NC : Nombre de Coordination

PF : Produits de Fission

PGM : Platinum Group Metals (platinoïdes)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RNR : Réacteur à Neutrons Rapides

SANS : Small Angle Neutron Scattering (Diffusion des neutrons aux petits angles, DNPA)

SAXS : Small Angle X-ray Scattering (Diffusion des rayons X aux petits angles, DXPA)

$S_{T/H}$: Rapport des facteurs de sélectivité dans le toluène et l'heptane

TPH : Tétratpropylène Hydrogéné

UOX : Oxyde d'Uranium

VPO : Vapor Pressure Osmometry (osmométrie à pression de vapeur saturante)

XANES : X-ray Absorption Near-Edge Structure (spectroscopie de structure à proximité du front d'absorption de rayons X)

XPS : X-ray Photoelectronic Spectrometry (spectrométrie photoélectronique à rayons X)

PROCÉDÉS

DIAMEX : DIAMide EXtraction

EXAm : EXtraction d'Américium

GANEX : Global ActiNides EXtraction

PUREX : Plutonium, Uranium Refining by EXtraction

SANEX : Séparation des ActiNides par EXtraction

TALSPEAK : Trivalent Actinide - Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes

Introduction générale

La problématique de la séparation des métaux se retrouve à plusieurs niveaux dans les industries, minières ou nucléaires, mettant en œuvre une séparation par voie liquide/liquide (L/L). Récemment, les problèmes liés à certains secteurs industriels et susceptibles de difficultés d'approvisionnement en certains métaux, dits « stratégiques ou critiques », posent la question du recyclage de ces métaux. Parmi ces métaux stratégiques, il existe une catégorie dénommée « platinoïdes » ou « métaux du groupe platine » (Platinum Group Metals, PGM) rassemblant les six éléments que sont le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt) (par ordre de numéro atomique croissant). Ainsi, l'Union Européenne a déclaré l'ensemble des platinoïdes « matières premières critiques » en 2011. Parmi les platinoïdes, le palladium est un enjeu important car il est très utilisé, notamment dans les pots catalytiques et dans les nouvelles technologies (électronique, téléphones portables, ordinateur). Cette thèse s'inscrit dans le domaine du nucléaire et, plus globalement, dans le domaine du recyclage des métaux, par l'étude du comportement du palladium en extraction L/L par un malonamide.

Le remplacement des équipements électriques et électroniques (EEE) s'accélère et les EEE deviennent une source de déchets (DEEE) de plus en plus importante. Ces équipements contiennent souvent des substances ou composants dangereux pour l'environnement (piles et accumulateurs, tubes cathodiques, composants contenant du mercure...). Par ailleurs, ils présentent un fort potentiel de recyclage des matériaux qui les composent (métaux, plastiques...). C'est pourquoi, l'Union Européenne a fixé des objectifs de collecte et de recyclage de ces déchets (Directive 2002/96/CE, en France : articles L. 541-10-2 et R. 543-172 à R. 543-206 du Code de l'Environnement). D'ici à 2019, chaque État membre devra collecter au moins 85% des DEEE produits en poids sur son territoire et recycler 50 à 75% (selon la catégorie) du volume collecté. L'étude de l'extraction L/L du palladium, présent dans les déchets électroniques, est intéressante en vue de son recyclage futur dans ce contexte.

Par ailleurs, de nombreux procédés d'extraction L/L existent dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires. Bien que n'émettant pas de gaz à effet de serre, l'énergie nucléaire produit aussi des déchets : des radionucléides à durée de vie plus ou moins longue. La stratégie française pour la gestion du combustible usé est le recyclage. Cette stratégie de valorisation des déchets nucléaires nécessite le développement de procédés et de technologies de retraitement du combustible nucléaire usé. À ce titre, les procédés hydrométallurgiques sont une des voies envisagées pour la séparation et l'isolement des éléments les plus

radiotoxiques et à vie longue tels que les actinides mineurs (AM), notamment l'américium et le curium, en vue de leur conditionnement spécifique.

Dans le combustible d'oxyde d'uranium (UOX) usé, il y a 3% de produits de fission (lanthanides, iode, césium, palladium...). La séparation du palladium des déchets liquides de haute activité (HLLW) est nécessaire lors de la vitrification, notamment pour des problèmes de précipitation engendrant des irrégularités dans le verre. Depuis de nombreuses années, les malonamides sont particulièrement étudiés comme extractants et des procédés utilisant ces extractants existent. Ainsi, un procédé de séparation sélective de l'américium d'un raffinat PUREX a été mis au point par le CEA (procédé EXAm).

Avec le contrôle précis de ce système, la séparation d'actinides(III) de lanthanides(III) est possible, ainsi que la séparation de lanthanides(III) entre eux. Lors de l'extraction des lanthanides par le DMDOHEMA, un malonamide d'EXAm, on remarque que le coefficient d'extraction D chute lorsque le numéro atomique augmente. Dans ce procédé, quelques métaux du groupe du platine (PGM), principalement à l'état d'oxydation +II, sont co-extraits avec les lanthanides(III) légers, mais séparés des lanthanides(III) lourds pendant ce procédé. A première vue, la différence de caractéristiques des lanthanides et du palladium laisse penser qu'ils auront un comportement bien différent en extraction, ce qui est souvent le cas. Il est donc intéressant de comprendre pourquoi il existe une sélectivité conséquente entre deux groupes de lanthanides pourtant proches chimiquement, conjointement à une absence de sélectivité entre ces mêmes lanthanides et le palladium qui a, a priori, une chimie plus éloignée.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à l'état de l'art sur l'extraction liquide/liquide du palladium. Dans un premier temps, le contexte de la séparation des déchets nucléaires et les principes de l'extraction liquide/liquide sont introduits. Les caractéristiques des PGM sont ensuite présentées et suivies d'une étude bibliographique sur les recherches existantes sur l'extraction du palladium en milieux chlorure et nitrate.

Dans le deuxième chapitre, le comportement du palladium lors de son extraction par le DMDOHEMA (dans l'heptane) en milieu nitrique a été étudié en détail afin d'apporter des clés pour la compréhension de son comportement. Des paramètres expérimentaux comme le temps d'équilibre, la concentration d'extractant et de métal, le pH ou encore la concentration en nitrate ont été étudiés en détail. Dans certaines conditions, l'extraction du palladium peut

conduire à l'apparition d'un précipité à l'interface (troisième phase solide). Ce solide a été analysé par différentes techniques analytiques.

Le troisième chapitre a pour objectif la compréhension du mécanisme d'extraction du palladium par le DMDOHEMA dans le toluène et dans l'heptane. Dans ce but, l'étude approfondie de la phase organique a été réalisée, incluant la spéciation moléculaire et l'organisation supramoléculaire. La complexation du palladium par le DMDOHEMA ainsi que les interactions existantes dans le milieu ont été mises en évidence. L'influence de l'agrégation sur l'extraction suivant le milieu d'extraction a été étudiée. L'influence de l'acide sur les aspects moléculaire et supramoléculaire a particulièrement été observée afin de proposer un mécanisme original d'extraction.

Dans le quatrième et dernier chapitre, l'analyse et la comparaison de phases organiques contenant des lanthanides et du palladium ont été effectuées. Les différences de spéciation en phase organique et de comportement en extraction selon l'organisation supramoléculaire ont été mises en évidence. L'influence des paramètres sur leur extraction respective permet de démontrer qu'il est possible de faire varier ces paramètres pour modifier drastiquement la sélectivité palladium/lanthanides (Pd/Ln). Enfin, l'étude de sélectivité du DMDOHEMA pour le palladium a été étendue à d'autres métaux et dans d'autres milieux en vue d'une récupération sélective de ce métal.

Chapitre I

Etude bibliographique

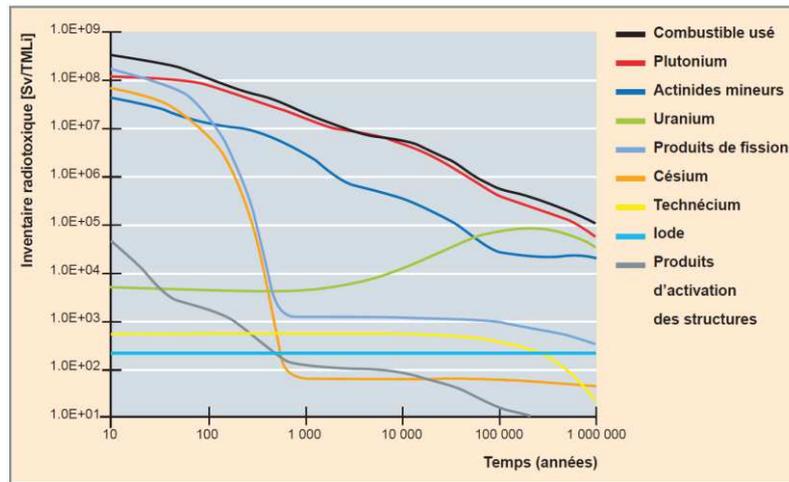
I. Contexte – Retraitement du combustible nucléaire usé

La production mondiale d'électricité issue de la fission nucléaire s'élevait, en 2013, à plus de 2360 TWh, ce qui représentait environ 11% de la production mondiale d'électricité.¹ A l'échelle de la France, la proportion du nucléaire est bien plus grande puisqu'elle s'élève, en 2014, à 75%, taux le plus élevé de la planète.² Cette énergie présente donc un enjeu géopolitique fort.

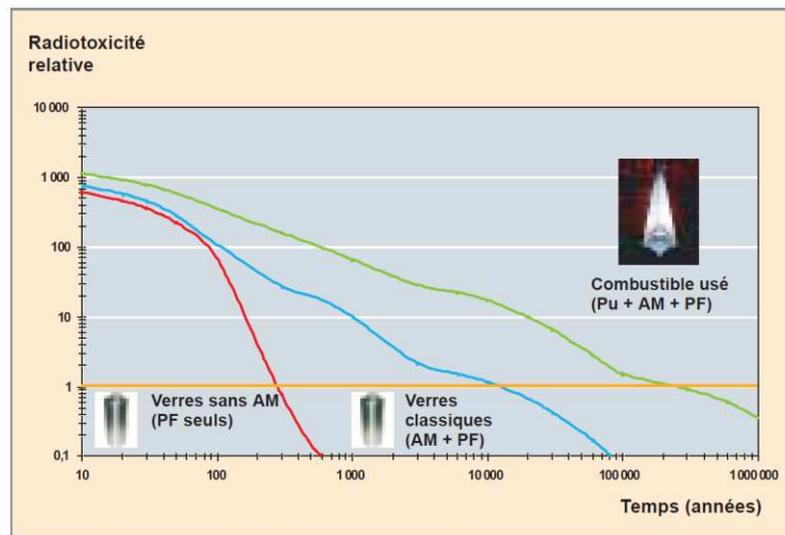
Bien que n'émettant pas de gaz à effet de serre, cette source d'énergie produit des radionucléides, à durées de vies plus ou moins longues. La stratégie française pour la gestion du combustible usé est le recyclage. L'essentiel des déchets nucléaires de haute activité est issu de l'irradiation dans les réacteurs d'oxyde d'uranium enrichi (UOX, 3,5% ²³⁵U) et d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium (MOX). Après un passage de 3 à 4 ans dans le cœur du réacteur, un combustible UOX présente la composition moyenne suivante :³

- 96% d'uranium
- 3% de produits de fission (lanthanides, iode, césium, palladium...)
- 1% de plutonium
- 0,1% d'actinides dits mineurs (neptunium, américium, curium)

Le caractère fissile de certains de ces noyaux fait tout l'intérêt de leur récupération à des fins de recyclage. Le plutonium est par ailleurs le principal contributeur à la radiotoxicité à long terme du combustible usé. Une fois le plutonium retiré, les actinides dits « mineurs » (notés AM) constituent la principale composante de la toxicité au-delà de quelques siècles (Figure 1). La séparation des actinides peut donc aussi, au-delà de son intérêt au plan énergétique, contribuer à réduire le déchet ultime, certes en volume mais aussi en toxicité.⁴



(A)



(B)

Figure 1: (A) : Décroissance de la radiotoxicité décomposée selon les éléments radioactifs du combustible usé. 4 Radiotoxicité exprimée en Sievert par tonne de métal lourd initial (uranium) (B) : Décroissance de la radiotoxicité des combustibles usés comparée à celle des colis de déchets vitrifiés, avec et sans séparation des AM4

Le procédé PUREX (Plutonium, Uranium Refining by EXtraction), tel qu'il existe aujourd'hui, permet de recycler l'uranium et le plutonium en les séparant du reste des déchets. Ce procédé consiste en une première étape de dissolution du combustible en milieu nitrique, suivie d'une séparation et d'une purification de l'uranium et du plutonium par des techniques d'extraction liquide/liquide utilisant comme extractant le TBP (tributyl phosphate) dilué dans le TPH (TétraPropylène Hydrogéné).

Une fois le plutonium et l'uranium séparés, les actinides mineurs (l'américium (Am) tout d'abord, puis le curium (Cm) et le neptunium (Np)) présentent la contribution la plus significative à l'inventaire radiotoxique du combustible usé. L'américium et le curium constituent par conséquent la cible privilégiée des études de séparation afin de réduire efficacement l'inventaire radiotoxique des déchets à long terme.

La difficulté à surmonter pour définir les molécules capables d'opérer la séparation de l'américium et du curium d'un raffinat PUREX tient surtout à la grande similarité de comportement chimique de ces deux éléments (qui sont des actinides(III)) vis-à-vis des lanthanides(III). Une première étape de co-extraction des actinides(III) et des lanthanides(III) est mise en œuvre sur un raffinat PUREX. Une seconde étape de séparation actinides(III)/lanthanides(III) est réalisée à partir de la solution de production de l'étape précédente (mélange actinides + lanthanides). Pour la première étape, le CEA a développé le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction). Des procédés analogues mis au point aux États-Unis sont également basés sur l'aide d'un complexant hydrosoluble. Par exemple, le procédé américain TALSPEAK (Trivalent Actinide - Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes).

Aujourd'hui, en juxtaposant les avantages des procédés DIAMEX et TALSPEAK, les chimistes opèrent cette séparation directement, et en une seule étape, à partir d'un raffinat PUREX : il s'agit du procédé DIAMEX-SANEX. Son principe repose sur l'extraction sélective de l'américium, du curium et des lanthanides à forte acidité au moyen d'un diamide : le DiMéthylDiOctylHexylÉthoxyMAlonamide (DMDOHEMA). La séparation An(III)/Ln(III) est ensuite effectuée à un pH proche de 3 par dés-extraction sélective en utilisant un acide polyaminocarboxylique : (DTPA). Mais dans le milieu où le complexant s'avère efficace, le DMDOHEMA n'extrait plus les cations, d'où le recours à un autre extractant : l'acide bis(2-ÉthylHexyl)Phosphorique (HDEHP), efficace dans cette zone d'acidité et qui sera donc ajouté au diamide. Toutefois, il faut préciser que l'HDEHP est responsable de la co-extraction parasite de certains produits de fission en plus des lanthanides. Ces métaux doivent être spécifiquement dés-extraits du diluant dans des étapes complémentaires dédiées. Pour la seconde étape, les chercheurs ont développé différents extractants azotés multidendates. Réalisées dans le cadre de collaborations européennes, leurs études montrent que deux familles s'avèrent particulièrement performantes : les bis-triazinyl-pyridines ou les bis-triazinyl-bispyridines. Malheureusement, ces molécules présentent soit une tenue à la radiolyse insuffisante, soit des cinétiques d'extraction trop faibles, d'où la recherche d'un

nouveau concept. Celui-ci va consister à co-extraire les lanthanides et les actinides, puis à procéder à leur partition par désextraction sélective des actinides.

Sur la base du procédé DIAMEX-SANEX, un nouveau procédé de séparation américium-curium, appelé EXAm (Extraction de l'Américium)⁵, a été rendu possible à partir de ce double constat : le DMDOHEMA extrait un peu mieux l'américium que le curium et la famille des diglycolamides, notamment le Tétrahydro-2H-pyridin-2-one (TEDGA) (hydrosoluble), complexe mieux le curium que l'américium. La compréhension de ce système a exigé d'importants développements analytiques, en particulier pour comprendre le devenir du TEDGA dans le système.

Lors du procédé EXAm, il existe une sélectivité conséquente entre deux actinides pourtant proches ainsi qu'une absence de sélectivité entre ces mêmes actinides et certains produits de fission qui ont, a priori, une chimie plus éloignée. Certains platinoïdes (rhodium, ruthénium et palladium), sont co-extraits avec les lanthanides légers mais séparés des lanthanides lourds pendant ce procédé. Afin de limiter l'extraction des produits de fission par le DMDOHEMA, des agents complexants hydrosolubles, tels que le HEDTA ou l'acide oxalique, sont ajoutés. Malgré la présence de ces molécules, certains produits de fission, dont notamment le palladium, peuvent être extraits par le DMDOHEMA. À première vue, la différence de caractéristiques des lanthanides au degré d'oxydation III et du palladium au degré II laisse penser qu'ils auraient un comportement bien différent en extraction. Dans ce cas précis, il est intéressant de déterminer le rôle du DMDOHEMA dans la co-extraction du palladium(II) et des lanthanides(III) légers et pourquoi il existe cette sélectivité, notamment en étudiant les propriétés de ces éléments en extraction liquide/liquide par le DMDOHEMA uniquement.

II. Extraction liquide/liquide

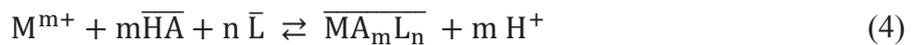
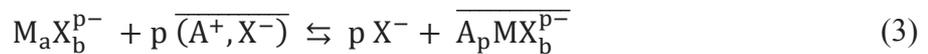
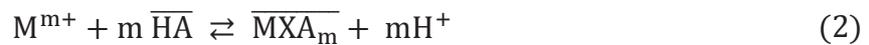
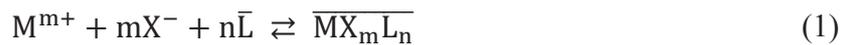
A. Généralités sur l'extraction liquide/liquide

L'extraction liquide/liquide implique une distribution d'une espèce entre deux phases liquides non-miscibles en contact l'une avec l'autre. Les solutés ont des solubilités différentes suivant le liquide dans lequel ils se trouvent, du fait de la force des interactions entre molécules. Ainsi, dans un système avec deux solvants non-miscibles, les solutés vont se répartir inégalement entre les deux phases. C'est la base de la technique d'extraction

liquide/liquide. Celle-ci est très importante pour le secteur industriel puisque l'extraction à grande échelle est d'une part possible, et d'autre part, elle peut se faire via un procédé en continu. Ceci offre des possibilités de séparations efficaces et économiques.

1. Principaux mécanismes d'extraction

Le transfert de cations métalliques, notés M^{m+} , d'une phase aqueuse vers une phase organique est assuré généralement par une molécule extractante liposoluble notée L. Il existe plusieurs types de mécanismes d'extractions.⁶ Le premier type est l'extraction du métal avec ses propres contre-ions par un ligand neutre (type ester, phosphate tel que le TBP, monoamide, diamide tel que le DMDOHEMA) par solvation en phase organique (1). Le deuxième type implique des extractants acides qui, par un échange cationique, perdent un ou plusieurs protons au profit de la complexation avec le métal (type ester phosphorique tel que HDEHP), ce qui fait qu'ils sont sensibles au pH (2). Le troisième type implique un ligand cationique (de type sel d'amine ou d'ammonium) lié au même contre-ion que le métal et qui, par un échange anionique, relargue un contre-ion en phase aqueuse lors de sa complexation au métal (3). Le système synergique n'est pas un quatrième type mais la superposition des deux premiers systèmes, avec deux extractants différents, mais dont la combinaison a de meilleures qualités extractives que la somme des deux extractants séparés (4).



2. Coefficient de distribution

Le partage entre les deux phases met en jeu des équilibres de distribution. En pratique, ces équilibres sont obtenus par un mélange intime entre les phases via une agitation. Une étape de décantation permet de retrouver les deux phases distinctes et d'en faire la séparation physique. Lorsque l'équilibre de distribution entre les deux phases est atteint, le coefficient de distribution du cation métallique M est défini tel que :

$$D = \frac{\sum[\overline{M}]_{\text{org}}}{\sum[M]_{\text{aq}}}$$

où $\sum[M]_{\text{aq}}$ désigne la somme des concentrations du cation M sous toutes ses formes en phase aqueuse, et $\sum[\overline{M}]_{\text{org}}$ désigne cette même somme en phase organique.

Lorsque deux cations métalliques M_1 et M_2 sont présents, le rapport de leurs coefficients de distribution respectifs permet de déterminer un facteur de séparation :

$$FS_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}}$$

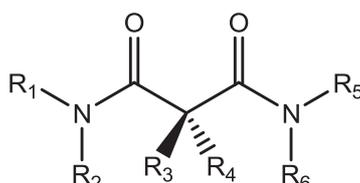
B. Propriétés physico-chimiques des malonamides

La formule générale des malonamides est illustrée Figure 2. Les malonamides possèdent deux fonctions amides. Ces fonctions chimiques ont pour caractéristique structurale de se situer dans un plan du fait de la délocalisation d'électron sur les atomes O-C-N. Les deux plans formés par les fonctions amides s'articulent autour d'un atome de carbone tétraédrique.⁷ Ce système π conjugué O-C-N confère un caractère de double liaison C=N induisant une barrière rotationnelle élevée (de l'ordre de 70 kJ.mol⁻¹ à 25°C), ce qui engendre différentes conformations plus ou moins stables.⁸ La barrière de rotation entre ces différentes conformations est visible sur les spectres RMN.

Les malonamides liquides ont généralement une densité comprise entre 0,80 et 0,98.⁹ Celle du *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctyl-hexyléthoxymalonamide (DMDOHEMA) est de 0,92.

Les malonamides ayant au minimum 16 atomes de carbone sur l'ensemble des deux atomes d'azote ont des solubilités dans l'eau suffisamment faibles pour être utilisés comme extractant en phase organique. Le DMDOHEMA a une solubilité en phase aqueuse de l'ordre de 2.10⁻⁴ M (97 mg/L).

Enfin, les amides sont des bases faibles dont la protonation n'intervient que sur l'atome d'oxygène. Dans les diamides, le transfert de densité électronique entre les deux carbonyles est important et augmente fortement la basicité. L'introduction d'un groupement alkyle sur le carbone en α du carbonyle diminue la basicité. Cet effet est encore important lors de l'introduction d'un groupement contenant un atome d'oxygène, en raison d'un effet inductif attracteur.¹⁰



DMDOHEMA : $R_1=R_5=CH_3$, $R_2=R_6=C_8H_{17}$,
 $R_3=C_2H_4-O-C_6H_{13}$, $R_4=H$

Figure 2 : Formule générale des malonamides et indications des groupements dans le cas du DMDOHEMA

C. Organisation de la phase organique

3. Introduction

La plupart des molécules utilisées dans le domaine de l'extraction possède des propriétés amphiphiles. D'une part, la partie nécessaire pour coordonner le métal est le plus souvent hydrophile. D'autre part, les groupements servant à obtenir une bonne solubilité du ligand en phase organique, notamment lorsqu'il est lié au métal, sont lipophiles. Cette partie hydrophobe doit être suffisamment importante afin d'éviter les pertes de ligand en phase aqueuse. Ces molécules ont donc une « tête » polaire et une « queue » hydrophobe qui leur confère des propriétés physico-chimiques particulières permettant la formation de structures organisées comme les tensioactifs « classiques ». La différence de solubilité entre les tensioactifs « classiques » (hydrosolubles) et ces extractants (liposolubles) provient du rapport volumique entre les parties polaires et apolaires.

4. Formation d'agrégats en milieu aqueux

La principale force motrice de l'organisation des tensioactifs hydrosolubles en agrégats est la tendance des groupements non polaires à éviter le contact avec l'eau et, dans le même temps, l'aptitude des groupements polaires à s'hydrater. Dans un premier temps, un

tensioactif dilué en solution aqueuse va avoir tendance à s'adsorber préférentiellement à l'interface eau/air. A partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée et les tensioactifs en excès s'auto-associent afin de créer des interfaces micro/nanoscopiques sous forme d'agrégats moléculaires appelés micelles (ou encore micelles directes). Dans un milieu aqueux, la concentration micellaire critique (CMC) est alors définie comme la concentration de tensioactif à partir de laquelle la formation d'agrégats devient prédominante. A cette concentration, les propriétés physico-chimiques telles que la tension de surface, la pression osmotique ou encore la conductivité électrique changent radicalement.¹¹ La structure des agrégats formés dépend notamment de la nature du tensioactif et de sa concentration. Lorsque la concentration de tensioactif augmente, plusieurs types de structures sont rencontrés, allant de la formation de micelles sphériques monodisperses à la formation de phases mésomorphes (phases lamellaires par exemple).

5. Agrégats inverses en milieu organique

En milieu organique, pour des concentrations en surfactant très faibles, ou à haute température, les molécules sont simplement dispersées dans le milieu. Les extractants sont sous forme monomériques.

A plus haute concentration, des agrégats inverses sont formés. Ils sont souvent assimilés à des micelles inverses possédant un cœur polaire constitué des têtes hydrophiles des tensioactifs et entouré des chaînes hydrophobes.¹² Une des caractéristiques des micelles inverses est leur faible nombre d'agrégation comparé à ceux observés dans les micelles directes en phase aqueuse.

Le phénomène d'agrégation en milieu organique est en outre plus progressif avec des équilibres successifs impliqués (Figure 3) :



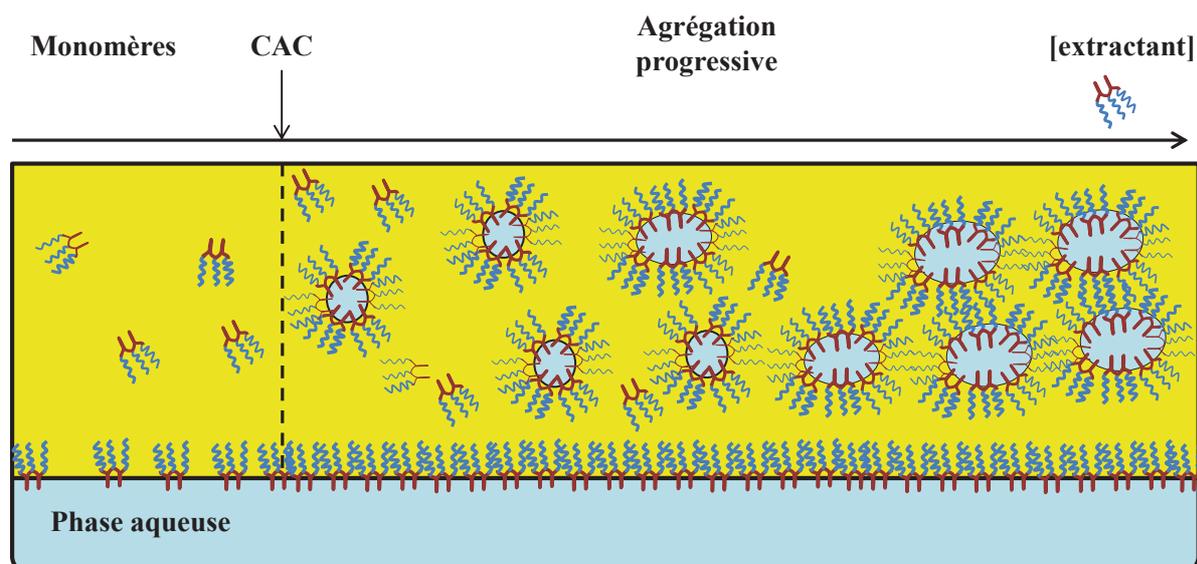


Figure 3 : Schématisation de l'agrégation du DMDOHEMA dans l'heptane en fonction de la concentration en extractant

Le phénomène d'agrégation progressive pose problème pour définir une concentration d'agrégation critique (CAC) en phase organique. En effet, lorsque la structure du diluant organique n'est pas profondément modifiée par la présence d'un tensioactif, une CAC telle qu'observée en milieu aqueux est difficilement détectable. De ce fait, pour les nombres d'agrégaions faibles (< 10), les analogies avec les agrégats en milieu aqueux sont trompeuses.¹³ En revanche, de la même façon qu'en milieu aqueux, il peut exister plusieurs types de structures identifiés en fonction de la nature et de la concentration du surfactant. Cependant, dans de nombreux cas, la structure n'est pas si bien définie et les micelles inverses restent un modèle idéal.

Les tensioactifs s'agrègent pour plusieurs raisons : l'entropie (une meilleure organisation, donc agrégation, « libère de la place » dans le reste du solvant), les liaisons hydrophiles formées (ligand/métal, ligand/H₂O, ligand/HNO₃) et des liaisons hydrophobes formées type Van der Waals.

6. Organisation supramoléculaire des extractants neutres des procédés de retraitement des déchets du nucléaire

Les extractants utilisés dans les procédés d'extraction liquide/liquide du recyclage du combustible présentent ces propriétés amphiphiles (Figure 4). Les techniques expérimentales les plus utilisées pour caractériser ces agrégats sont les techniques de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA, en anglais : Small Angle Neutron Scattering, SANS) et rayons-X aux petits angles (DXPA, en anglais : Small Angle X-ray Scattering, SAXS), ainsi que l'osmométrie à pression de vapeur saturante (VPO).

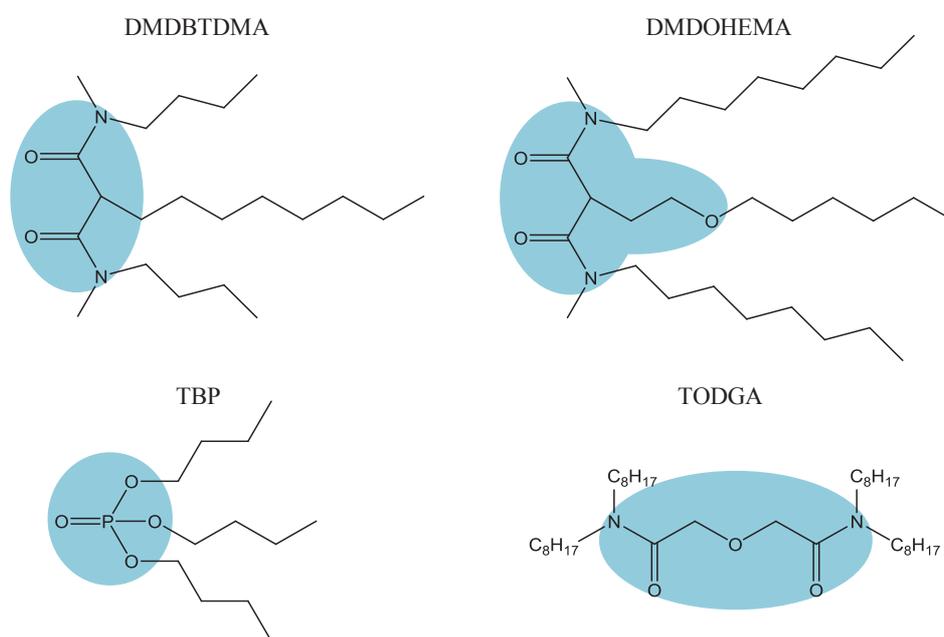


Figure 4 : Structure amphiphile des extractants TBP, TODGA et malonamides (DMDOHEMA, DMBTMDMA). En bleu : partie polaire

Les techniques de diffusion de rayonnements aux petits angles permettent de déterminer la taille, la forme et le nombre d'agrégation N associés aux agrégats ainsi que les interactions entre eux. Dans la littérature, différents modèles (sphériques, cylindriques et ellipsoïdaux) ont été utilisés pour décrire les données de diffusion de DNPA/DXPA avec une prédominance pour les modèles sphériques. D'autres techniques ont également été utilisées pour caractériser les agrégats formés dont la spectroscopie RMN.¹⁴ Jusqu'à présent, différentes structures ont été identifiées pour les phases organiques d'extractants. La formation de micelles inverses a été mise en évidence dans le cas des extractants de type TBP,^{15, 16} TODGA (*N,N,N',N'*-tétraoctyldiglycolamide),¹⁷ et malonamide.^{18, 19, 20, 21} Les

principaux résultats concernant les différentes organisations des extractants utilisés dans les procédés de retraitement du combustible nucléaire usé sont détaillés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Résultats issus de la littérature caractérisant les propriétés tensioactives d'extractants solvatants

Auteur	Extractant	Diluant	Soluté	Nombre d'agrégation	Rayon micelle (Å)
Nave ¹⁵	TBP (0,6-1,5 M)	<i>n</i> -dodécane	HNO ₃	2-5	6-10
Yaita ¹⁷	TODGA (0,1 M)	<i>n</i> -octane	HNO ₃	2-7	5-7 Cylindres :20-40
Martinet ²¹	DMDBTDMA (0,7 M)	<i>n</i> -dodécane	HNO ₃ H ₂ O Nd ³⁺	5-6 4-5 5	9-10
Gannaz ¹⁹	DMDOHEMA (0,1-0,8 M)	<i>n</i> -dodécane	HNO ₃ H ₂ O Nd ³⁺ Eu ³⁺	5-9 4 5-9	10-13 9-10 8-15
Meridiano ¹⁸	DMDOHEMA (0,1-1,45 M)	<i>n</i> -heptane	LiNO ₃ HNO ₃ Eu ³⁺	0-10 6-32 4-8	9-12

Les principaux paramètres influençant l'agrégation et l'organisation des extractants sont :

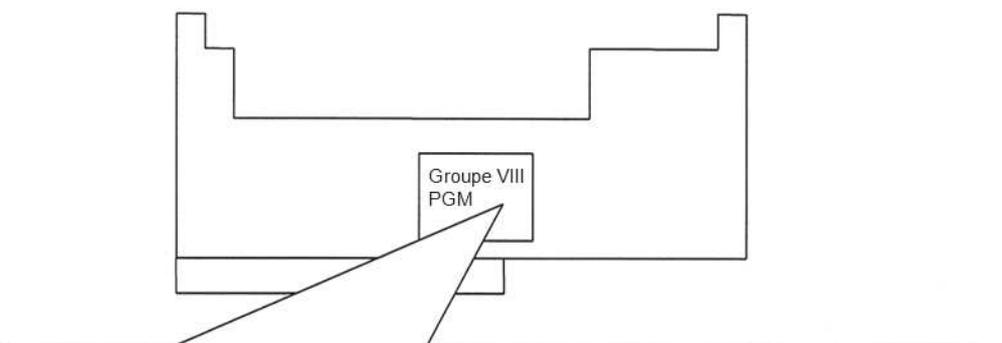
- la concentration des espèces hydrophiles (cation, anion, eau) et des extractants
- la nature des espèces, favorisée dans l'ordre suivant : $M(NO_3)_x > HNO_3 > H_2O$
- la température et la pression

III. Propriétés des platinoïdes

Le groupe des platinoïdes (Métaux du Groupe du Platine, Platinum Group Metals, alias PGM) rassemble six éléments qui sont le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le palladium (Pd), l'osmium (Os), l'iridium (Ir) et le platine (Pt) (par ordre de numéro atomique croissant). Ces éléments sont des métaux de transition, compris dans le bloc d (groupes 8, 9 et 10 ; périodes 5 et 6). Les PGM sont actuellement l'objet d'une grande attention mondiale du fait de leur prix et de leur intérêt majeur en termes d'utilité industrielle.

A. Propriétés physico-chimiques

Les PGM sont résistants à l'usure et à la corrosion. Ils sont stables chimiquement à l'état de métal et donc résistants à la dissolution dans des milieux qui dissolvent presque tous les métaux de base. Le haut potentiel de la réaction $M^0 \rightleftharpoons M^{+m} + m e^-$, où m est le plus bas degré d'oxydation stable, et la formation d'une couche d'oxyde inerte en surface contribuent à la noblesse de ces métaux.²² Les principales caractéristiques de chaque métal ont été rassemblées dans la Figure 5.



	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Osmium	Iridium	Platine
Numéro atomique	44	45	46	76	77	78
Masse atomique	101,07	102,91	106,42	190,2	192,22	195,08
Configuration électronique	Kr 5s ¹ 4d ⁷	Kr 5s ¹ 4d ⁸	Kr 4d ¹⁰	Xe 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	Xe 6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	Xe 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
Masse volumique (tonne.m ⁻³)	12,2	12,4	12,0	22,5	22,4	21,45
Point de fusion (°C)	2310	1966	1552	3045	2410	1772
Etats d'oxydation existants	+I, +II, +III, +IV, +V, +VI, +VII, +VIII	+II, +III, +IV, +VI	+II, +IV	+III, +IV, +VI, +VIII	+I, +II, +III, +IV	+II, +IV
Potentiel de 1 ^{ère} ionisation (eV)	7,7	7,7	8,3	8,7	8,7	8,8
Résistivité (μΩ.cm à 20°C)	6,71	4,33	9,93	8,12	4,71	9,93
Réactivité avec les acides minéraux (ER = eau régale)						
En masse	Non attaqué par les acides	Attaqué par H ₂ SO ₄ bouillant et HBr chauds	Dissous par AR, Attaqué par H ₂ SO ₄ bouillant, HNO ₃ et HCl chauds	Non attaqué par les acides	Non attaqué par les acides	Dissous par AR. Non attaqué par les acides minéraux seuls
« éponge »	oui	Dissous lentement par H ₂ SO ₄ bouillant et HBr chauds	Dissous par AR, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ et HCl	Dissous lentement par HNO ₃ chaud	Attaqué très doucement	oui

Figure 5 : Propriétés physico-chimiques des PGM.^{23, 24, 25}
Les degrés d'oxydation les plus courants en solution aqueuse sont en gras

B. Etats d'oxydation

Les degrés d'oxydation (DO) les plus stables en solution aqueuse sont en gras dans le Figure 5. Ils se trouvent globalement entre +II et +IV. Une tendance peut être observée : dans le tableau périodique, de gauche à droite, la stabilité des hauts DO décroît. De haut en bas, la stabilité des hauts DO augmente. Pour le platine, les deux DO sont +II et +IV, pour le palladium le DO dominant en solution aqueuse est largement +II.

Les nombres de coordination (NC) des ions PGM observés sont 4 et 6 (à l'exception de l'osmyle dans lequel Os(+VI) a un NC égal à 5). Les rayons ioniques des ions aux DO les plus courants ont été rapportés dans le Tableau 2, les données provenant de Shannon.²⁶ On remarque que pour tous ces ions, les rayons sont très proches, à l'exception des ions Pd(+II) et Pt(+II) lorsque leur NC=6, ce qui est assez rare. Généralement, ces deux espèces ont un NC=4, dans une structure plan-carré.²⁷

Tableau 2 : Rayons ioniques des ions PGM courants (en Å), pour NC=6

DO	Ru	Rh	Pd
+II	-	-	0,64 (NC=4) ; 0,86
+III	0,68	0,665	-
+IV	0,62	-	0,615
	Os	Ir	Pt
+II	-	-	0,60(NC=4) ; 0,80
+III	-	0,68	-
+IV	0,63	0,625	0,625

C. Modèle HSAB

Selon le modèle HSAB (Hard-Soft / Acid-Base ; Dur-Mou / Acide-Base) de Pearson,²⁸ on peut rationaliser dans une certaine mesure la force d'interaction entre un ligand et un métal. Sont considérées comme espèces dures celles qui ont pour caractéristiques un changement difficile de leur état d'oxydation, une faible polarisabilité, un degré d'oxydation élevé et une densité de charge élevée des sites accepteurs ou donneurs. C'est tout l'inverse pour les espèces dites « molles ». Le postulat du modèle HSAB est le suivant : « les acides durs interagissent plus fortement avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles ».

Selon le modèle HSAB, il n'y a pas d'uniformité entre les PGM. Les ions Rh(+III), Ir(+III), Ru(+III), Os(+III) ne sont pas qualifiables de durs ou de mous : ils sont à la frontière entre les deux, ce qui a pour conséquence une difficulté à prévoir avec quel atome/ligand ils vont avoir une bonne affinité.²⁹ Par contre, les ions Pd(+II), Pt(+II) et Pt(+IV) sont des acides mous. Leur affinité pour des groupes portant des atomes de soufre est très grande, plus que pour les espèces oxygénées.

IV. Extraction du palladium

A. Intérêt et enjeux

La production mondiale de palladium était de 211 tonnes en 2013, elle reste stable depuis plusieurs années.³⁰ Les producteurs sont essentiellement la Russie (40%) et l'Afrique du Sud (38%). Ce métal possède de bonnes propriétés catalytiques et une bonne résistance à la corrosion.³⁰ Il est utilisé dans la production de pots catalytiques (71%) et dans les nouvelles technologies, notamment dans l'industrie électronique (16%), et enfin 7% sont utilisés pour l'industrie dentaire. La consommation mondiale de palladium reste stable mais le prix de ce dernier a doublé entre 2007 et 2011, atteignant aujourd'hui un prix de 876 \$/once (soit environ 30 €/g).³¹ La consommation mondiale de ce métal étant équilibrée avec la production, l'approvisionnement en métal se fait en flux tendu, ce qui a pour conséquence de favoriser l'augmentation de son prix. Enfin, le contexte géopolitique joue un rôle déterminant sur la fluctuation du prix de ce métal, notamment parce que l'essentiel de sa production n'est assurée que par deux pays (la Russie et l'Afrique du Sud). De ce fait, il représente désormais un enjeu crucial en termes de stratégie des métaux rares. Une des stratégies pour l'approvisionnement du palladium est son recyclage. En effet, la quantité pouvant être

récupérée dans des ressources secondaires, comme les pots catalytiques ou les déchets électroniques, est très importante. A titre d'exemple, ce métal représente le quart de la valeur des matériaux présents dans les smartphones.³² La concentration en métal dans les ressources secondaires peut être plus grande que dans certains minerais, ce qui rend d'autant plus intéressante leur exploitation.³³

B. Contexte nucléaire

La première étape du procédé de retraitement du combustible usé est la dissolution des crayons de combustible. Durant cette étape, consistant à les plonger dans de l'acide nitrique 7-10 M à ébullition, la dissolution n'est jamais totale, il reste toujours un résidu insoluble dont beaucoup de PGM. La comparaison entre les rendements théoriques et les analyses chimiques montre qu'environ 50% de tous les éléments PGM produits sont collectés sous forme d'insolubles. 94% de ces résidus sont des solides, oxydes de produits de fission (agglomérés ou reprécipités) ou des intermétalliques.³⁴ La séparation des PGM dans les déchets liquides de haute activité (HLLW) est nécessaire en raison de problèmes observés lors de la vitrification, notamment des précipitations engendrant des irrégularités dans le verre.³⁵ Le recyclage des platinoïdes des produits de fission avait été envisagé comme valorisation secondaire des déchets nucléaires.³⁶ Le palladium, comme d'autres produits de fission, possède des isotopes stables et d'autres radioactifs. Ceux-ci peuvent être générés, de manière non-contrôlée, par le procédé de fission ou par la radioactivité d'autres espèces présentes dans le combustible usé. Après un an, le palladium produit contient en moyenne 17% de l'isotope radioactif ^{107}Pd , qui a une demi-vie de $6,5 \cdot 10^6$ années, mais qui décroît en émettant des particules β de basse énergie : 35 keV.³⁷ Cette radioactivité, même faible, proscrit l'usage du palladium ainsi récupéré pour des applications industrielles.

C. Séparation

Les sources naturelles de PGM sont souvent des roches dans lesquelles se trouvent du cuivre, du nickel et du fer. La façon de concentrer ces PGM et le raffinage dépendent de l'origine du minerai. Jusque dans les années 1970, la séparation des PGM se faisait essentiellement par des séries de précipitations.²² Par ce procédé, la sélectivité est relativement faible et beaucoup d'étapes sont nécessaires.

L'extraction liquide/liquide s'est révélée être la méthode la plus efficace pour cette séparation.^{22, 38} Les avantages de celle-ci sont : une meilleure sélectivité, de hautes puretés des métaux (via des lavages) et de meilleurs rendements (via des extractions multi-étages). Un grand nombre d'extractants a été développé dans les années 1970 pour les exploitations minières et sont toujours utilisés aujourd'hui. Dans le cas du palladium(II), qui est un acide mou selon le modèle HSAB (Chapitre I, § III.C), les bases molles selon le même modèle seront de meilleurs extractants.

Dans les minerais, la première étape de séparation est la dissolution du minerai dans l'acide. L'acide chlorhydrique étant le meilleur compromis technico-économique, les métaux, et donc le palladium, sont souvent séparés en milieu chlorure en hydrométallurgie. Dans le nucléaire, les métaux sont, quant à eux, dissous dans l'acide nitrique lors de la première étape de dissolution. Il existe donc deux chimies d'extraction bien différentes pour ces métaux selon le milieu dans lequel ils se trouvent. Dans la partie suivante, nous discuterons des différentes spéciations en phase aqueuse suivant le milieu et d'une partie, non-exhaustive mais représentative, des différentes techniques d'extraction du palladium en phase organique.

1. Milieu chlorure

a) Spéciation

La chimie du palladium en solution aqueuse en milieu chlorure a été très étudiée.^{39, 40, 41} Dans des conditions acides (jusqu'à pH = 5-6), l'espèce de palladium majoritaire en milieu chlorure est PdCl_4^{2-} . Il peut également exister PdCl_6^{2-} mais l'oxydation du palladium(+II) à (+IV) n'est pas favorisée dans un milieu ne contenant que des chlorures si bien que le seul complexe généralement considéré est PdCl_4^{2-} .²² Dans un milieu moins concentré en acide (à partir de pH = 6), une variété de complexes mixtes, du type $\text{Pd}(\text{Cl})_n(\text{OH})_m^{2-n-m}$, est susceptible d'exister (Figure 6).

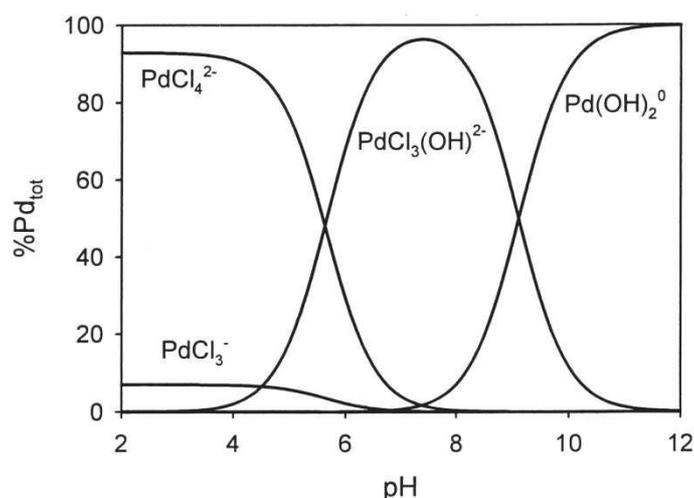


Figure 6 : Spéciation du palladium ($[Pd] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) en milieu chlorure en fonction du pH.⁴⁰

b) Extraction

De nombreuses molécules extractantes ont été évaluées dans le cadre de l'extraction du palladium en milieu chlorure mais seulement deux sont utilisées dans des procédés industriels (l'ensemble des molécules extractantes est rassemblé dans la Figure 7 et les données principales sur leur coefficient de distribution de la littérature sont présentées dans le Tableau 3). Les deux procédés exploités existants utilisent soit le di-*n*-octyl-sulfure (DOS) dans le procédé INCO (International Nickel Co.),³⁸ soit un β -hydroxy oxime dans le procédé MRR (Matthey Rustenberg Refiners). L'extraction du palladium par le sulfure est lente pour atteindre l'équilibre (plusieurs heures), bien que plus rapide que celle du platine.⁴² Cependant, il a été montré que la présence d'amines tertiaires telles que la trioctylamine (TOA) ou de sels d'ammonium accélère la cinétique.⁴³ Les équilibres atteints avec un sel quaternaire en combinaison avec le dihexyl-sulfure (DHS) sont atteints en douze minutes au lieu de deux heures avec le sulfure seul. Ces co-extractants permettent aussi une meilleure extraction des métaux (synergie) et/ou une meilleure séparation de ceux-ci.

La cinétique lente pose également problème dans le cas d'autre extractants commerciaux comme le TIBPS (sulfure de triisobutylphosphine) ou le LIX 63 (Diéthylhydroxydodécaneoxime).⁴⁴ Dans ces cas précis, l'ajout d'un extractant inefficace seul, tel que l'Aliquat 336 (chlorure de *N*-méthyl-*N,N*-dioctyloctan-1-ammonium) ou le TOPO (oxyde de trioctylphosphine), permet d'avoir un effet synergique qui réduit considérablement ces durées.⁴⁵ En plus des cinétiques lentes pour extraire le palladium, le LIX 63 se dégrade lors d'extraction/contre-extraction des métaux en milieu acide.⁴⁶

La nonylthiourée (NTH) extrait bien le palladium avec un équilibre atteint en cinq minutes.⁴⁷ Dans l'étude citée, l'extraction du palladium est effectuée dans le chloroforme.

L'extraction par des dérivés du 8-quinolinol se fait de manière à ce que l'extractant agisse comme un acide chélatant, ou alors après déprotonation comme un extractant anionique.³⁸ L'extraction du palladium est favorisée à faible acidité, contrairement à celle du platine. Une cinétique rapide est observée (3-5 minutes).

Les acides phosphoriques sont également utilisés, comme par exemple l'acide di-2-éthylhexylthiophosphorique (DEHTPA) dans des diluants tels que le kérosène ou le toluène.⁴⁸ Cette molécule permet une bonne séparation palladium-platine pour des temps d'équilibre acceptables (une heure).

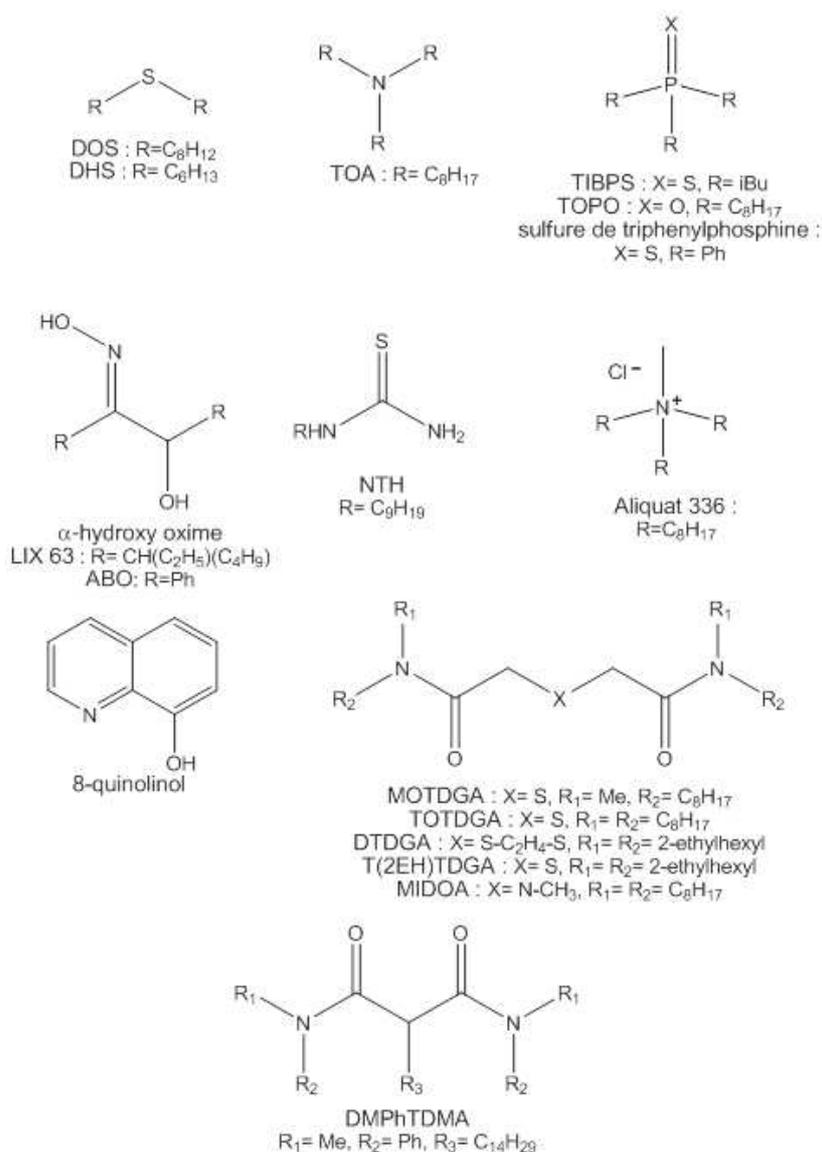


Figure 7 : Molécules extractantes du palladium

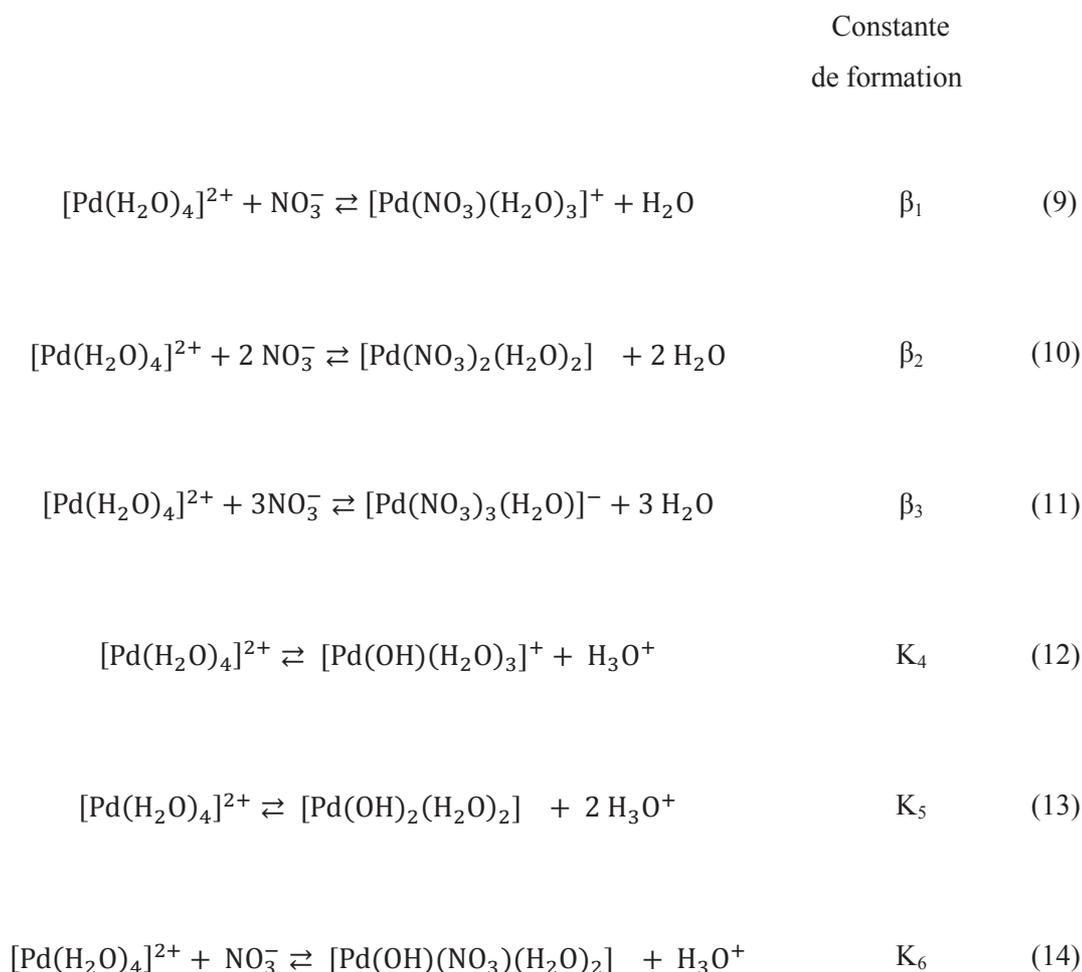
Tableau 3 : Données d'extraction du palladium

Extractant	Diluant	Milieu	D_{Pd} max	[Extractant] pour D_{max}	Référence
DOS	chloroforme alcanes	chlorure	13,2	$3 \cdot 10^{-3}$ M	38, 42
DHS	dodécane	chlorure nitrate	$> 10^3$	0,42 M	43, 60
NTH	chloroforme	chlorure	10^3	$5 \cdot 10^{-4}$ M	47
DEHTPA	kérosène	chlorure	20	$2,5 \cdot 10^{-3}$ M	48
TBP	-	chlorure	1,3	Pur ($\sim 3,7$ M)	53
PPh_3	chloroforme	nitrate	20	10^{-2} M	58
$S=PPh_3$	benzène, toluène...	nitrate	10	10^{-2} M	59
ABO	solvesso 100	nitrate	500	10^{-2} M	63
6,9,12- trithiaheptadécane	chloroforme	nitrate	40	10^{-3} M	64
2-tridécانون	nitrobenzène	nitrate	20	3 M	65
MOTDA	dodécane 2-éthylhexanol	chlorure	$\sim 100\%$ extrait	$5 \cdot 10^{-2}$ M	72
TOTDGA	dodécane 2-éthylhexanol	chlorure	100	10^{-2} M	73
DMDPhTDMA	1,2- dichloroéthane	chlorure	20	0,1 M	67
DTDGA	dodécane	nitrate	325	$2,5 \cdot 10^{-3}$ M	74
T(2EH)TDGA	dodécane	nitrate	40	$5 \cdot 10^{-3}$ M	75
MIDOA	dodécane	nitrate	10^3	$6 \cdot 10^2$ M	71

2. Milieu nitrate

a) Spéciation

La spéciation du palladium en milieu nitrate est complexe et a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches à ce jour avec certains résultats discordants. La différence principale par rapport au milieu chlorure est la présence majoritaire d'espèces cationiques et neutres pour les gammes de concentration de HNO_3 utilisées en retraitement des déchets nucléaires (3 à 6 M). En milieu aqueux, le palladium est souvent au degré d'oxydation (+II) et dans une configuration plan-carré.²⁷ De ce fait, quatre ligands se situent dans sa première sphère de coordination. Les équilibres réactionnels en jeu dans ces solutions aqueuses nitriques sont les suivants :



Diverses méthodes ont été utilisées pour déterminer les constantes de formation β et K de ces espèces, et donc la concentration de chaque espèce dans le milieu. Shmidt *et al.* ont utilisé la méthode de l'extraction liquide mais obtiennent des valeurs de β bien différentes de celles des autres publications sur le sujet.⁴⁹ Cette technique présente la difficulté de garder la force ionique constante du fait de l'extraction d'acide et/ou de solutés. C'est donc principalement la spectrophotométrie d'absorption qui a été utilisée.^{50, 51, 52, 53} Via cette méthode, les valeurs proposées pour β_1 dans les articles de Frias, Fujii et Jorgensen sont du même ordre de grandeur (variation suivant la force ionique, $I = 1-5$ M). Les détails expérimentaux n'ont pas été cités dans l'article de Tarapčik.⁵³ Dans cette étude, bien qu'utilisant la spectrophotométrie, les constantes β ont été trouvées via l'étude d'une extraction liquide/liquide faisant varier la concentration en HNO_3 sans contrôler la force ionique. Les différentes valeurs de β sont rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Constantes de stabilité d'espèces de nitrates de palladium publiées dans la littérature

Source	I(M)	β_1	β_2	β_3
Jorgensen ⁵²	2	1,2±0,4	-	-
Shmidt ⁴⁹	0,25-2	14	2	6
Tarapčik ⁵³	1-3	3,28	2,13	0,22
Frias ⁵⁰	5	1,47±0,08	0,173±0,015	-
Fujii ⁵¹	1	1,32±0,02	-	-
Fujii ⁵¹	3	1,49±0,04	0,45±0,06	-

Globalement, il est possible de tirer des généralités de ces résultats : dans la gamme de concentration en HNO_3 1-3 M, la possibilité de formation du complexe $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_3]^-$ peut être écartée. Suivant la publication et la concentration en acide dans cette gamme, les trois espèces majoritaires possibles sont Pd^{2+} , $[\text{Pd}(\text{NO}_3)]^+$ et $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$. La concentration de $[\text{Pd}(\text{NO}_3)]^+$ resterait relativement stable (toujours sur cette gamme de concentration en acide nitrique) et $[\text{Pd}^{2+}]$ diminuerait au profit de $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$.

Par ailleurs, les différentes expériences montrent la formation d'un précipité noir après 5-7 jours dans les solutions de nitrate de palladium.⁵⁴ Les différentes analyses InfraRouge (IR) et par Diffraction des Rayons X (DRX) effectuées démontrent qu'il s'agit du produit d'hydrolyse du Pd^{2+} selon l'équation (13) $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Les produits d'hydrolyse $\text{Pd}(\text{OH})_x, y\text{H}_2\text{O}$ ($1 < x < 2$; $y = 1,20-1,45$) ont une cinétique de formation lente, ce qui rend

l'usage de solutions de nitrate de palladium possible mais nécessite une utilisation rapide (de l'ordre de la semaine). Les constantes de formation de ces espèces $\text{Pd}(\text{OH})^+$ et $\text{Pd}(\text{OH})_2$ sont respectivement $K_4 = 2,2 \cdot 10^{-2}$ et $K_5 = 4,6 \cdot 10^{-5}$. Ces espèces s'organisent en réalité en complexes polymétalliques de très petites tailles (environ 1 nm) avec les hydroxydes formant des ponts μ -oxo intermétalliques.⁵⁵

Enfin, Frias *et al.* ont mis en évidence la présence d'un composé mixte d'hydrolyse complexé par un nitrate selon l'équation (14). Dans leurs conditions, la constante de formation de cette espèce est $K_6 = 0,224$.⁵⁰

La diversité des espèces susceptibles d'exister et la spéciation complexe de l'acide nitrique en milieu aqueux rendent difficile cette spéciation.⁵⁶ Aujourd'hui, la spéciation du palladium en milieu nitrate n'est donc pas totalement déterminée. Les résultats existants ne sont pas totalement concordants mais permettent d'avoir un encadrement de la spéciation réelle.

Nous avons représenté graphiquement la spéciation du palladium en phase aqueuse en fonction de la concentration en acide nitrique que nous avons effectuée à l'aide du logiciel JChess selon les données de Frias et Fujii (Figure 8). La spéciation selon les données de Tarapcik conduit à 30% de $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_3]^-$ pour $[\text{HNO}_3] = 6 \text{ M}$ et avec les données de Shmidt *et al.* cette dernière espèce est majoritaire dès $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$. Ces données étant jugées moins fiables, elles ne sont pas représentées. Néanmoins, elles mettent en évidence la possibilité de formation de complexe anionique de palladium malgré une faible constante de formation.

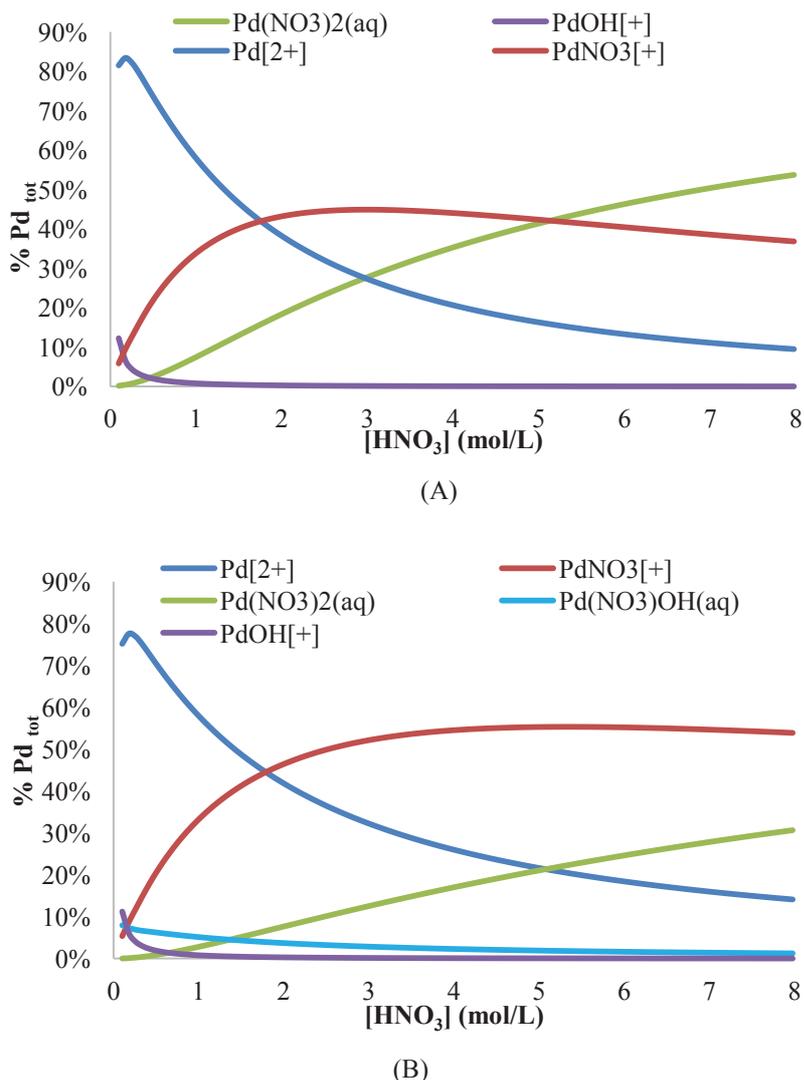


Figure 8 : Spéciation du palladium en phase aqueuse en fonction de la concentration en acide nitrique à 298K (A) : selon Fujii ⁵¹, (B) selon Frias ⁵⁰

b) Extraction

En milieu nitrate, de nombreuses molécules extractantes du palladium ont été étudiées mais aucune n'est actuellement exploitée pour la récupération sélective de ce métal.

L'extraction du palladium par le tributyl phosphate (TBP), qui est l'extractant du procédé PUREX, est faible.⁵³ Le coefficient de distribution atteint son maximum de 1,3 dans le TBP pur, et il n'est que de 0,2 pour les conditions usuelles de 30% TBP dans le TPH.

Les oxydes de phosphine peuvent également être utilisés : les trialkylés (alkyl=butyl, isoamyl, octyl) dans le benzène extraient le nitrate de palladium plus efficacement que le TBP pour $0,2 \text{ M} < [\text{HNO}_3] < 4 \text{ M}$. Cependant, l'augmentation de l'acidité diminue l'extractabilité

et elle n'est importante que pour de faibles concentrations en acide ($[\text{HNO}_3] < 1 \text{ M}$). L'oxyde d'octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-carbamoyl-méthylphosphine (CMPO), extractant du procédé TRUEX, n'a pas de propriété extractante du palladium particulière.⁵⁷

L'oxyde de triphenylphosphine n'extrait pas mais la triphenylphosphine extrait dans le chloroforme, atteignant même un $D = 20$ pour $[\text{Ph}_3\text{P}] = 10^{-2} \text{ M}$ à $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$.⁵⁸

Le sulfure de triphenylphosphine a été étudié dans plusieurs diluants (chloroforme, xylène, tétrachlorométhane, toluène, benzène) mais seuls le chloroforme et le benzène ne conduisent pas à la formation d'une troisième phase.⁵⁹ Ce ligand atteint des $D > 10$ pour $[\text{HNO}_3] > 4 \text{ M}$.

Plus globalement, les dialkylsulfures sont, comme en milieu chlorure, très efficaces. Par exemple, le diheptylsulfure 0,25 M dans le benzène extrait le palladium avec des coefficients de distribution de l'ordre de la centaine dès $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$. L'inconvénient est le temps d'équilibre atteint après 8-10 heures. Malgré cela, un $D > 10$ est obtenu après cinq minutes même si l'équilibre n'est pas encore atteint, à condition d'avoir une concentration en extractant élevée ($> 0,6 \text{ M}$). Le dihexylsulfure (DHS) permet d'atteindre $D = 10^3$ - $5 \cdot 10^3$ pour une concentration de 0,42 M (10 vol%) dans le dodécane, pour $[\text{HNO}_3] = 0,1$ - 6 M .⁶⁰ Le facteur de séparation avec le plomb (Pb(II)) ou le molybdène (Mo(VI)) est d'environ 10^6 . Il existe également le dioctylsulfure (DOS), très bon extractant même à très faible concentration.⁶¹ En modifiant les chaînes de sulfures, remplaçant celles-ci par des chaînes fluorées asymétriques, il est possible de réduire la cinétique pour atteindre l'équilibre en vingt minutes, comparé à 1-3 heures avec de simples sulfures dialkylés.⁶²

Les oximes sont également utilisées en milieu nitrique. L' α -benzoin-oxime (ABO) dans le Solvesso-100 (un mélange d'hydrocarbures à haute teneur en molécules aromatiques) extrait très rapidement le palladium : l'équilibre est atteint au bout de trente secondes. Quelle que soit la concentration en acide nitrique, comprise entre 0,1 et 6 M, environ 100% du palladium est extrait par 10^{-2} M d'extractant.⁶³

Des macrocycles thioéthers présentent de grandes propriétés extractives : dès $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, des coefficients de distribution de 40 sont atteints. Le 6,9,12-trithiaheptadécane présente particulièrement une bonne sélectivité de palladium(II).⁶⁴

Une équipe japonaise a testé 70 cétones commerciales. Finalement, une seule retient l'attention : la 2-tridécanone qui extrait jusqu'à $D = 20$, lorsque la concentration en cétone est de 3 M et $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$.⁶⁵

3. Malonamides et diglycolamides

Les malonamides et les diglycolamides sont des molécules qui ont été largement étudiées dans le cadre du retraitement des déchets nucléaires pour la séparation des actinides mineurs et des lanthanides.⁶⁶ Cependant, certaines études ont également porté sur l'extraction par ces molécules de produits de fission, tels que le palladium, pour résoudre les problèmes liés à sa présence dans ces déchets (Chapitre I, § I.B).

Les malonamides, utilisés en milieu nitrate dans le contexte du nucléaire, sont également étudiés comme extractants en milieu chlorure. Une étude a porté sur l'extraction du palladium par le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-diphényltétradécylmalonamide (DMDPhTDMA, Figure 7) mais la sélectivité et le pourcentage d'extraction sont médiocres. Du chlorure d'étain(II), SnCl_2 , servant d'agent labilisant peut être ajouté pour accentuer les sélectivités.⁶⁷ L'étain s'insère dans la liaison Pd-Cl et forme un complexe mixte de type $[\text{PdCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ avec le palladium.^{68, 69} La rupture de la liaison Sn-Pd est favorisée cinétiquement par rapport à la rupture de la liaison Pd-Cl. Le palladium extrait par le ligand se trouve sous forme neutre PdCl_2 .

Récemment, des dérivés diglycolamides (DGA) ont été étudiés pour l'extraction du palladium. L'extraction par le TODGA n'est pas probante d'après les données de la littérature : le coefficient de distribution ne dépasse pas 10.⁷⁰ Le méthylimino-bis(*N,N*-dioctylacétamide) (MIDOA, Figure 7) est un extractant proche du TODGA. La différence structurale est l'atome de l'espaceur qui est un azote portant un méthyl au lieu d'un oxygène. Cette molécule extrait très bien le palladium dans le dodécane, surtout à faible acidité ($[\text{HNO}_3] < 2 \text{ M}$, où $D > 1000$).⁷¹

Ces molécules, très étudiées dans le contexte nucléaire, ont été repensées avec l'introduction d'un atome de soufre afin d'être plus sélectives du palladium. En milieu chlorure, le *N,N'*-diméthyl-*N,N'*-dioctylthiodiglycolamide (MOTDA, Figure 7) extrait bien le palladium avec une bonne sélectivité vis-à-vis du platine et une cinétique rapide d'environ deux minutes.⁷² De plus, le diluant est un mélange de 80% de dodécane avec 20% de 2-éthylhexanol qui sert à éviter la formation d'une troisième phase à forte acidité. Un autre

extractant intéressant par sa comparaison avec le nucléaire est le *N,N,N',N'*-tétraoctylthiodiglycolamide (TOTDGA, Figure 7) qui est la version soufrée du TODGA.⁷³ Le diluant utilisé est le même que pour le MOTDA. La cinétique de quinze minutes pour atteindre 100% d'extraction du métal est plus lente que pour le MOTDGA mais reste convenable. Cette molécule possède aussi une bonne capacité de charge en métal de 7 g/L (0,06 M) pour 0,1 M de DGA, tout en évitant la formation de troisième phase grâce au diluant utilisé.

Comme en milieu chlorure, les thiodiglycolamides sont plus adaptés au palladium et présentent d'excellentes propriétés extractives en milieu nitrate. Le *N,N,N',N'*-tétra(2-éthylhexyl)-dithiodiglycolamide (DTDGA, Figure 7) atteint l'équilibre en deux minutes. Il a fait l'objet d'une étude comparative et s'avère être un meilleur extractant que ABO, TIBPS, DOS, DHS et surtout il est très sélectif du palladium.⁷⁴ Le T(2EH)TDGA, qui possède un seul soufre dans l'espaceur entre les deux carbonyles, est stable à l'hydrolyse, à la radiolyse et présente de bonnes propriétés extractives et sélectives proches de celles du DTDGA.⁷⁵

D. Désextraction

Dans le cadre de l'hydrométallurgie, la désextraction du palladium a fait l'objet d'études. La réaction attendue de désextraction « naturelle » (due à l'équilibre de la réaction lors d'un contact avec la solution aqueuse correspondante sans cation) est un bon moyen pour recouvrer les métaux extraits. Cependant, cette méthode peut se révéler trop lente ou nécessiter beaucoup d'étapes de désextraction pour récupérer l'ensemble des métaux extraits, notamment dans le cas du palladium.⁷⁶ De plus, cette méthode est très sensible aux conditions expérimentales : la température et l'énergie de mélange ont une influence notable sur la vitesse de désextraction.⁷⁷ Cette phase acide peut également être simplement diluée pour avoir une meilleure désextraction.

De nombreuses molécules peuvent remplir le rôle d'agent de désextraction. Il est possible de faire usage de solutions basiques telles que des solutions de soude, d'ammoniaque⁷⁸ ou de carbonate de sodium.⁷⁹ Ces solutions peuvent, dans certains cas, conduire à une précipitation du palladium. L'agent complexant peut également être un composé à base de soufre tel que la thiourée,⁸⁰ les sels de thiocyanate⁸¹ ou de thiosulfate.⁸² Ces molécules sont des bases molles, ce qui explique l'affinité particulière qu'elles ont pour le palladium. Dans tous les cas présentés, la thiourée se révèle efficace à de faibles

concentrations. L'agent de dés extraction peut également être un composé à base de chlorure comme des solutions de chlorures de métaux alcalins, les composés azotés (comme l'hydrazine⁸³) et les composés chélatants dérivés de polyacides tels que l'HEDTA ou l'acide oxalique.⁸⁴

La dés extraction est également un moyen d'exacerber la sélectivité entre cations. En effet, de la même façon qu'il est possible d'extraire sélectivement, il est possible de dés extraire sélectivement. Par exemple, en milieu chlorure, des recherches ont été effectuées sur la co-extraction palladium-platine avec des amines secondaires suivie d'une dés extraction sélective du palladium avec de l'hydrazine.⁸⁵

V. Conclusion

Lors de certains procédés de retraitement du combustible usé utilisant des malonamides, le palladium est co-extraire avec les lanthanides légers et les actinides. De nombreuses molécules extractantes du palladium ont été étudiées jusqu'à aujourd'hui. Parmi celles-ci les malonamides sont peu présents. Certains malonamides ont été utilisés pour le recyclage du palladium en milieu chlorure mais pas en milieu nitrate. Il est donc intéressant de comprendre pourquoi le DMDOHEMA présente de meilleures propriétés extractantes du palladium que de certains lanthanides. Cette surprenante sélectivité sera étudiée en comparant les propriétés des éléments palladium et lanthanides en extraction liquide/liquide par le DMDOHEMA.

Chapitre II

Extraction du palladium par le DMDOHEMA en milieu nitrate

I. Extraction par le DMDOHEMA dans l'heptane

L'extraction du palladium par le DMDOHEMA en milieu nitrate n'a été étudiée que lors d'extractions de phases aqueuses contenant plusieurs métaux et n'a pas été l'objet d'une étude approfondie. Afin de déterminer le comportement précis du palladium pendant l'extraction par le DMDOHEMA en milieu nitrate, l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, comme le temps d'équilibration, la concentration d'extractant, le pH et la concentration en nitrate, ont été examinés en détail. Cette étude implique aussi l'analyse de troisièmes phases qui ont été obtenues dans certaines conditions d'extraction. Lors de ces extractions, l'heptane a été choisi comme diluant en substitution du TPH utilisé lors des procédés de retraitement du combustible.

A. Mise au point de la méthode d'extraction

Le mode opératoire précis des extractions est reporté dans la partie expérimentale.

1. Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction du palladium a été étudiée dans des conditions classiques pour l'extraction L/L avec les malonamides : la concentration en DMDOHEMA a été fixée à 0,25 M dans la phase organique, et celles de palladium et de HNO₃ dans la phase aqueuse respectivement à 500 mg/L ($[DMDOHEMA] / [Pd]_{tot} = 53$) et 1 M. Après moins d'une heure, l'équilibre est atteint (Figure 9) et environ 60% du palladium est extrait en phase organique ($D = 1,5$). Ces données expérimentales correspondent bien à une cinétique du premier ordre (Figure 10) avec un temps de demi-réaction de huit minutes. Pour la suite, afin d'être sûr que l'équilibre est atteint, le temps a été fixé à une heure pour chacune des extractions.

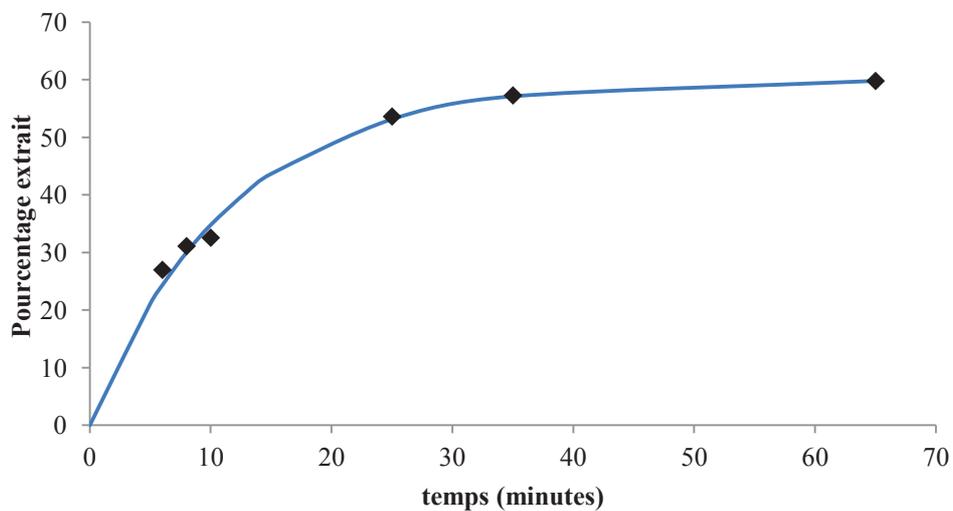


Figure 9 : Cinétique d'extraction de palladium par 0,25 M de DMDOHEMA dans l'heptane, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$

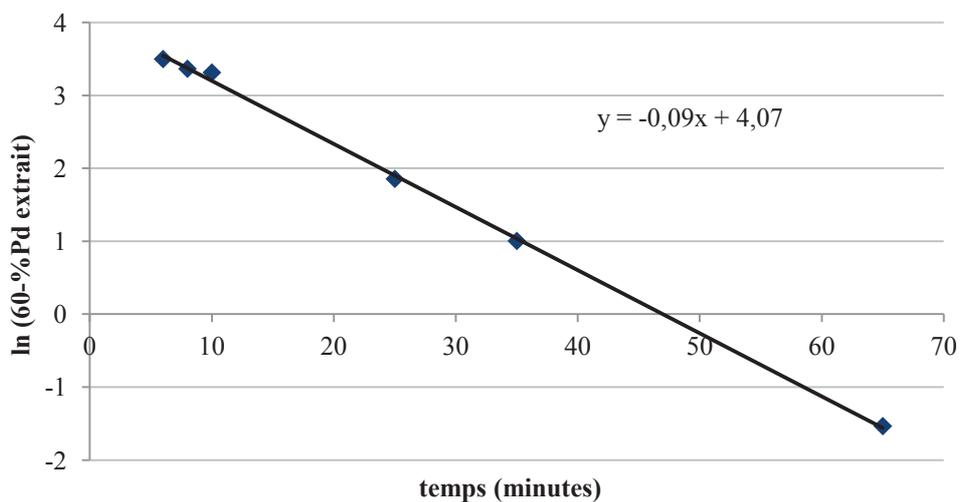


Figure 10 : Analyses des données de cinétique et modélisation de $\ln(\text{Pd extrait})$ en fonction du temps

2. Précision de la mesure

Afin de connaître la précision sur l'ensemble d'une expérience (rassemblant la mesure de la concentration en palladium par ICP-AES, les mesures de volume...), un test de répétabilité sur cinq échantillons a été effectué. La même extraction a été effectuée cinq fois (phases organiques et phases aqueuses initiales identiques). Les expériences sont toutes pré-équilibrées avec une phase aqueuse exempte de métal à acidité correspondante à celle désirée lors de l'extraction (dans un rapport volumique 1/1). Le pré-équilibre a pour but de saturer les phases organiques en eau et en acide afin d'éviter un transfert d'acide lors de l'extraction du cation métallique en trace et un changement de volume de la phase organique.

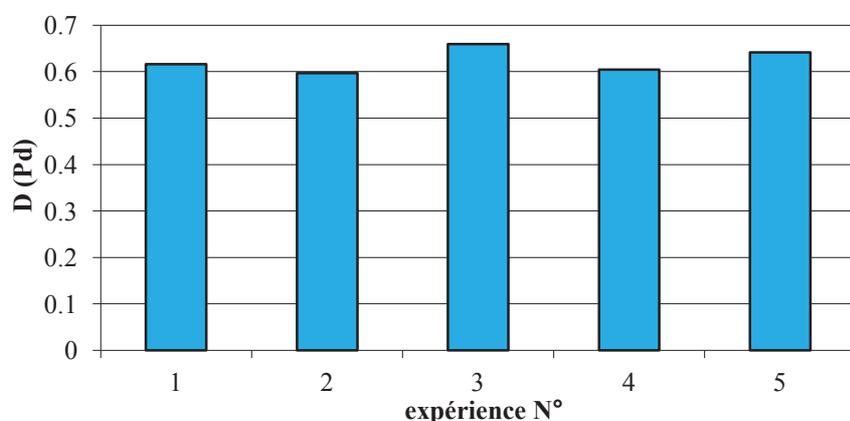


Figure 11 : Expérience de répétabilité d'extraction de palladium
Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ M}$, $[\text{DMDOHEMA}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Les résultats obtenus ne permettent pas d'établir des statistiques mais permettent d'établir un encadrement des valeurs obtenues lors des extractions. Lors de ces expériences, le $D_{\text{moyen}} = 0,62$ et l'ensemble de ces mesures permet d'affirmer que les concentrations obtenues sont fiables avec un écart type relatif de 4,2% (Figure 11). Dans l'ensemble de l'étude, deux résultats d'extraction pourront être considérés comme égaux s'il existe un écart relatif entre ces deux valeurs inférieur à 5%. Dans cette étude, la quantité totale de palladium mesurée dans l'ensemble des phases a été comprise entre 95% et 105% de la quantité de palladium présente dans la phase aqueuse initiale (sauf dans le cas de formation de troisième phase).

3. Désextraction

Afin de disposer d'un bilan complet sur les concentrations de palladium présent en phase aqueuse mais également en phase organique, le palladium dans la phase organique doit être déséxtrait dans une phase aqueuse pour être dosé. Plusieurs essais ont été effectués avec deux déséxtractants différents déjà utilisés dans la littérature. Il est donc nécessaire que le déséxtractant entraîne 100% du palladium quelle que soit la concentration en DMDOHEMA.

Les molécules qui ont été testées sont la thiourée et le thiocyanate de sodium (NaSCN). Les déséxtractions ont été effectuées dans un rapport volumique 1/1 entre les deux phases. Il apparaît clairement que la thiourée est la molécule convenant le mieux puisque, même à faible concentration en thiourée (0,05 M), le palladium est totalement déséxtrait (Figure 12).

Des essais de déséxtraction ont été menés sur des phases organiques concentrées en palladium (environ 500 mg/L, soit environ 4,7 mmol/L) et en malonamide (1 M). Deux protocoles ont été testés pour ces phases concentrées : l'un par plusieurs déséxtractions successives et l'autre par dilution de la phase organique puis déséxtraction (Tableau 5). Suivant les deux méthodes, le bilan sur la quantité totale de palladium est bon. Dans les cas des déséxtractions successives, l'écart au bilan est plus important mais acceptable puisque inférieur à 5%. Cependant, l'opérateur a plus de manipulations à effectuer lors de ce protocole, ce qui induit davantage d'erreurs (mesure de volume...). Par simple dilution de la phase organique, puis par une déséxtraction, le bilan de palladium est bon avec moins de manipulations et une seule déséxtraction. Cette méthode de déséxtraction a donc été privilégiée pour déséxtraire le palladium des phases organiques concentrées en métal et/ou en malonamide.

Pour la suite des expériences, aucun manque au bilan n'a été constaté entre le palladium dosé en phase aqueuse et le palladium dosé déséxtrait par la thiourée de la phase organique vers la phase aqueuse.

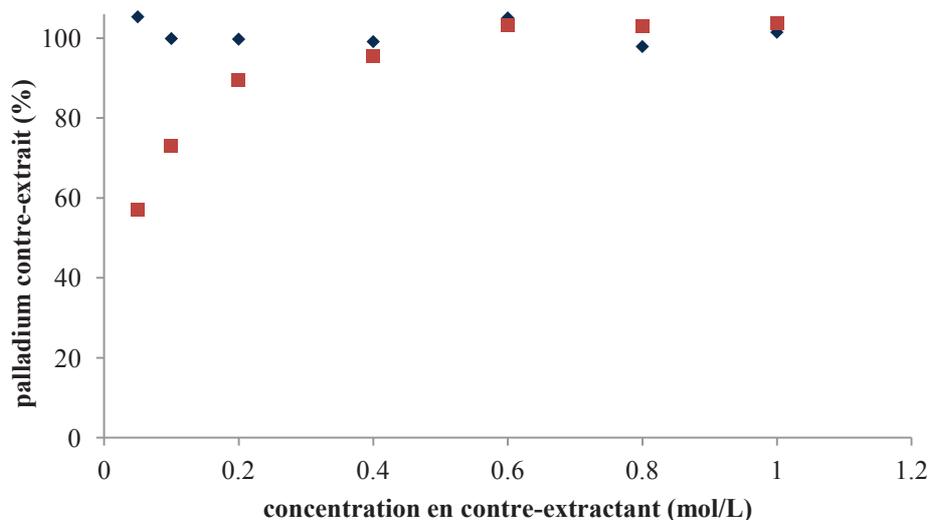


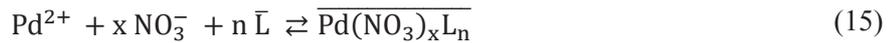
Figure 12 : Dés-extraction de phases organiques, $[Pd]_{org} = 500$ ppm, $[DMDOHEMA] = 0,1$ M
Phases aqueuses : thiourée (♦), thiocyanate de sodium (■)

Tableau 5 : Dés-extraction du palladium d'une phase organique $[Pd]_{org} = 500$ ppm, $[DMDOHEMA] = 1$ M par une solution de thiourée 0,5 M, $[HNO_3] = 1$ M (rapports volumiques 1/1).

$[Pd]_{totale}$	487 mg/L	
Phase aqueuse	15 mg/L	
	dés-extractions successives	dés-extraction de la phase organique diluée 2 fois
1 ^{ère} dés-extraction	363 mg/L	473 mg/L
2 ^{ème} dés-extraction	125 mg/L	< LD
3 ^{ème} dés-extraction	4 mg/L	/
$[Pd]_{totale}$ (aqueux+organique)	507 mg/L	488 mg/L
Ecart au bilan	4%	0%

B. Méthode des pentes

La méthode des pentes consiste à déterminer les coefficients de distribution de l'ion métallique en faisant varier un seul paramètre comme le pH, la concentration en ions dans la phase aqueuse ou la concentration de l'extractant, tout en maintenant les autres paramètres constants.⁸⁶ En prenant l'hypothèse initiale basée sur un mécanisme d'extraction par solvation, la réaction est :



La constante d'équilibre suivante est déterminée grâce à l'équation d'équilibre suivante :

$$K'_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_x \text{L}_n}] \times \Pi_{\gamma_i}}{[\text{Pd}]_{\text{aq}} [\text{NO}_3^-]^x [\bar{\text{L}}]^n} = \frac{[\text{Pd}]_{\text{org}} \times \Pi_{\gamma_i}}{[\text{Pd}]_{\text{aq}} [\text{NO}_3^-]^x [\bar{\text{L}}]^n} = \frac{D(\text{Pd}) \times \Pi_{\gamma_i}}{[\text{NO}_3^-]^x [\bar{\text{L}}]^n} \quad (16)$$

Π_{γ_i} étant le produit des coefficients d'activité des espèces impliquées dans la réaction

Donc :

$$\log D(\text{Pd}) = \log(K'_{\text{ex}}) + x \log([\text{NO}_3^-]) + n \log([\bar{\text{L}}]) + \log \Pi_{\gamma_i} \quad (17)$$

$$\log \Pi_{\gamma_i} = \text{constante à force ionique constante}$$

Ainsi, les pentes des isothermes d'extractions représentées en coordonnées logarithmiques permettent d'atteindre les valeurs des coefficients stœchiométriques de l'équilibre d'extraction (n ou x dans ce cas).

Cependant cette méthode présente des limites :

- elle ne s'applique ici que dans le cas de la formation d'un seul complexe en phase organique. La prise en compte d'une spéciation plus complexe des cations métalliques en phase aqueuse est possible (équilibres de complexation)

- elle ne tient pas compte de la force ionique : les concentrations devraient être remplacées par les activités thermodynamiques mais ces valeurs ne sont pas souvent accessibles en phase organique

- la concentration en extractant libre est souvent inconnue (association éventuelle avec d'autres constituants du système comme l'acide) et extrapolée à sa valeur initiale

- la concentration de soluté doit être très inférieure à la concentration d'extractant afin de négliger la part d'extractant complexé.

Du fait de ces approximations, la pente obtenue par cette méthode n'est pas toujours un nombre entier et donne uniquement une estimation de la stœchiométrie de la réaction d'extraction.

C. Influence de $[\text{HNO}_3]$

L'impact de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse a été évalué en utilisant des solutions dans l'heptane contenant 0,1 M en DMDOHEMA et en variant la concentration d'acide nitrique de 0,1 à 9 M. Les résultats sont rassemblés dans la Figure 13. La quantité de palladium extrait augmente régulièrement lorsque la concentration d'acide augmente. Cette quantité extraite finit par atteindre un pallier à 6 M en HNO_3 . Au-delà de cette valeur, la quantité de palladium mesurée en phase organique décroît drastiquement. Pour cette gamme de concentration ($[\text{HNO}_3] > 6 \text{ M}$), une troisième phase liquide est observée à l'interface. Ce type de phénomène a déjà été décrit avec les lanthanides.⁸⁷

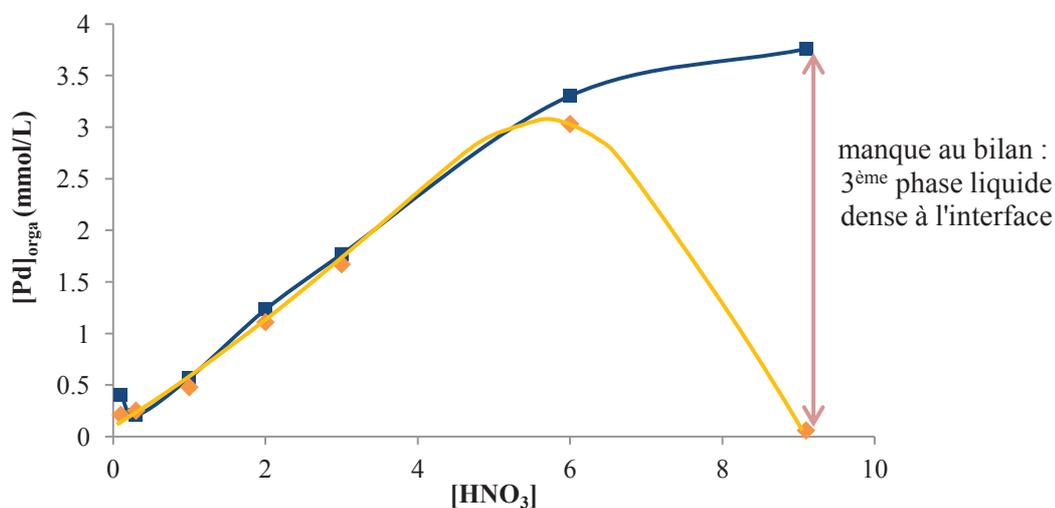


Figure 13 : Effet de la concentration en HNO_3 sur l'extraction de Pd(II)

■ : extrait de la phase aqueuse, ◆ : extrait dans la phase organique

Conditions expérimentales : $[\text{DMDOHEMA}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

L'impact de la concentration en HNO_3 sur l'extraction L/L de cations métalliques peut être considéré en deux termes distincts qui sont 1) la compétition avec les ions H^+ et 2) l'influence des anions nitrates sur la spéciation du palladium en phase aqueuse.

L'extraction des métaux peut dépendre directement de la spéciation en phase aqueuse. Pour des faibles concentrations en métal, la spéciation est dictée par la concentration en acide nitrique. Le DMDOHEMA étant une molécule neutre, l'espèce métallique extraite en phase organique doit être neutre. Soit il s'agit d'une espèce telle que le complexe $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, soit il s'agit d'une espèce chargée extraite : espèce cationique avec le nombre de contre-ions nécessaires qui ne sont pas complexés au métal comme $\text{Pd}^{2+} + 2 \text{NO}_3^-$, ou espèce anionique extraite avec de l'acide comme $\text{Pd}(\text{NO}_3)_3^- + \text{H}^+$. Dans ce dernier cas, les contre-ions nitrates sont en seconde sphère du métal. Suivant le degré de complexation, la charge globale des espèces de palladium varie. Plus la charge est proche de 0 (charge nulle), plus le palladium est facile à extraire puisqu'il est déjà neutre.

La Figure 14 montre que la proportion de l'espèce neutre en phase aqueuse varie de la même façon que la proportion de palladium extrait en phase organique. Ceci conforte l'hypothèse de l'extraction du palladium par un mécanisme de solvatation.

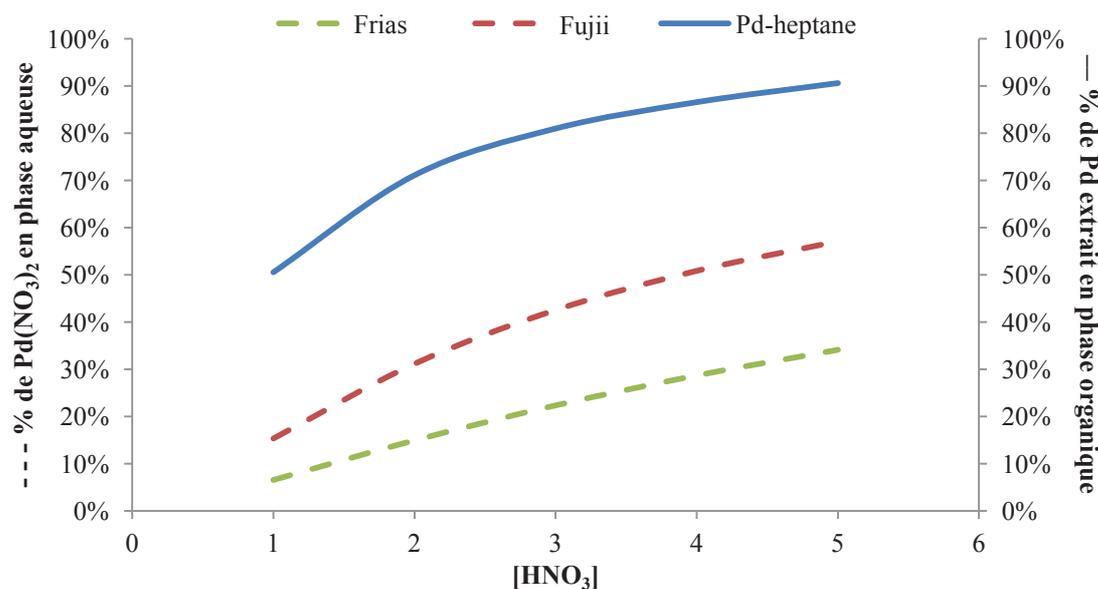


Figure 14 : Proportion de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ en fonction de HNO_3 calculée selon les données issues des références 50, 51, 53 et pourcentage de palladium extrait en phase organique en fonction de $[\text{HNO}_3]$ pour $[\text{DMDOHEMA}] = 0,3 \text{ M}$

1. Effet de $[H^+]$

L'effet spécifique des protons sur l'extraction du palladium a été étudié en travaillant avec des solutions aqueuses ayant une concentration totale en nitrates constante (3 M). Elles ont été obtenues par ajout de $LiNO_3$ à des solutions aqueuses de HNO_3 afin de pouvoir considérer la force ionique constante. Dans la Figure 15, le coefficient de distribution D décroît quand $[H^+]$ augmente. L'absence d'extraction de lithium a été vérifiée, même à haute concentration. Seule la compétition entre Pd^{2+} et H^+ induit cette diminution du coefficient de distribution de palladium. Le tracé en échelle logarithmique révèle la décroissance linéaire de $\log(D_{Pd})$ par rapport à $\log[H^+]$. Les malonamides sont connus pour extraire l'acide et pour une concentration de 0,1 M, environ 40% des molécules de DMDOHEMA présent en phase organique sont liés à de l'acide nitrique.^{18, 88} L'extraction d'acide par le DMDOHEMA sera développée dans le Chapitre III, § I.B.

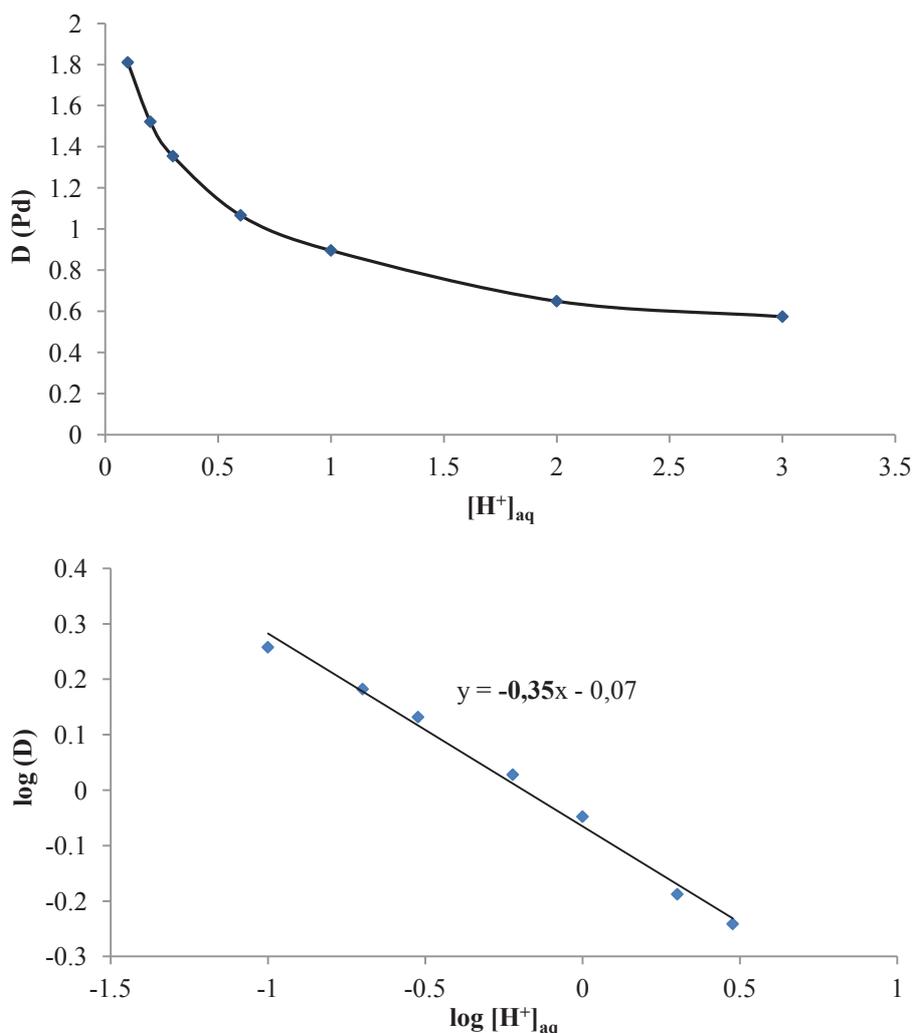


Figure 15 : Effet de $[H^+]$ sur l'extraction du palladium
 Conditions expérimentales : $[HNO_3] + [LiNO_3] = 3 \text{ M}$, $[DMDOHEMA]_{tot} = 0,1 \text{ M}$,
 $[Pd]_{tot} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

2. Effet de $[\text{NO}_3^-]$

La formation de complexes métal-nitrate(s) neutres facilite l'extraction des métaux en phase organique par un malonamide neutre. Des solutions de DMDOHEMA à 0,1 M dans l'heptane sont mises en contact avec des solutions aqueuses contenant 100 mg/L de palladium et différentes concentrations en nitrate (obtenues par addition de LiNO_3). L'acidité est maintenue constante et égale à 3 M. La Figure 16 montre que la présence d'ions NO_3^- favorise l'extraction du palladium comme attendu. La variation du $\log(D)$ en fonction du $\log[\text{NO}_3^-]$ décrit une droite de pente 2 dans le domaine étudié. Ce coefficient peut être assimilé au nombre de nitrates nécessaires en moyenne pour extraire un palladium(II).

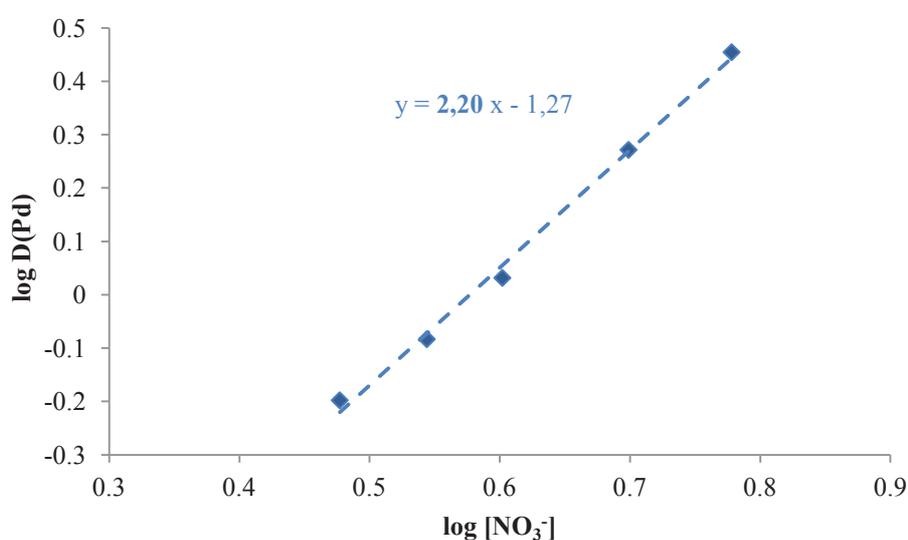


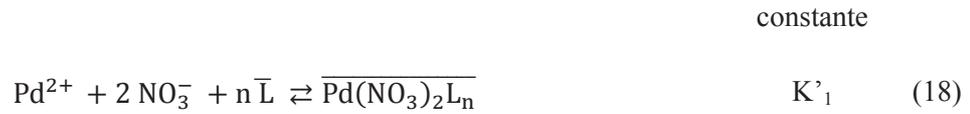
Figure 16 : Effet de $[\text{NO}_3^-]$ sur l'extraction de Pd(II)
Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$, $[\text{DMDOHEMA}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

D. Influence de la concentration en DMDOHEMA

1. Hypothèses

La stœchiométrie du DMDOHEMA impliqué dans l'extraction du palladium peut également être déterminée par la méthode des pentes. Cependant, il est important de prendre en compte la proportion de DMDOHEMA lié à l'acide ou au palladium, ce qui induit que la concentration totale en ligand est différente de la concentration de ligand libre disponible pour l'extraction du métal.

En prenant l'hypothèse initiale basée sur un mécanisme d'extraction par solvatation, les deux équations suivantes, induisant le ligand, sont en jeu :



Dans le cas de l'équation (18), on a pu voir dans le Chapitre II, § I.B, que :

$$\log D(\text{Pd}) = \log(K'_1) + x \log([\text{NO}_3^-]) + n \log(\overline{[\text{L}]_{\text{libre}}}) \quad (20)$$

Les hypothèses suivantes ont été effectuées :

Hypothèse 1 : la concentration des nitrates en phase aqueuse est largement supérieure à la concentration en palladium et elle peut être considérée comme constante au regard de l'équation (21), $\overline{[\text{Pd}]}$ étant la concentration de palladium en phase organique :

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{aq}} = [\text{NO}_3^-]_0 - 2 \overline{[\text{Pd}]} \approx [\text{NO}_3^-]_0 \quad (21)$$

Hypothèse 2 : la concentration en acide nitrique est largement supérieure à la concentration totale de ligand, et donc :

$$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = [\text{HNO}_3]_0 - \overline{[\text{HNO}_3]_{\text{org}}} \approx [\text{HNO}_3]_0 \quad (22)$$

La constante de la réaction (19) devient :

$$K'_{2-\text{ex}} = \frac{\overline{[\text{L}]_{\text{lié}}}}{([\text{HNO}_3]_0 - y \overline{[\text{L}]_{\text{lié}}})^y \times (\overline{[\text{L}]_{\text{libre}}})} \approx \frac{\overline{[\text{L}]_{\text{lié}}}}{([\text{HNO}_3]_0)^y \times (\overline{[\text{L}]_{\text{libre}}})} \quad (23)$$

$$\text{en posant } \alpha = \frac{\overline{[\text{L}]_{\text{lié}}}}{\overline{[\text{L}]_0}}, \text{ on a : } K'_{2-\text{ex}} = \frac{\alpha}{([\text{HNO}_3]_0)^y \times (1 - \alpha)} \quad (24)$$

La valeur α représente la proportion de ligand lié à l'acide nitrique. Ceci indique que cette proportion de ligand lié est constante et indépendante de la concentration initiale en ligand mais dépend uniquement de la valeur $[\text{HNO}_3]_0$. Depuis, cette approximation a été

confortée par une publication de Dejugnat *et al.*⁸⁹ Néanmoins, les travaux de Meridiano démontrent que le rapport $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{L}]_0$ (directement relié à α) n'est pas tout à fait constant.⁹⁰ Cependant, cette hypothèse est obligatoire car même un dosage de l'acide extrait en phase organique ne permet pas d'accéder à la concentration en DMDOHEMA libre.

Hypothèse 3 : la concentration totale en ligand est largement supérieure à la concentration en palladium, de sorte que :

$$\overline{[\text{L}]}_{\text{libre}} = \alpha \overline{[\text{L}]}_0 - n [\text{Pd}^{2+}]_{\text{aq}} \approx \alpha \overline{[\text{L}]}_0 \quad (25)$$

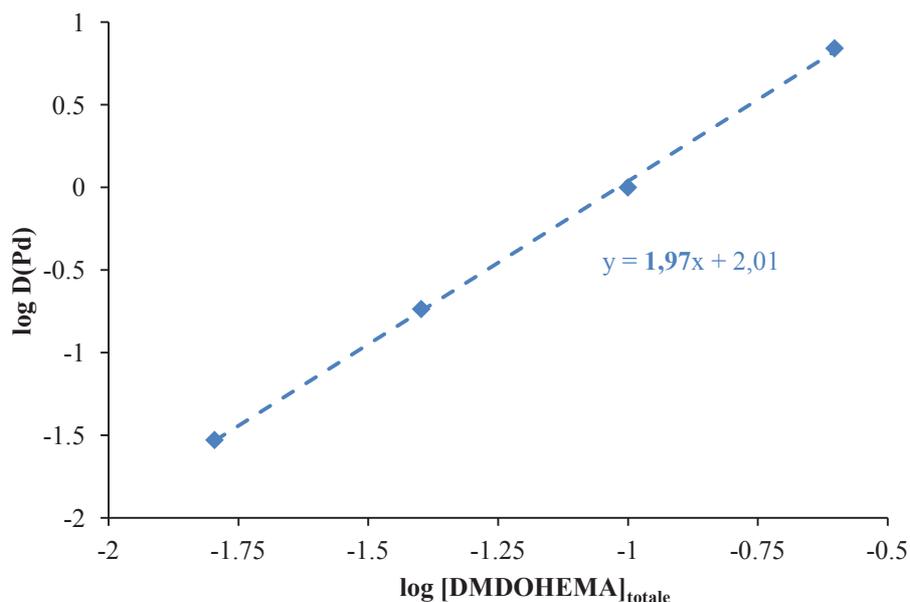
Ainsi l'équation (20) se simplifie en :

$$\log D(\text{Pd}) = \text{constante} + n \log (\overline{[\text{L}]}_0) \quad (26)$$

2. Influence de [DMDOHEMA] totale

Les expériences visant à déterminer la stœchiométrie en DMDOHEMA lors de l'extraction du palladium ont par conséquent été définies en accord avec les hypothèses formulées précédemment. Le tracé en échelle $\log(D_{\text{Pd}})$ - $\log([\text{DMDOHEMA}])$ décrit une droite de pente proche de 2 (Figure 17). La concentration reportée en abscisse est la concentration totale de DMDOHEMA. La quantité de palladium extrait augmente lorsque [DMDOHEMA] augmente (le *n*-heptane seul n'extrait pas le palladium). Ce résultat laisse supposer que des espèces de stœchiométrie 1 : 2 / métal : extractant sont impliquées dans le mécanisme d'extraction.

Pour les faibles concentrations en DMDOHEMA, les données ne correspondent pas à une régression linéaire. La concentration en palladium dans la phase aqueuse est faible ($9,4 \times 10^{-4}$ M) et peut être considérée comme largement inférieure à la concentration en DMDOHEMA tant que $[\text{DMDOHEMA}] > 10^{-2}$ M. En dessous de cette concentration, l'hypothèse 3 n'est plus valide. Par ailleurs, lors de cette expérience, la limite de détection assez élevée n'a pas permis de mesurer des $D < 0,014$ ($\log D < 1,85$).



**Figure 17 : Effet de [DMDOHEMA] sur l'extraction de Pd(II) dans le *n*-heptane.
Conditions expérimentales : [HNO₃] = 3 M, [Pd]_{tot} = 9,4.10⁻⁴ M**

3. Mécanisme global d'extraction

La combinaison des deux derniers résultats indique qu'en moyenne, deux DMDOHEMA et deux nitrates sont nécessaires pour extraire un palladium. Ceci peut être résumé par l'équilibre suivant :



Une seconde méthode, dite de saturation, existe pour déterminer la stœchiométrie des complexes formés en milieu organique. La stœchiométrie du complexe extrait est déterminée en augmentant la concentration de métal jusqu'à saturation (c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de ligand libre). La stœchiométrie du complexe extrait correspond au rapport des concentrations [Extractant] / [Métal] en phase organique qui est constant à saturation (palier de l'isotherme à la saturation de l'extractant par le soluté). Cette méthode permet également de connaître la capacité de charge du DMDOHEMA en palladium. Des expériences de saturation ont été menées dans des conditions où le palladium est très bien extrait ([DMDOHEMA] = 0,6 M, [HNO₃] = 3 M). Cette expérience menée dans le *n*-heptane a conduit à la formation de troisièmes phases. Les conditions d'obtention et les analyses effectuées sur ces phases sont décrites dans la partie qui suit.

II. Formation de troisièmes phases

A. Introduction

Dans le cadre de l'extraction liquide/liquide de sels métalliques, le dédoublement de la phase organique est un phénomène couramment observé.⁹¹ Cette transition d'un système biphasique vers un système triphasique est appelée « apparition de troisième phase ». De nombreux auteurs expliquant ce phénomène constatent la démixtion de la phase organique en une phase « lourde » (appelée aussi troisième phase) contenant la molécule extractante, l'eau, les métaux ainsi que très peu de diluant, et d'une phase légère ne contenant presque que le diluant.^{92, 93}

Ce phénomène de troisième phase pose des problèmes de séparation puisque cela empêche l'utilisation de procédés en continu. Dans le domaine du nucléaire, ce phénomène pose en plus des problèmes de sûreté lors des procédés de recyclage. En effet, la concentration de matériaux fissiles dans ces phases riches en solutés peut conduire à des accidents de criticité.⁹⁴ Dans le milieu nitrique, utilisé dans les procédés de retraitement du combustible, le phénomène de troisième phase a été constaté lors de l'usage de nombreux extractants capables de former des micelles inverses. Rao et Kolarik ont étudié ce phénomène dans le cas de molécules organophosphorées.⁹² Le TBP, molécule organophosphorée extractante du procédé PUREX, a été étudié par de nombreux auteurs.^{95, 96, 97, 98, 99, 100, 101} Pour les mêmes raisons, de nombreuses études ont été réalisées sur ce phénomène avec des molécules amides utilisées dans le retraitement.^{93, 102, 103}

Dans l'ensemble de ces études, il est admis que la microstructure des phases organiques peut être décrite comme une dispersion d'agrégats sphériques une fois la concentration d'agrégation critique atteinte. Ces agrégats ou oligomères d'extractants, forment des hétérogénéités de densité électronique dans la phase organique et sont donc observables par diffusion des rayons X aux petits angles. Le modèle « des sphères dures collantes » de Baxter permet de modéliser les interactions entre ces agrégats sphériques qui sont dispersés dans la phase organique.¹⁰⁴

Ce modèle est basé sur l'utilisation d'un potentiel d'interactions attractives qui résume les trois interactions de type Van der Waals connues impliquées dans l'équilibre d'émulsification du système. Les deux premières de ces interactions inter-agrégats sont répulsives :

- l'interaction de volume exclu entre cœurs durs impénétrables,
- l'interaction de stabilisation stérique entre le diluant et les chaînes aliphatiques du diamide,
- ces deux interactions répulsives sont opposées à une interaction attractive, due aux attractions dipolaires entre chacun des cœurs polaires des agrégats. Cette interaction dépend de la polarisabilité des cœurs polaires : une forte extraction de solutés favorise les attractions et donc le phénomène de troisième phase. L'ordre de grandeur de cette attraction est, en présence d'acide nitrique et à température ambiante, d'environ 2-3 kT par micelle et est indépendante de la concentration en diamide.¹⁰⁵

Selon Antonio, l'apparition de troisième phase s'effectue pour une dimension de micelle inverse constante.¹⁰⁶ L'influence de la nature du soluté extrait (métal, acide, ions) sur l'apparition de troisième phase serait donc due à la capacité du soluté à induire l'auto-assemblage des molécules. Globalement les facteurs influençant l'apparition des troisièmes phases sont :

- le diluant : il joue un rôle primordial dans l'apparition de ce phénomène.¹⁰⁷ L'atténuation de collage entre agrégats est due à l'augmentation des répulsions stériques stabilisantes entre les chaînes hydrophobes du diamide. La présence d'un diluant « pénétrant » (toluène, hexane, octanol) permet de retarder ou d'éviter la formation de troisième phase.¹⁰⁸ Le terme pénétrant, introduit par Chen, traduit l'affinité du diluant pour les chaînes hydrophobes de la molécule extractante.¹⁰⁹ De la même façon qu'un bon diluant pour les polymères, un diluant pénétrant va s'insérer entre les chaînes hydrophobes et permettre leur dépliement. A l'inverse, un diluant non-pénétrant va rester en surface de la micelle et va favoriser le repli sur elles-mêmes des chaînes hydrophobes de l'extractant. Le dépliement des chaînes hydrophobes permet d'augmenter la distance inter-agrégats et donc de diminuer la force d'attraction. L'utilisation d'un mélange de diluants constitue une alternative au problème de démixtion. La ramification retarde aussi l'apparition de troisième phase.^{91, 110}

- la structure de la molécule extractante : quel que soit le diluant utilisé, plus les chaînes hydrophobes seront longues, plus la distance inter-agrégats sera grande et la force d'attraction faible. Les chaînes hydrophobes des extractants plus longues retarderont ainsi l'apparition de troisième phase.^{111, 112} La Figure 18 résume l'influence de la longueur des chaînes hydrophobes de l'extractant et du diluant.

- la température : une augmentation de la température diminue l'agrégation des molécules en micelles inverses. Une augmentation de la température retarde l'apparition de troisième phase.⁹²

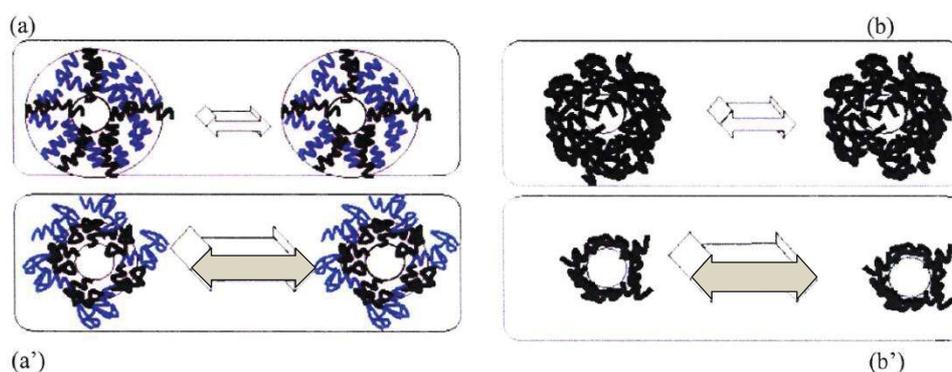


Figure 18 : Schématisation des effets de chaîne à l'échelle supramoléculaire¹⁰²
Le cœur polaire est représenté par le disque central. La couronne représente la zone d'écrantage du cœur polaire par les chaînes hydrophobes. La chaîne de l'extractant R est dessinée en noir et la chaîne R' du diluant en bleu. Les flèches symbolisent les interactions²¹
(a) et (a') : R est constant, R' variable (R' court pour (a), long pour (a'))
(b) et (b') : R' est constant, R variable (R long pour (b), court pour (b'))

B. Obtention des précipités

1. Saturation de phases organiques en palladium

Les expériences de saturation ont été menées dans des conditions où le palladium est très bien extrait (Figure 19). Dans ces conditions, quasiment tout le palladium (plus de 95%) est extrait pour des basses concentrations en palladium : c'est le cas entre 250 et 2000 ppm ($2,8 \cdot 10^{-3}$ à $1,9 \cdot 10^{-2}$ M). Au-delà, une concentration maximale de palladium en phase organique dans ces conditions est atteinte. La dés extraction totale du palladium de la phase organique est fiable puisque deux dés extractions successives ont été effectuées et la décoloration de la phase organique après dés extraction indique qu'elle ne contient plus de palladium (la phase organique passe de jaune à incolore). Cette différence de bilan se traduit physiquement par l'apparition d'une troisième phase à l'interface. Cette troisième phase est un solide et sa

séparation quantitative est compliquée mais il est supposé qu'elle contienne l'ensemble du reste du palladium.

Cette saturation est obtenue pour un rapport molaire de 30 : 1 / DMDOHEMA : Pd. Ce même ratio a été obtenu en réalisant cette même expérience de saturation avec une phase organique moins concentrée en DMDOHEMA (0,2 M, Figure 20). Ceci indique que ce n'est pas tant la concentration absolue de palladium dans la phase organique qui provoque la saturation que son rapport avec la concentration de DMDOHEMA.

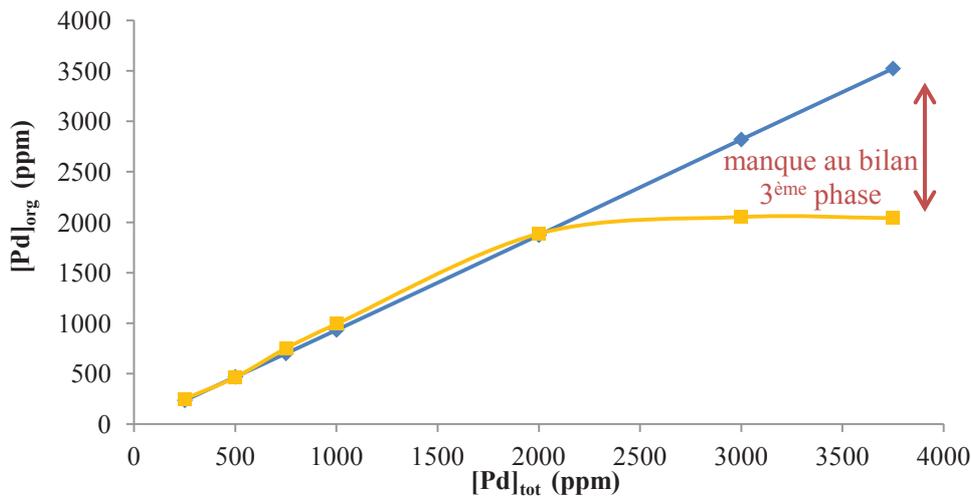


Figure 19 : Effet de [Pd] sur l'extraction

◆ : extrait de la phase aqueuse, ■ : dosé dans la phase organique
 Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,6 M, [HNO₃] = 3 M

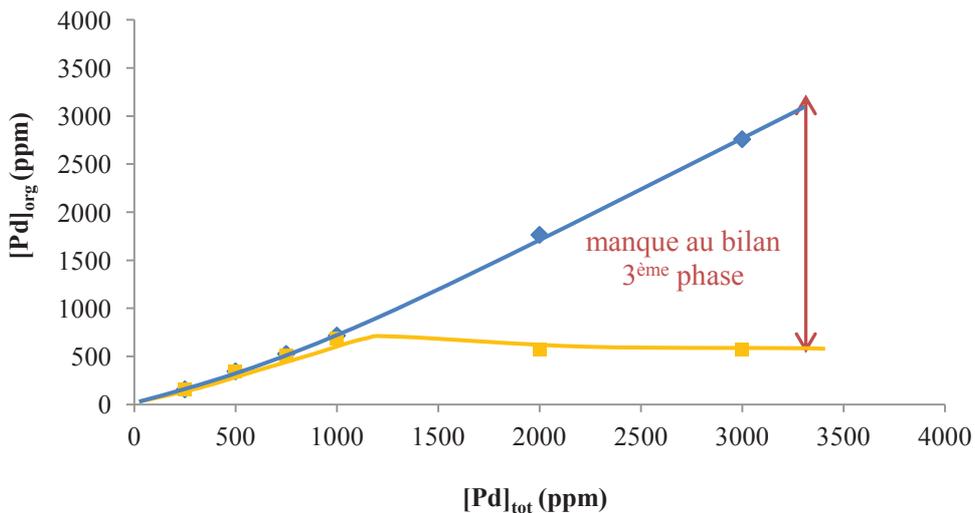


Figure 20 : Effet de [Pd] sur l'extraction

◆ : extrait de la phase aqueuse, ■ : dosé dans la phase organique
 Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,2 M, [HNO₃] = 3 M

2. Extraction en fonction de $[\text{NO}_3^-]$

L'étude sur l'effet de la concentration en nitrates (Chapitre II, § I.C.2) a été menée à différentes concentrations en H^+ . En faisant la même expérience que précédemment (variation de la concentration en nitrates à acidité constante) à une acidité moindre ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$), la formation d'une troisième phase solide à l'interface a également pu être observée (Figure 21). Le solide apparaît pour une concentration en nitrates de 4 M. Dans ce cas, la charge maximum de palladium que peut contenir la phase organique correspond à un ratio 40 : 1 / DMDOHEMA : Pd.

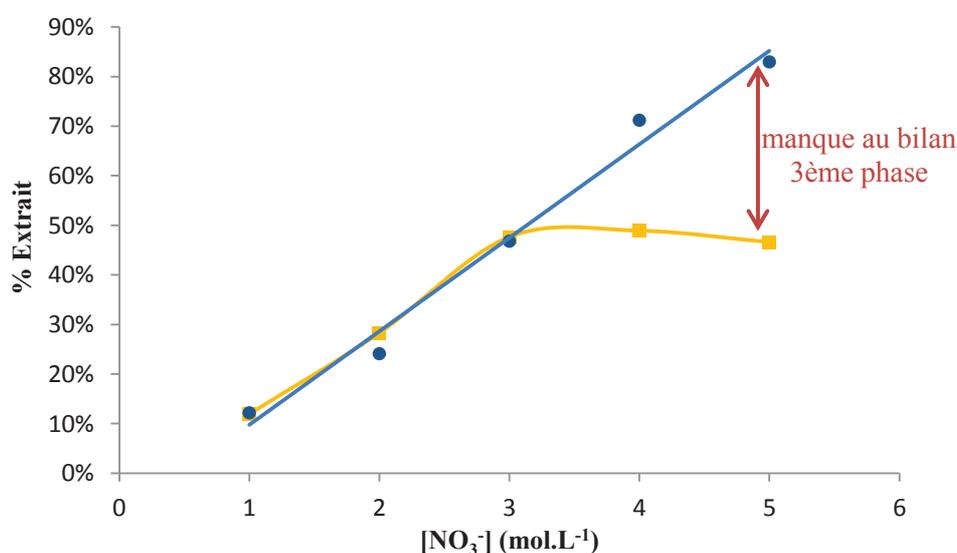


Figure 21 : Effet des nitrates sur l'extraction de Pd(II)

● : extrait de la phase aqueuse, ■ : dosé dans la phase organique

Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$, $[\text{DMDOHEMA}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Chacun des précipités a été isolé après extraction par filtration puis purifié par plusieurs lavages successifs à l'heptane. Les solides se sont avérés être identiques. Pour plus de clarté, un seul spectre obtenu pour chaque analyse est présenté.

C. Analyses des solides

1. Analyses InfraRouge

En InfraRouge, un enrichissement d'une liaison en électron provoque un déplacement de son pic vers les hautes fréquences. Différents échantillons ont été analysés (Figure 22) : du DMDOHEMA pur, le précipité et une phase organique issue de l'extraction

L/L qui a été séchée (évaporation de l'heptane). Les pics ont été attribués en se basant sur l'attribution d'études sur le DMDOHEMA (en cm^{-1}):^{113, 114}

- **2850-3000** : superposition des bandes de vibration de valence de groupements CH_3 - et $-\text{CH}_2$ - du diamide.
- **1600-1650** : plusieurs bandes se superposent : la vibration de déformation $\delta(\text{O-H})$ de l'eau 1635 cm^{-1} , vibration de valence $\nu(\text{NO}_2)$ de HNO_3 engagé dans un complexe (1680 cm^{-1} lorsqu'il est libre). Les bandes citées ci-dessus ne sont pas particulièrement visibles bien qu'étant sans doute présentes. En effet, la vibration du groupe carbonyle $\nu(\text{C=O})$ de l'amide est surtout visible. Lorsque le carbonyle est libre (cas du DMDOHEMA pur), le pic est à environ 1650 cm^{-1} . Dans le cas du précipité, le pic est déplacé vers les basses fréquences à 1605 cm^{-1} , indiquant la présence d'une forme complexée du DMDOHEMA et l'absence de DMDOHEMA libre (absence de pic à 1650 cm^{-1}). Dans le cas de la phase d'extraction, on constate qu'il est principalement libre mais l'épaule à 1605 cm^{-1} indique qu'une partie de ligand est liée. L'absence de pic à 1510 cm^{-1} indique la non-protonation du carbonyle.
- **1460-1490** : les pics dans cette zone sont attribués aux liaisons alkyl (C-H) et aux liaisons (C-N) à l'exception du pic à 1495 cm^{-1} présent dans le précipité correspondant à l'élongation symétrique de NO_2 . Dans le nitrate de palladium, la bande correspondante se situe à 1480 cm^{-1} .
- **1260-1290** : vibration de valence antisymétrique $\nu(\text{NO}_2)$ de HNO_3 . Deux pics sont distincts dans le précipité, le plus fort à 1260 cm^{-1} correspond au nitrate complexé.
- **1108** : pic de vibration C-O de la chaîne centrale (liaison éther).
- **940-980** : vibration $\nu(\text{NO})$ quand HNO_3 est lié par liaison hydrogène.

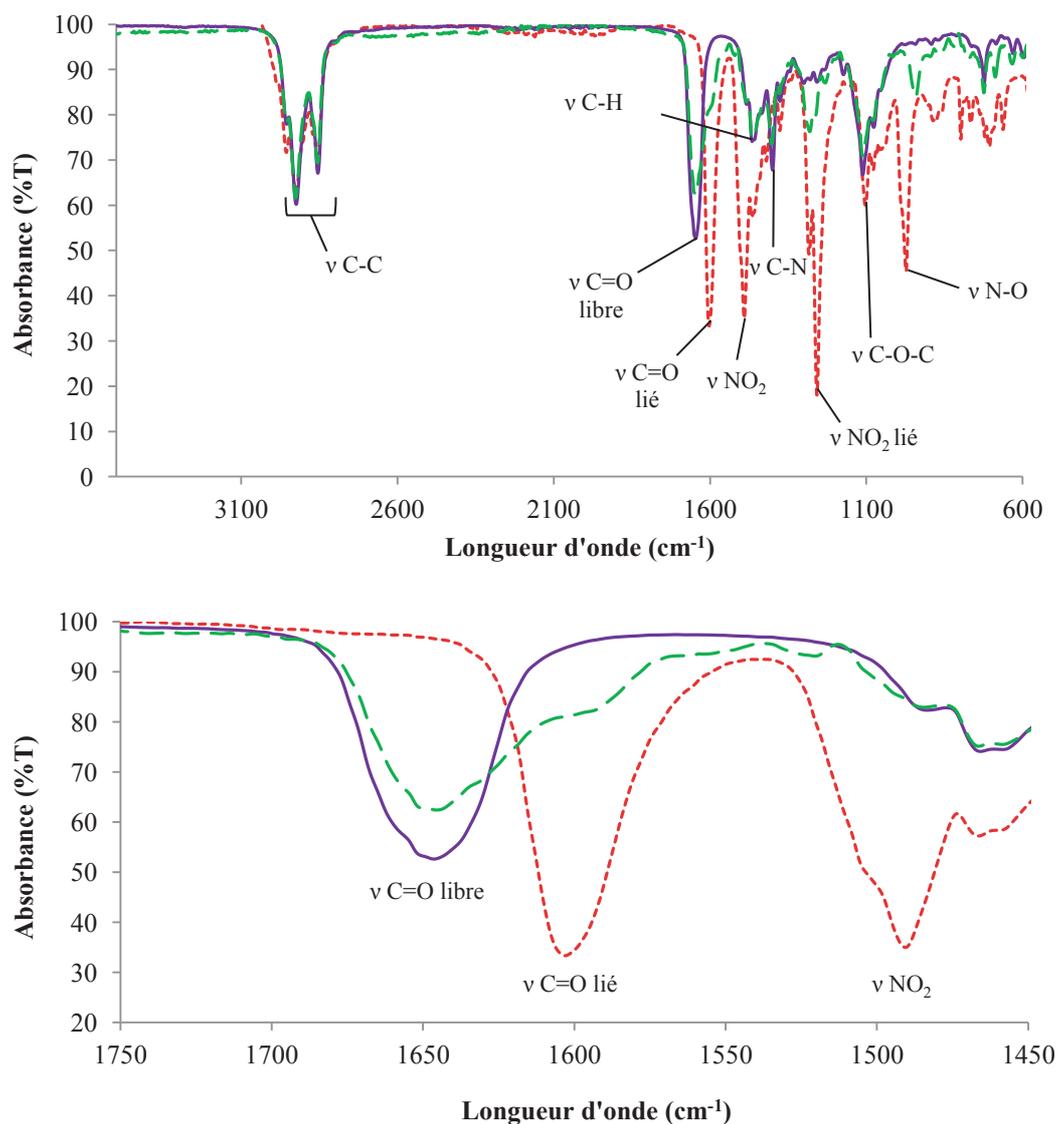


Figure 22 : Spectres InfraRouge : (1) --- précipité, (2) — phase organique d'extraction : [DMDOHEMA] = 0,1 M, [HNO₃] = 3 M, [Pd]_{org} = 2,3.10⁻³ M (3) — DMDOHEMA seul

Cette étude par spectrophotométrie InfraRouge donne les indications suivantes sur le précipité :

- le DMDOHEMA est présent dans le solide, principalement sous forme liée,
- des nitrates sont présents dans ce milieu et sont complexés. Par ailleurs, ils forment des liaisons hydrogène avec le malonamide. Le déplacement de leurs signaux, à 1490 et 1260 cm⁻¹, permet de dire qu'ils sont liés de façon monodentate.¹⁰

2. Analyses RMN

Les spectres RMN- ^1H des malonamides sont complexes du fait de la présence de rotamères. Ces rotamères induisent la présence de signaux distincts correspondant aux quatre isomères possibles : EE, ZZ, ZE et EZ (Figure 23). Les isomères EZ et ZE sont des énantiomères et sont donc équivalents en RMN et réagissent comme une seule et même espèce. L'environnement électronique des méthyles est surtout influencé par leur position *trans* ou *cis* par rapport aux carbonyles.8

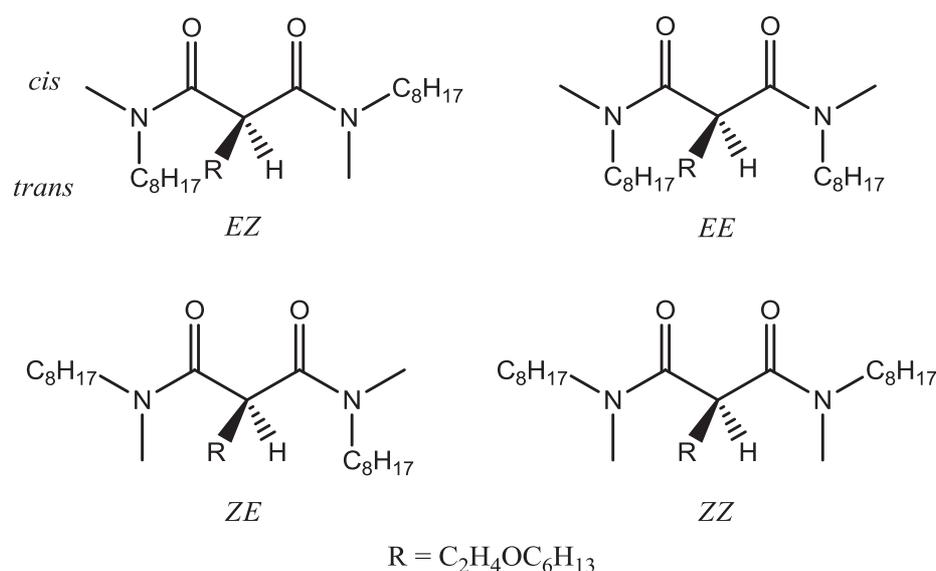


Figure 23 : Structures des quatre isomères EZ, EE, ZE et ZZ du DMDOHEMA

Le précipité n'est pas soluble dans l'heptane mais s'avère être soluble dans des diluants chlorés ou aromatiques. Ainsi, le solide a été étudié par RMN ^1H en le dissolvant dans du toluène-*d*₈ et a été comparé au DMDOHEMA libre (Figure 24 et Figure 25). Les signaux méthyles sont fortement influencés par une éventuelle complexation du fait de leur position proche des carbonyles auxquels le métal se lie. Les signaux méthyles sont bien différents entre ceux du DMDOHEMA libre (deux pics larges à 2,73 et 2,77 ppm) et ceux du précipité qui forment quatre fins singulets distincts à 3,02 ; 3,10 ; 3,11 et 3,13 ppm. L'absence de signal du DMDOHEMA libre met en évidence que tout le DMDOHEMA complexe le métal.

La variation du déplacement chimique est due à la complexation au centre métallique : les électrons des carbonyles sont impliqués dans la liaison amide-métal, ce qui induit une lacune électronique (donc un signal déblindé). Cette délocalisation d'électrons renforce le caractère double-liaison C=N de l'amide, ce qui réduit davantage la libre rotation

autour de l'axe de cette liaison. Les quatre singulets présents correspondent aux différents isomères existants :

- un singulet du méthyle *trans* de l'isomère ZZ,
- un singulet du méthyle *cis* de l'isomère EE,
- un singulet du méthyle *trans* de l'isomère ZE/EZ,
- un singulet du méthyle *cis* de l'isomère ZE/EZ.

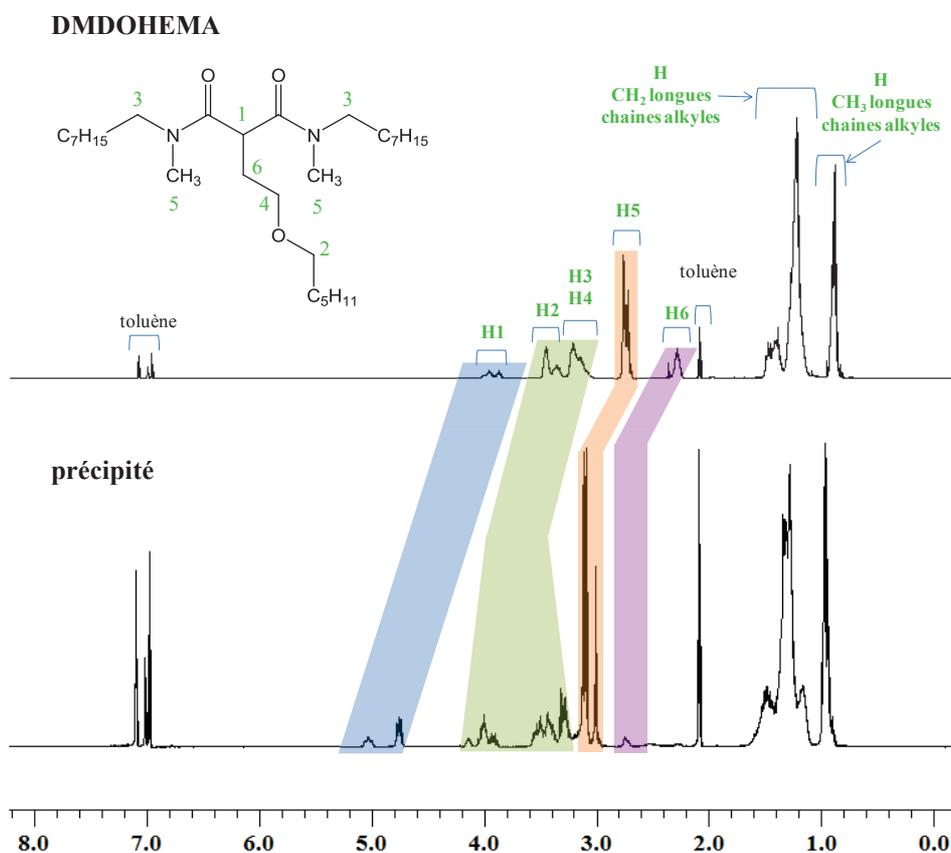


Figure 24 : RMN- 1H du DMDOHEMA et du précipité (0-8 ppm) dans *d8*-toluène

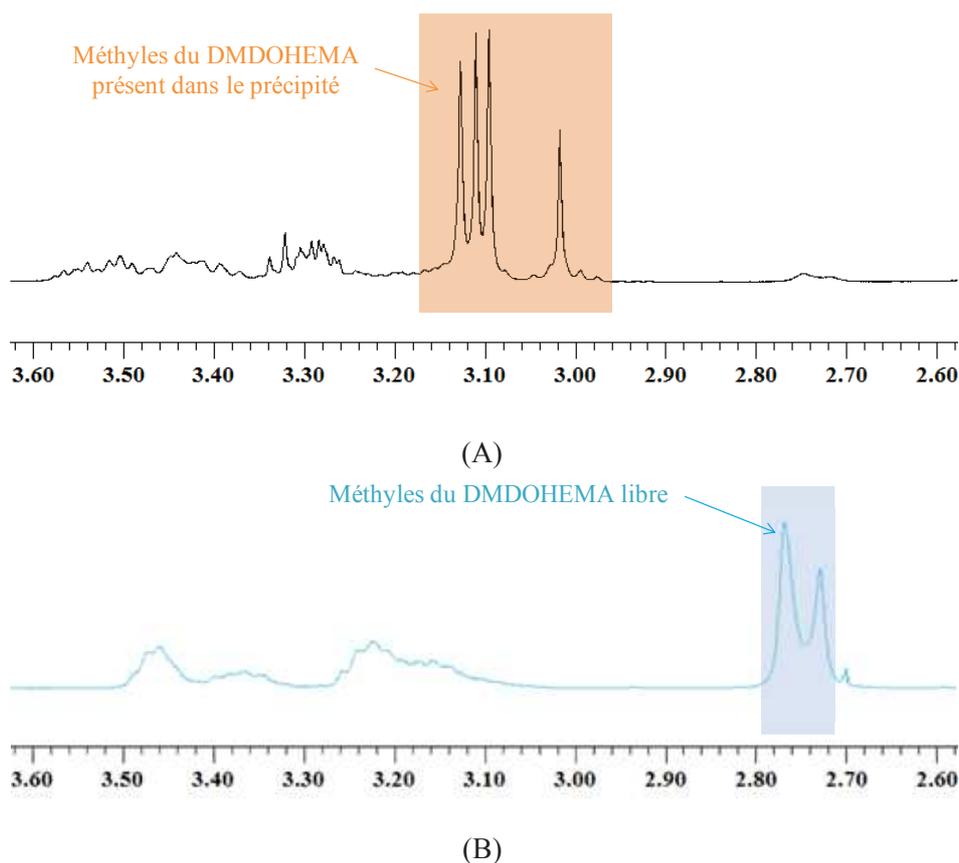


Figure 25 : (A) : RMN-¹H du précipité (2,6-3,6 ppm) dans *d8*-toluène
 (B) : RMN-¹H du DMDOHEMA (2,6-3,6 ppm) dans *d8*-toluène

3. Analyses XPS

Comme la réduction du palladium(II) en palladium(0) peut survenir en milieu aqueux, le solide a été analysé par Spectrométrie Photoélectronique à rayons X (XPS). Cette méthode d'analyse permet de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement chimique des métaux de transition après analyse de l'absorption des photons des rayons X de différentes énergies. Elle permet également une analyse élémentaire semi-quantitative. Le principe plus détaillé de l'analyse XPS se trouve dans la partie expérimentale.

Les zones d'intérêt dans notre cas correspondent aux régions du palladium 3d et de l'azote 1s représentées Figure 26. L'analyse des pics et les résultats du fit sont donnés dans le Tableau 6.

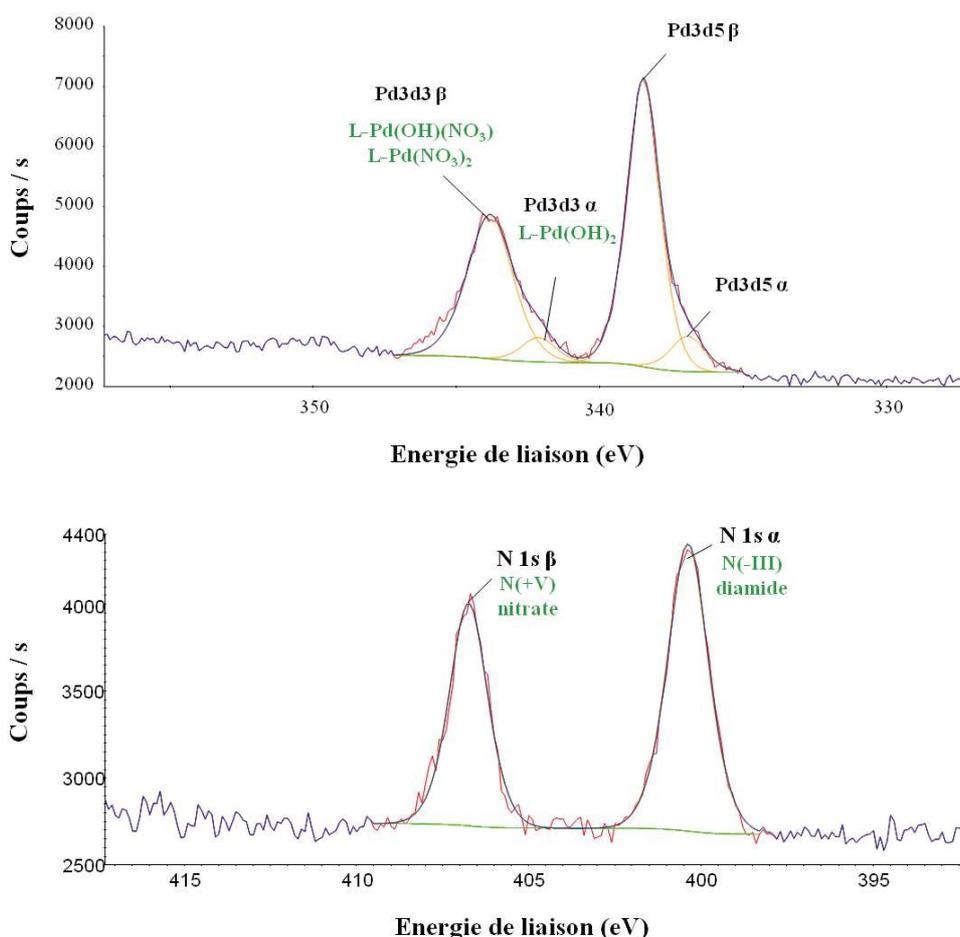


Figure 26 : XPS de la troisième phase solide : Régions Pd 3d et N 1s

Tableau 6 : Quantification relative des espèces présentes dans le précipité

<i>Nom</i>	<i>Pic BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Aire (P) CPS.eV</i>	<i>At. %</i>	<i>Equivalent</i>
Pd 3d5 α	337,01	1,47	577,24	0,19	0,1
Pd 3d5 β	338,37	1,45	5674,41	1,83	1
N 1s α	400,35	1,54	2030,26	3,48	1,9
N 1s β	406,66	1,51	1349,18	2,31	1,3
O 1s	532,55	2,04	18142,65	19,43	10,6

La comparaison des tables de référence avec les énergies de liaisons déterminées permet de déterminer le degré d'oxydation des éléments.¹¹⁵ Pour le palladium, la comparaison avec les tables permet d'affirmer qu'il n'y a pas de palladium au degré d'oxydation (0) présent dans le solide. En revanche, deux pics correspondant aux électrons 3d du palladium sont visibles par espèce, dus aux états de spin. L'analyse fine de chaque pic permet de révéler

qu'ils ne sont pas symétriques. En effet, un épaulement est présent et correspond au palladium hydrolysé en comparaison avec les tables (des complexes $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ou $\text{Pd}=\text{O}$ dans lesquels les nitrates ont été remplacés par des hydroxydes HO^- puis déshydratés). Cette espèce de palladium compte pour 10% de l'intensité. Comme la XPS est une analyse de surface, la quantité de palladium hydrolysé ne peut être étendue à l'ensemble du solide car l'hydrolyse se réalise facilement au contact de l'air, donc cette hydrolyse a été considérée à l'état de trace au sein du solide. Pour l'azote, deux degrés d'oxydation sont présents : à 406 eV l'énergie de liaison correspond à un azote au degré d'oxydation (+V) correspondant donc plutôt à un nitrate et l'autre signal à 400 eV correspond à un azote au degré d'oxydation (-III) comme attendu dans les groupements amides du DMDOHEMA.

La présence de palladium(II) en phase organique nécessite d'équilibrer les charges présentes dans ce milieu par la présence de contre-ions. Ces contre-ions sont des ligands X^- et forment, avec le palladium, des espèces PdX_2 avec dans ce cas $\text{X}^- = \text{OH}^-$ ou NO_3^- . Le ratio entre les atomes de palladium et d'azote attribués aux nitrates est de 1,3. Ceci indique une lacune en contre-ion NO_3^- pour équilibrer les charges de Pd^{2+} . Ce déficit est sans doute comblé par les anions hydroxydes présents formant ainsi des complexes mixtes. L'espèce $\text{Pd}(\text{OH})_2$ (et/ou PdO) est également présente à hauteur de 10% des autres complexes impliquant du palladium. La déficience en nitrates peut donc être analysée comme un artefact dû à l'hydrolyse de surface où les hydroxydes vont prendre leur place.

Le ratio entre les atomes de palladium et d'azote attribués au DMDOHEMA est de 1 : 1,9, donc proche de 1 : 2, correspondant à un ratio moléculaire de 1 : 1 / Pd : DMDOHEMA. Ces résultats permettent de proposer que, dans le solide, l'espèce majoritaire est $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})(\text{NO}_3)_2$.

D. Synthèse de complexes Métal-DMDOHEMA_x par démixtion

Afin de synthétiser le complexe pur, l'insolubilité du complexe $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})(\text{NO}_3)_2$ dans le *n*-heptane a été mise à profit. Du nitrate de palladium solide est ajouté à un mélange liquide DMDOHEMA-toluène dans les proportions Pd : DMDOHEMA / 1 : 1. Une filtration est effectuée pour éliminer le palladium hydrolysé insoluble. L'ajout progressif de *n*-heptane à cette solution limpide conduit à l'apparition d'un trouble de la phase organique. Enfin, après avoir continué à ajouter du *n*-heptane, la démixtion de la phase organique apparaît avec une deuxième phase liquide marron (donc riche en

palladium). Après récupération de cette phase lourde chargée en palladium (par séparation de phase et rinçage à l'heptane), séchage puis dissolution dans du toluène-*d*8, l'analyse de celle-ci par RMN ^1H a permis de mettre en évidence que cette phase correspond à une structure complexée très similaire à celle présente dans le solide (Figure 27). Après analyse ICP et dosage RMN de ces signaux, on a pu déterminer que la stœchiométrie de cette structure est $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2$.

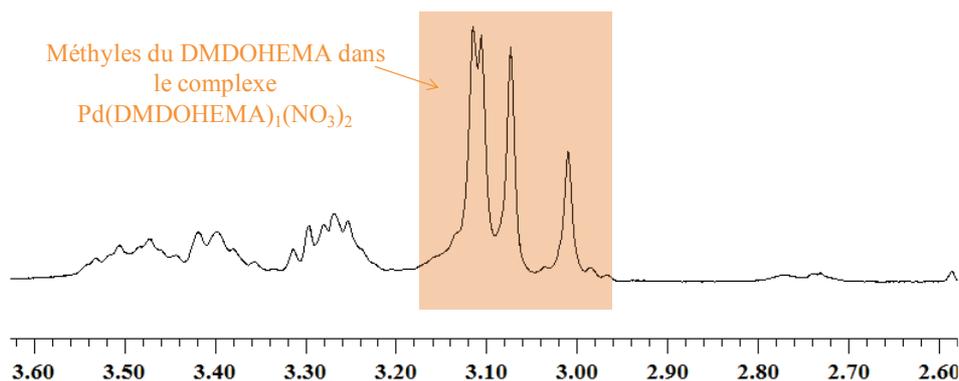


Figure 27 : RMN ^1H de $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M dans toluène-*d*8, (2,6-3,6 ppm) 298 K

E. Conclusion

L'ensemble de ces analyses permet de proposer que la composition de ces précipités est principalement $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2$. Cette composition est compatible avec la coordination du palladium(II) en supposant une coordination bidentate du DMDOHEMA, via les deux atomes d'oxygène des deux carbonyles. Les études sur les troisièmes phases montrent que celles-ci se présentent le plus souvent sous forme de gel. Cependant, dans certains cas elles peuvent se trouver sous forme de solide (ou poudre), notamment dans le cas de composés malonamide-uranium.^{21, 116} Cette différence d'état de la phase lourde est sans doute due à l'hydratation du cation plus ou moins importante en phase organique en fonction du métal extrait. Dans le cas de l'uranium et du palladium, qui sont des cations moins hydratés que les lanthanides, l'eau présente dans la phase lourde est en quantité insuffisante pour permettre la formation d'un gel. Cette phase finit donc par précipiter. L'explication microscopique à la formation de cette troisième phase est sans doute la même que celle présentée dans la littérature : au-delà d'une certaine concentration en solutés dans les micelles inverses, l'attraction entre cœurs polaires est trop importante et la phase organique démixte. D'un point de vue macroscopique, ce relargage du complexe malonamide-soluté peut être

interprété comme une insolubilité de ces complexes dans le *n*-heptane. Ce complexe est soluble dans le DMDOHEMA et c'est pourquoi il est partiellement soluble dans le mélange heptane-DMDOHEMA. La pauvre solubilité de ce complexe dans le *n*-heptane conduit à la formation de ces phases solides. Cela se vérifie puisque le solide est insoluble dans le *n*-heptane même par dilution (le *n*-heptane est même utilisé pour laver le solide).

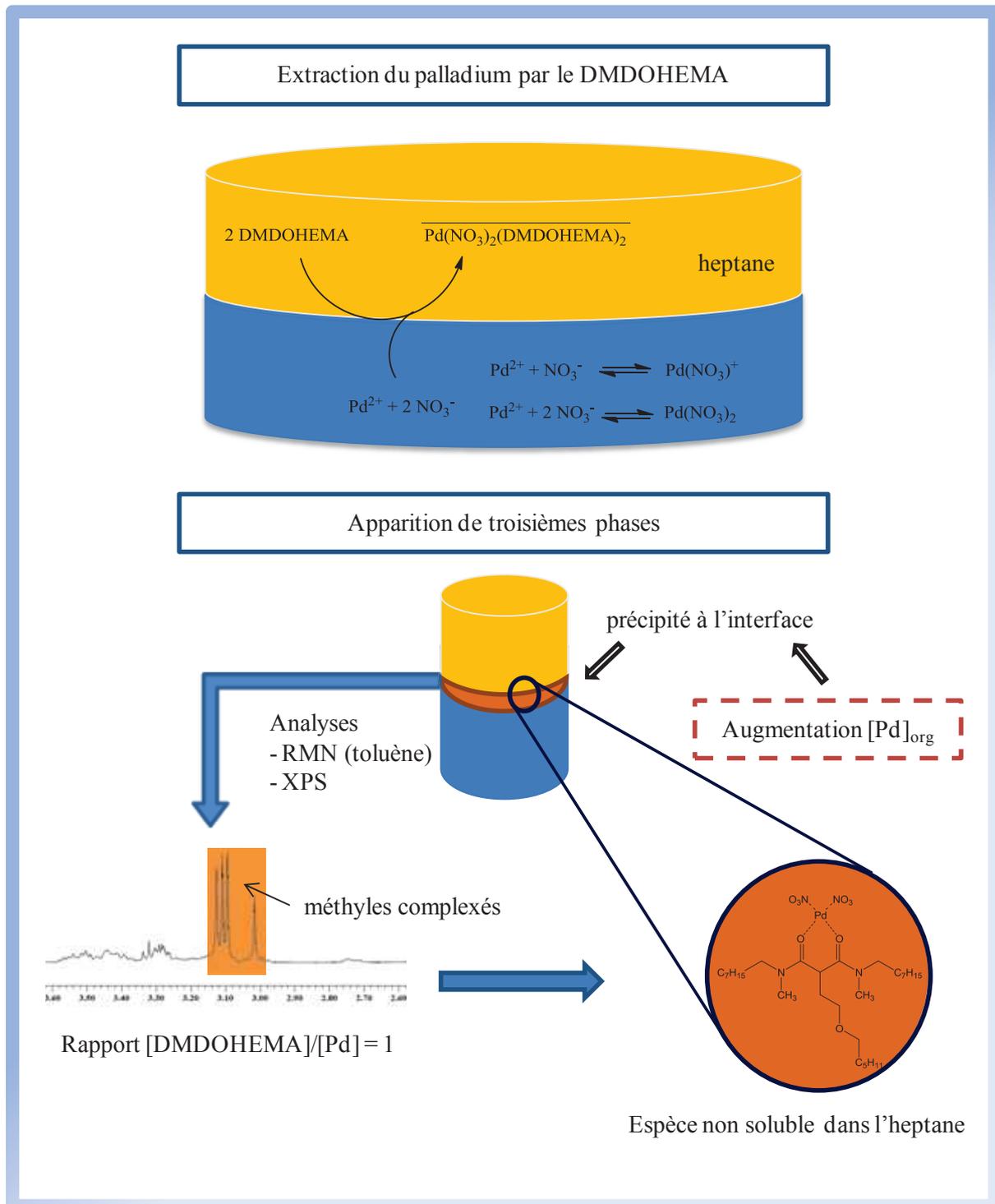
III. Conclusion

La spéciation du palladium en phase aqueuse dans un milieu nitrate est complexe. La présence de HNO_3 favorise la présence d'espèces non chargées en milieu aqueux qui sont plus facilement extraites en phase organique. Cependant la présence de H^+ défavorise l'extraction du palladium à cause de la compétition qui existe entre ces deux cations pour la complexation avec le malonamide.

Il a été déterminé par la méthode des pentes que 2 nitrates et 2 DMDOHEMA sont nécessaires pour l'extraction d'un palladium. En revanche, cette méthode tient compte uniquement du DMDOHEMA total. La quantification d'acide extrait lié au DMDOHEMA permettrait d'évaluer la quantité de DMDOHEMA libre afin d'établir un mécanisme d'extraction plus précis. Ce point sera étudié dans le prochain chapitre.

Dans certaines circonstances, un solide à l'interface est apparu. Ce solide, appelé troisième phase, est riche en palladium et en DMDOHEMA. Il a pour formule globale $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2$ avec en plus un peu de produit d'hydrolyse ($\text{Pd}(\text{OH})_2$ et PdO). Le complexe précipite à cause de sa faible solubilité dans le *n*-heptane. Les analyses RMN effectuées ont permis de mettre en avant sa solubilité dans le toluène, ce qui peut être mis à profit dans la suite de l'étude pour éviter la formation de troisièmes phases.

La spéciation en phase organique est complexe à étudier. La stœchiométrie déterminée par la méthode des pentes est différente de la stœchiométrie du solide. Dans le prochain chapitre, la phase organique sera étudiée pour savoir si la stœchiométrie des espèces en solution correspond à la stœchiométrie de la méthode des pentes ou si le palladium est coordonné à un malonamide comme dans le solide mais nécessite deux malonamides pour être extrait.



Chapitre III

**Etude du mécanisme
d'extraction :
aspects moléculaire
et supramoléculaire**

I. Introduction

Dans le Chapitre II, la méthode des pentes indique que deux malonamides sont nécessaires pour extraire un palladium dans le *n*-heptane. Il existe une différence entre cette stoechiométrie de 2 obtenue par les isothermes d'extraction et la stoechiométrie 1 : 1 dans le complexe Pd(DMDOHEMA)₁(NO₃)₂ isolé et caractérisé dans le chapitre précédent.

La question qui s'est ensuite posée a été de savoir quelles sont les espèces de palladium présentes dans les phases organiques de DMDOHEMA. Ces espèces correspondent-elles aux espèces attendues en chimie de coordination pour le palladium de type complexe PdLX₂ (L étant un ligand bidentate et X⁻ un contre-ion) impliquant un malonamide ou s'agit-il d'autres espèces plus complexes impliquant deux extractants comme on peut s'y attendre d'après le coefficient de la méthode des pentes de 2 ? Ce chapitre a donc pour but de détailler les études de spéciation du palladium en phase organique, en mettant en évidence les interactions existantes entre les différentes espèces présentes en solution.

Nous avons donc étudié la chimie de coordination du palladium dans des mélanges Pd-DMDOHEMA-toluène (le toluène a été privilégié à d'autres diluants afin d'éviter les troisièmes phases). L'organisation supramoléculaire a également été étudiée afin de connaître l'influence de l'agrégation du système sur l'extraction du palladium. Enfin, l'étude plus poussée du mécanisme d'extraction du palladium dans les milieux heptane et toluène a permis de prouver l'importance de l'acide extrait dans le milieu.

II. Complexation du palladium par le DMDOHEMA dans le toluène

A. Influence de [DMDOHEMA] totale dans le toluène

Il a été vu dans le Chapitre II, § II que le complexe $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2$ est insoluble dans le *n*-heptane et est totalement soluble dans le toluène. En outre, toutes les études RMN ont été effectuées dans le toluène-*d*8 car les signaux du toluène deutéré ne perturbent pas l'interprétation des spectres du DMDOHEMA et ce solvant permet l'étude de RMN en température, puisque sa température d'ébullition est élevée (111 °C). Il est donc intéressant de savoir si le comportement du palladium est le même dans le toluène que dans le *n*-heptane afin de savoir si la transposition de l'un à l'autre lors des études suivantes est valide.

De la même façon que dans le *n*-heptane (Chapitre II, § I.D.2), le nombre moyen de DMDOHEMA nécessaires à l'extraction d'un palladium en phase organique dans le mélange toluène-DMDOHEMA a été déterminé par la méthode des pentes (Figure 28). La pente est également proche de 2.

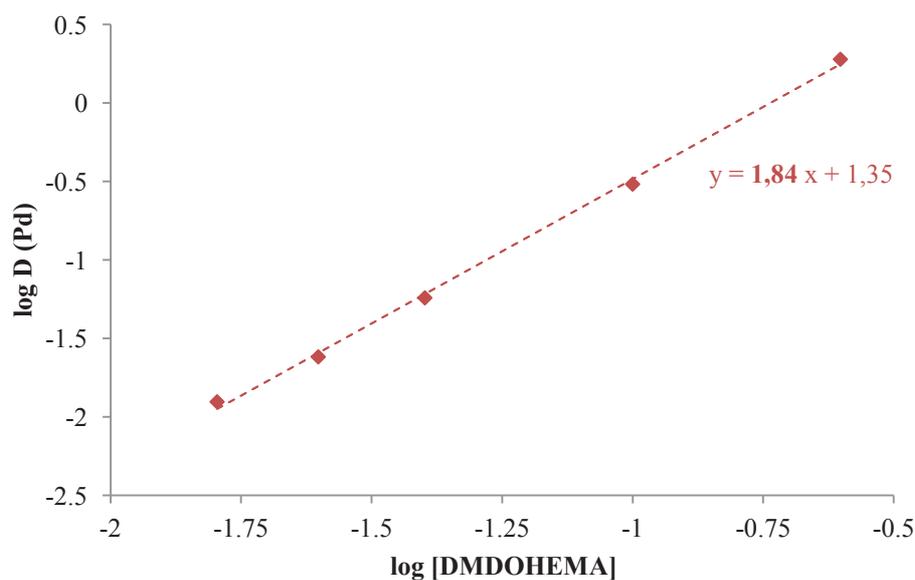


Figure 28 : Effet de [DMDOHEMA] sur l'extraction de Pd(II) dans le toluène
Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

B. Phases organiques synthétiques

L'étude de la chimie de coordination du palladium en phase organique permet de déterminer la stœchiométrie des complexes en solution. La structure classique du palladium attendue avec un ligand bidentate L est de type PdLX_2 (X^- étant un contre-ion). Cependant, la chimie de coordination peut également expliquer la pente de 2 obtenue précédemment. En effet, certaines études démontrent l'existence d'espèces cationiques $[\text{PdL}_2]^{2+}$ en phase organique avec les deux contre-ions en seconde sphère.¹¹⁷ L'étude moléculaire de la phase organique devrait permettre de démontrer l'existence ou non de telles espèces dans le cas de mélanges DMDOHEMA-Pd.

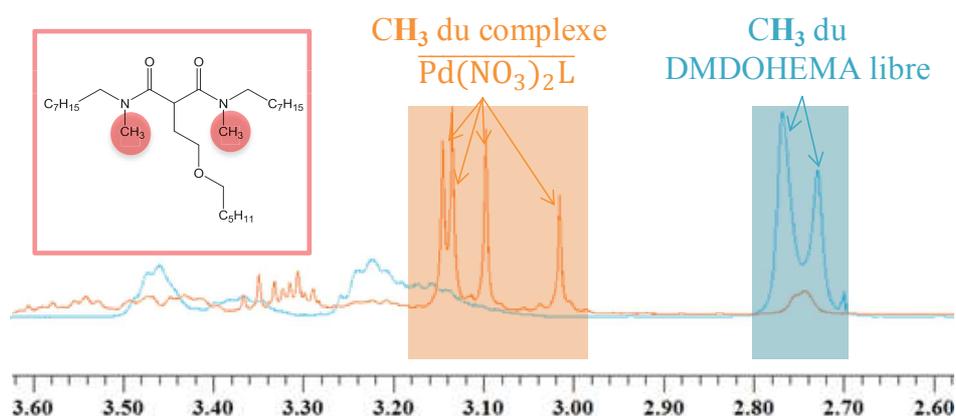
Dans ce but, des phases obtenues par dissolution de nitrate de palladium dans un mélange DMDOHEMA-toluène ont été préparées. Leur composition est ainsi connue et choisie, permettant d'éviter les difficultés liées aux extractions annexes (HNO_3) lors de l'extraction liquide/liquide.

Cette méthode consiste en une simple dissolution de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ dans une phase organique composée de toluène-DMDOHEMA. La dissolution du nitrate de palladium est accompagnée d'une partie d'hydrolyse (< 10%) de ce dernier qui semble inévitable quelles que soient les conditions de manipulation. C'est pourquoi, dans toute préparation de phase organique, la solution est filtrée et la quantité de palladium introduite initialement est ajustée en prévision de cette hydrolyse. La quantité de palladium dissoute en phase organique est dosée par ICP, après dés extraction, afin de connaître la stœchiométrie de la solution.

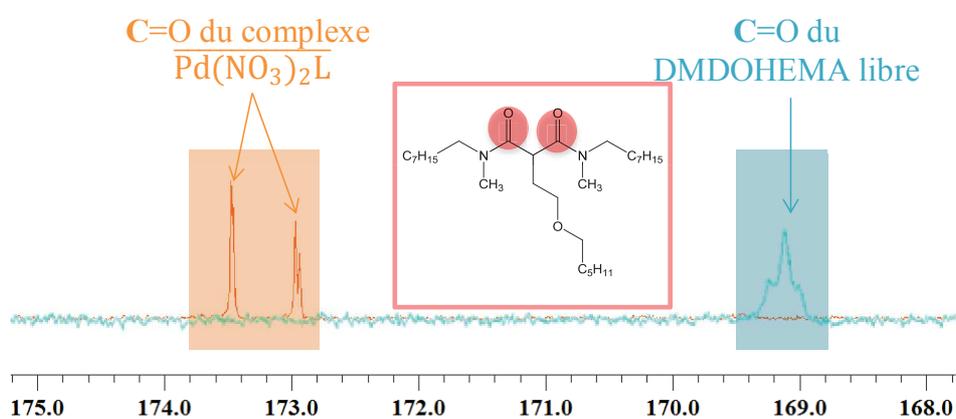
1. Analyse de la structure en solution

La solution résultante de la dissolution d'un équivalent de nitrate de palladium dans une solution de DMDOHEMA (1 équivalent) dans le toluène-*d*8 a été analysée par RMN-¹H (Figure 29 A). Les signaux observés sont similaires à ceux du complexe 1 : 1 décrit dans le Chapitre II, § II.D. Le dosage ICP indique que le rapport des concentrations $[\text{Pd}]_{\text{org}} / [\text{DMDOHEMA}]$ est égal à 1. Le complexe observé en solution est donc $\overline{\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2}$. La légère différence de signal s'est avérée être due à la variation de concentration dans le milieu. On remarque qu'il y a également un peu de DMDOHEMA libre à cause du déficit en palladium occasionné par l'hydrolyse (le palladium hydrolysé a été filtré). Par RMN-¹³C (Figure 29 B), le signal du carbonyle (C=O) du DMDOHEMA libre à

169,2 ppm n'est pas visible et quatre singulets (à 172,9 ; 173,0 et deux qui sont superposés à 173,5 ppm) correspondant aux différents carbonyles des rotamères du complexe 1 : 1 apparaissent. Aucune autre espèce comportant des carbonyles (donc aucune autre espèce de DMDOHEMA) n'est détectée. Ce résultat démontre que le complexe 1 : 1 est stable en solution et permet de supposer que c'est principalement ce complexe qui est formé lors de l'extraction. Toutefois, il s'agit d'un milieu très concentré en palladium et il est possible que la complexation Pd-DMDOHEMA soit différente en milieu dilué, avec par exemple un deuxième malonamide en première sphère du métal.



(A)



(B)

Figure 29 : (A) : RMN ^1H (2,6-3,6 ppm), (B) : RMN ^{13}C (168-175 ppm) dans toluène- d_8 , 298 K
 — DMDOHEMA seul,
 — phase organique 1 : 1 / Pd : DMDOHEMA, [L] = 0,05 M (L = DMDOHEMA)

a) Stœchiométrie des complexes en solution

L'étude suivante a donc consisté à ajouter du DMDOHEMA en excès par rapport au palladium dans le mélange afin de modifier la stœchiométrie du complexe en solution. Ces nouvelles phases ont été analysées par RMN (Figure 30 et Figure 31). Lorsqu'un équivalent en excès de DMDOHEMA est ajouté à la solution, on remarque en RMN-¹H l'apparition du signal du DMDOHEMA libre et la présence des signaux du complexe 1 : 1 (Figure 30-A). Il n'apparaît pas d'autres signaux qui pourraient être attribués à un complexe 1 : 2. Par ailleurs, l'intégration de chacun de ces signaux indique que chaque espèce (libre et liée) est présente en concentration égale. Cette composition est confirmée par RMN-¹³C (Figure 30-B) où les signaux méthyles du complexe (172,9-173,5 ppm) sont toujours présents ainsi que le signal du DMDOHEMA libre (169,2 ppm) toujours présent sous forme de plusieurs signaux à cause des différents rotamères existants. Après l'ajout de quatre équivalents en excès de malonamide ($[L]/[Pd]_{org} = 5$), le signal du DMDOHEMA libre est de plus en plus présent et le signal du complexe 1 : 1 est toujours présent en faible proportion (Figure 31). Aucune apparition de nouveau signal n'est constatée, laissant ainsi supposer que seul le complexe 1 : 1 se forme dans la phase organique de toluène-DMDOHEMA. Étant donné que le déplacement chimique de ces deux espèces reste le même que lorsqu'elles sont seules, on peut supposer qu'il n'y a pas d'échange rapide ou d'interaction particulière entre elles.

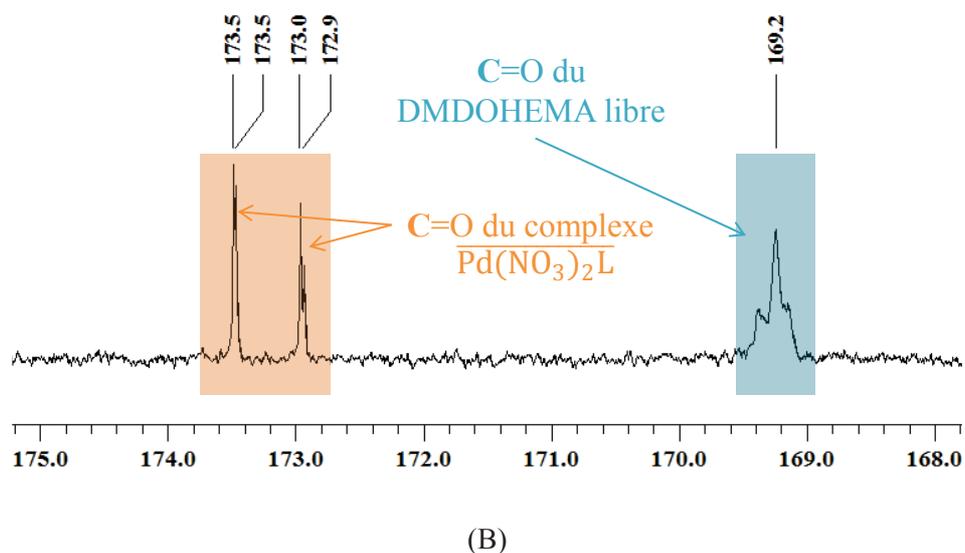
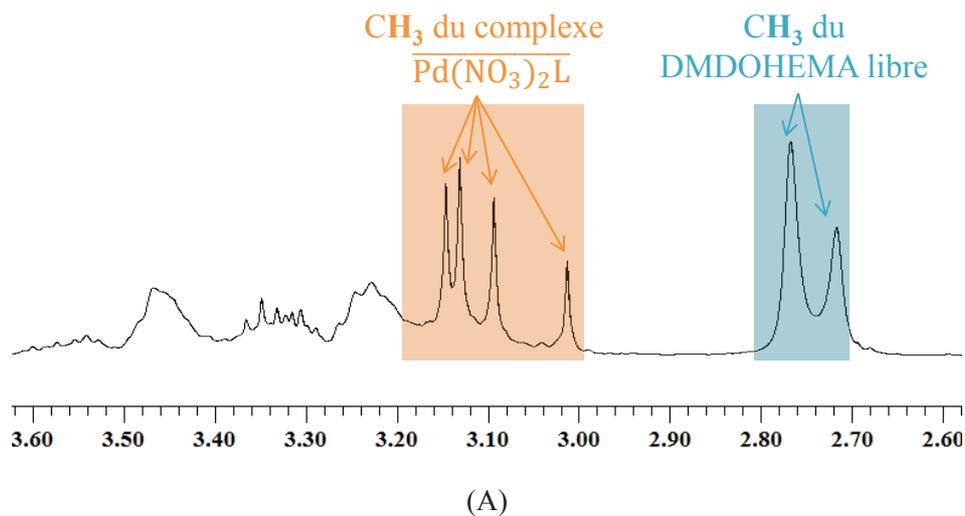


Figure 30 : RMN de phases organiques [DMDOHEMA] / [Pd] = 2, dans le toluène-*d*8, 298 K
(A) : RMN- ^1H , (2,6-3,6 ppm) ; (B) : RMN- ^{13}C , (168-175 ppm)

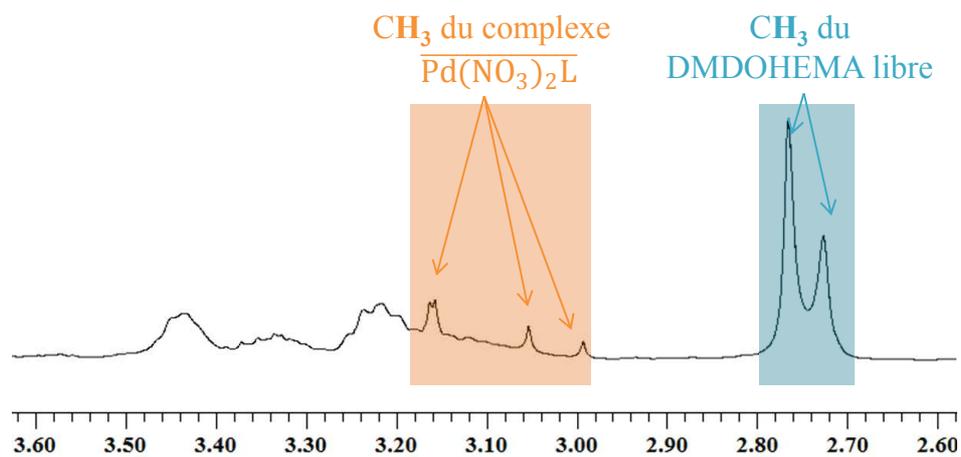


Figure 31 : RMN- ^1H (2,6-3,6 ppm) d'une phase organique dans le toluène-*d*8, 298 K,
[DMDOHEMA] / [Pd] = 5

b) Etude RMN en température

L'étude RMN en température a été effectuée sur des phases toluène-*d*₈ contenant le DMDOHEMA seul, le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{DMDOHEMA}}$ seul et enfin un mélange des deux. L'étude RMN en température permet d'obtenir plusieurs renseignements :

- Lorsqu'il existe un échange entre espèces, l'augmentation de la température augmente la vitesse des échanges entre ces espèces. Sur les spectres RMN, cela se traduit par un rapprochement, voire par une coalescence, des signaux des espèces concernées.
- Pour les espèces possédant plusieurs rotamères, comme dans les cas du DMDOHEMA, la température de coalescence des signaux permet de remonter à l'énergie de rotation libre autour de la liaison concernée.

(1) DMDOHEMA seul

L'expérience a d'abord été menée sur le DMDOHEMA seul (Figure 32). Les signaux complexes du DMDOHEMA présents à température ambiante se simplifient sous l'effet de l'augmentation de la température. En effet, l'énergie d'activation nécessaire pour observer la rotation autour de la liaison C-N de la fonction amide est d'environ 70 kJ.mol⁻¹ à 298 K, ce qui est relativement élevé.⁸ A des températures plus élevées, l'échange entre les différentes conformations existantes se fait plus facilement. Cet échange rapide entre conformations ne permet plus de les distinguer toutes mais permet de voir un signal moyen de chaque proton. On constate que, dans le cas du DMDOHEMA seul, les signaux des méthyles coalescent à 318 K et se simplifient en un singulet intégrant pour six protons.

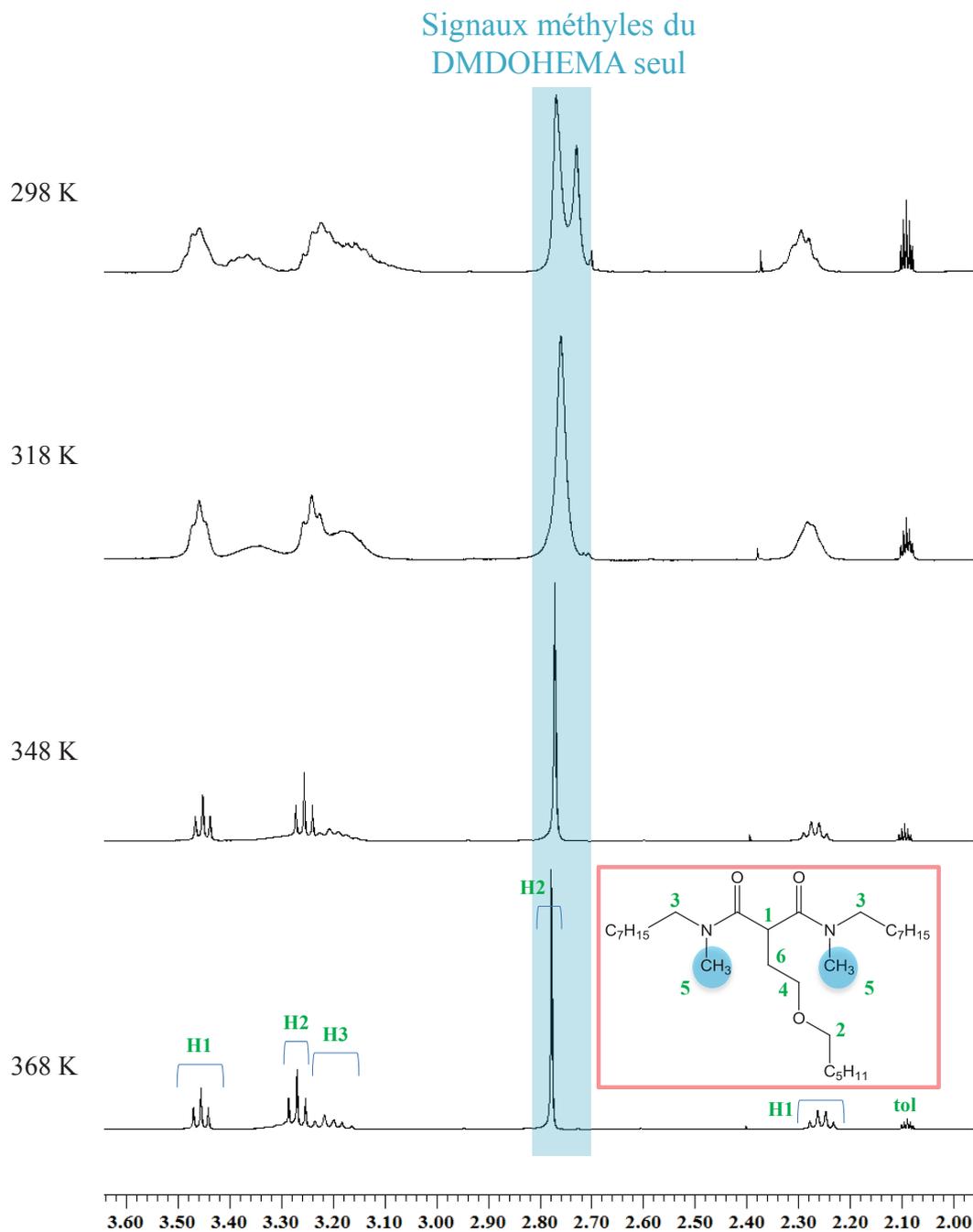


Figure 32 : RMN-¹H du DMDOHEMA dans le toluène-*d*₈, en température (2,0-3,6 ppm)
(note : H6 à 3,9 ppm non représenté)

(2) Complexe

L'expérience a également été menée sur le complexe 1 : 1. Sur la gamme de température étudiée (de 298 à 368 K), les signaux du complexe ne se simplifient pas (Figure 33). La présence des signaux distincts indique que l'échange entre les différentes conformations reste lent, même à 368 K. Cela met en évidence la stabilité de ce complexe et la forte complexation du palladium au malonamide.

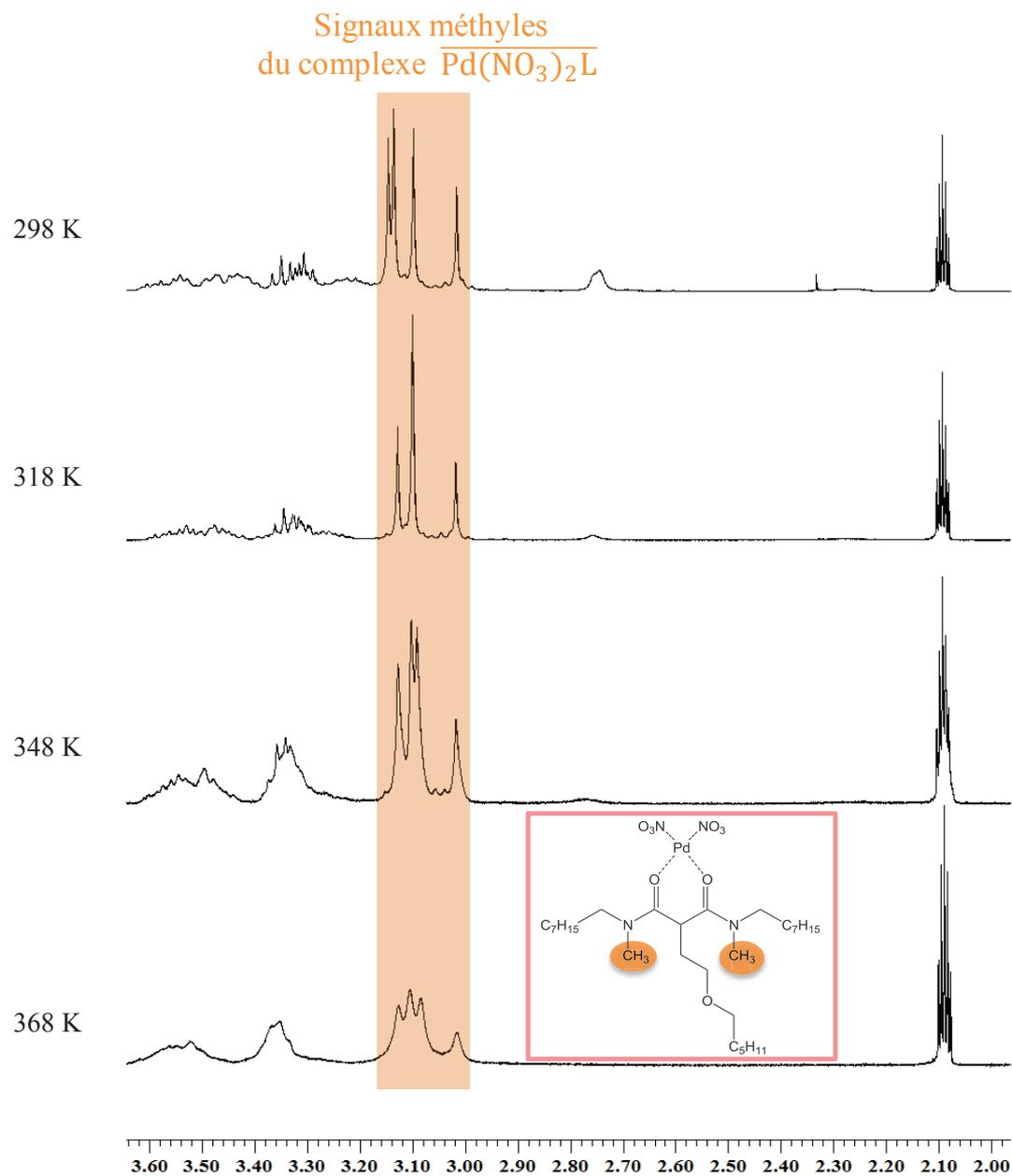


Figure 33 : RMN- ^1H de DMDOHEMA : Pd / 1 : 1, dans le toluène- d_8 , en température (2,0-3,6 ppm)

(3) Mélange Pd : DMDOHEMA / 1 : 2

L'étude RMN-¹H du complexe 1 : 1 en présence d'un excès de DMDOHEMA (présentée dans le Chapitre III, § II.A.1.a) semble indiquer qu'il n'y a pas d'interaction directe entre ce complexe et le DMDOHEMA. L'étude RMN-¹H en température de cette même phase a été effectuée afin d'augmenter les vitesses d'échanges entre espèces pour que ces échanges soient visibles par un rapprochement, voire une coalescence, des signaux des deux espèces (Figure 34).

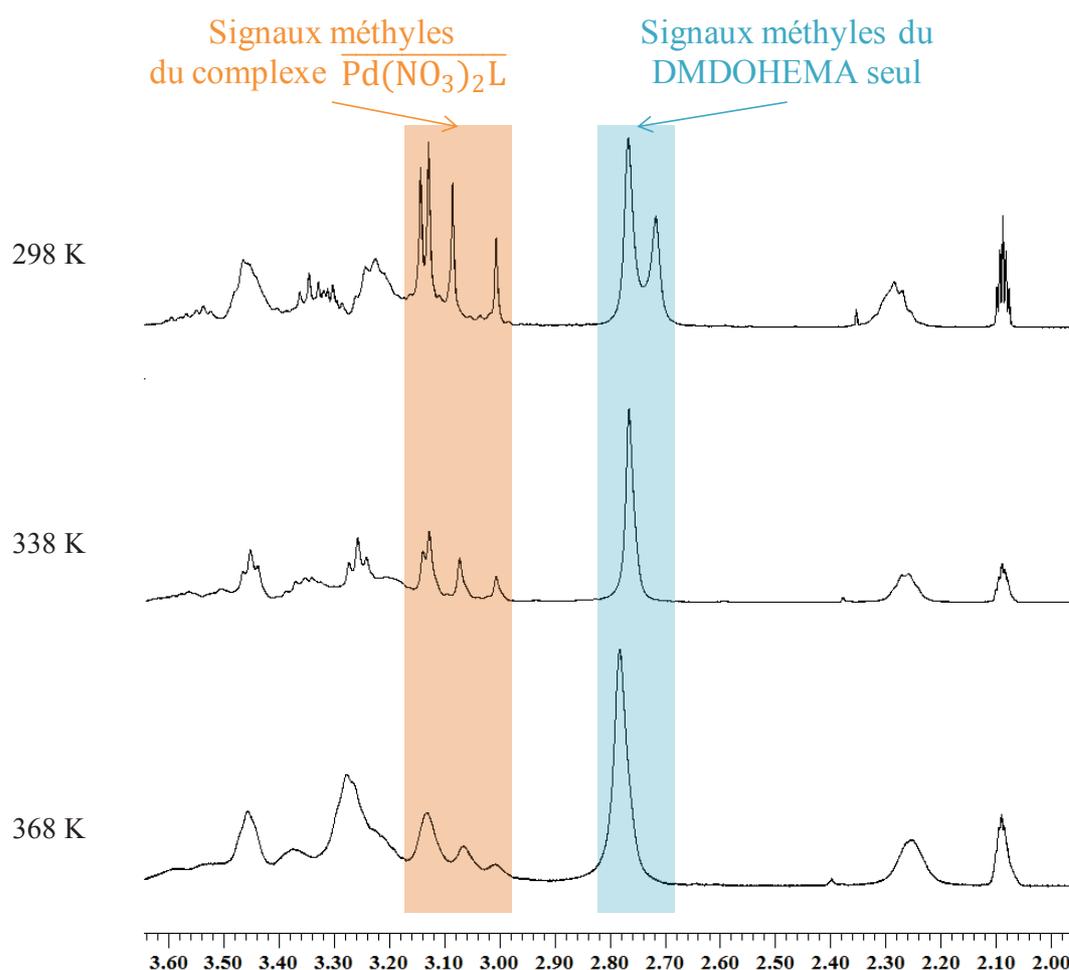


Figure 34 : RMN-¹H d'un mélange Pd : DMDOHEMA / 1 : 2, dans toluène-*d*8, en température (2,0-3,6 ppm)

On observe peu d'échanges entre le DMDOHEMA libre et le DMDOHEMA complexé. En effet, les déplacements chimiques restent identiques à ceux des espèces isolées. La non-coalescence des signaux du complexe permet de supposer qu'il n'est pas très affecté par l'échange du DMDOHEMA. En revanche, le signal méthyle du DMDOHEMA est plus élargi à haute température en présence de palladium, ce qui implique tout de même une légère interaction.

2. Etude structurale de complexe malonamide-palladium

Une étude structurale a été menée sur les complexes malonamides-palladium pour déterminer le mode de complexation et le rôle que jouent les contre-ions nitrates. Le DMDOHEMA est liquide et la cristallisation des complexes DMDOHEMA-métal est difficile et n'a pas abouti. D'autres dérivés du type malonamide ont par conséquent été utilisés pour la synthèse de complexes malonamide-palladium solides.

a) Synthèse

Le malonamide synthétisé pour effectuer ces cristaux a été le *N,N,N',N'*- tétraméthyl benzylmalonamide (TMBnMA). Ce malonamide a été choisi car le π -stacking des cycles aromatiques favorise la cristallisation. Ce ligand a été synthétisé en deux étapes détaillées dans la partie expérimentale (Figure 35).

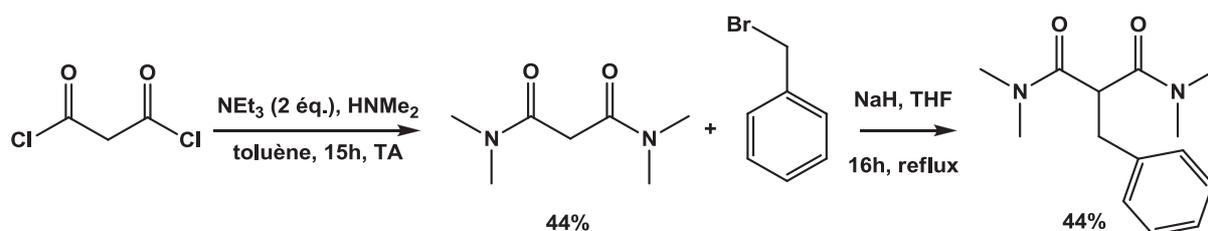


Figure 35 : Synthèse du TMBnMA

Pour la synthèse des complexes, deux stœchiométries TMBnMA : Pd ont été testées (2 : 1 et 1 : 1) afin d'obtenir les complexes correspondants.

b) Analyse DRX monocristaux

Il n'existe pas dans la littérature de structure monocristalline palladium-malonamide. Cependant, il existe diverses structures dans lesquelles le palladium est lié à un amide.^{118, 119} Dans ces études, le palladium cristallise de façon classique en formant un plan-carré.

Avec le TMBnMA, que le palladium soit en présence d'un ou de deux malonamides, il cristallise avec ce dernier en formant un complexe de stœchiométrie 1 : 1 (Figure 36). Pour plus de clarté, les hydrogènes ont été omis. La structure de la maille est triclinique et le palladium se coordine selon un plan-carré, ce qui est tout à fait classique pour ce métal d8. Ce résultat est donc en accord avec les résultats obtenus précédemment par étude RMN. Les données caractéristiques de cette structure sont rassemblées dans le Tableau 7. Les nitrates sont liés au palladium de façon monodentate. Il existe un exemple dans la littérature dans

lequel le nitrate peut être monodentate ou bidentate et les distances Pd-O correspondantes sont respectivement de 2,04 Å et 2,52-2,57 Å.¹²⁰ Dans le cas du complexe Pd(NO₃)₂TMBnMA, la distance Pd-O (nitrate) est de 2,00-2,01 Å. Les distances Pd-O (amide) issues de la littérature sont comprises entre 2,01 et 2,10 Å. La distance Pd-O (TMBnMA) de 1,99-2,00 Å est donc dans la valeur basse de cet intervalle, ce qui traduit une forte interaction.

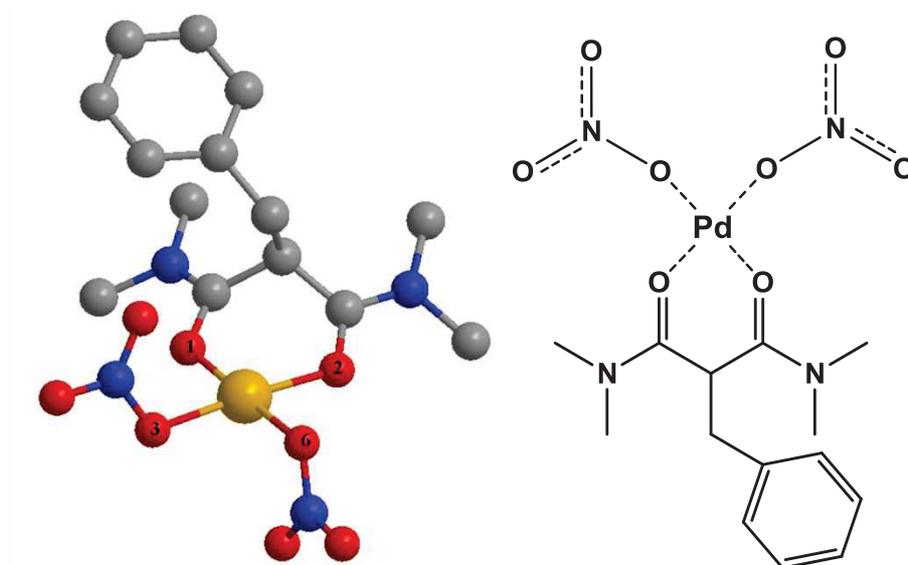


Figure 36 : Structure DRX du complexe TMBnMA-Pd
Atomes : gris : carbone, rouge : oxygène, bleu : azote, jaune : palladium

Tableau 7 : Caractéristiques de la structure cristalline du complexe TMBnMA-Pd

Donnée	Valeur	Distance	(Å)
Groupe d'espace	P-1	Pd-O(1)	1.989
a (Å)	8,576	Pd-O(2)	1.991
b (Å)	9,767	Pd-O(3)	2.002
c (Å)	11,836	Pd-O(6)	2.012
α (°)	98,782	Angle	(°)
β (°)	104,210	O(1)-Pd-O(2)	90,2
γ (°)	102,210	O(1)-Pd-O(3)	90.7
V (Å ³)	917,2	O(3)-Pd-O(6)	89.3
		O(2)-Pd-O(6)	89,9

III. Aspect supramoléculaire

Les études de Meridiano démontrent que le DMDOHEMA s'agrège spontanément en présence d'heptane.¹⁸ La présence d'autres éléments hydrophiles (H_2O , HNO_3 , NO_3^- , métal) facilite cette agrégation. Cependant, tous ces éléments ne favorisent pas l'agrégation de la même manière : elle est d'autant plus favorisée suivant les séries : $M(NO_3)_3 > HNO_3 > H_2O$. Les travaux d'Erlinger ont en revanche permis de mettre en avant la faible capacité du toluène à former des agrégats.⁹³

Le but de l'étude suivante a été d'étudier l'aspect supramoléculaire de phases organiques (toluène et heptane) afin d'expliquer la stœchiométrie et plus largement d'étudier l'organisation de ces phases en incluant l'effet du palladium.

A. Diffusion de rayonnements X aux petits angles (DXPA)

L'appareillage utilisé pour les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA, en anglais : Small Angle X-ray Scattering, SAXS) est décrit dans la partie expérimentale. Le principe de cette technique expérimentale est rappelé dans la partie qui suit.

Les rayons X incidents interagissent avec la matière et plus particulièrement avec les électrons. Lors de ces expériences, la présence éventuelle d'hétérogénéités de densité électronique de l'ordre du nanomètre dans l'échantillon permet la diffusion des rayons X aux petits angles (entre $0,1$ et 10°). La mesure de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q (qui est l'image d'une distance dans un réseau réciproque, exprimé en nm^{-1} ou \AA^{-1}) permet d'obtenir des informations concernant la taille et la forme des particules ou encore les distances entre ces particules (Figure 37).

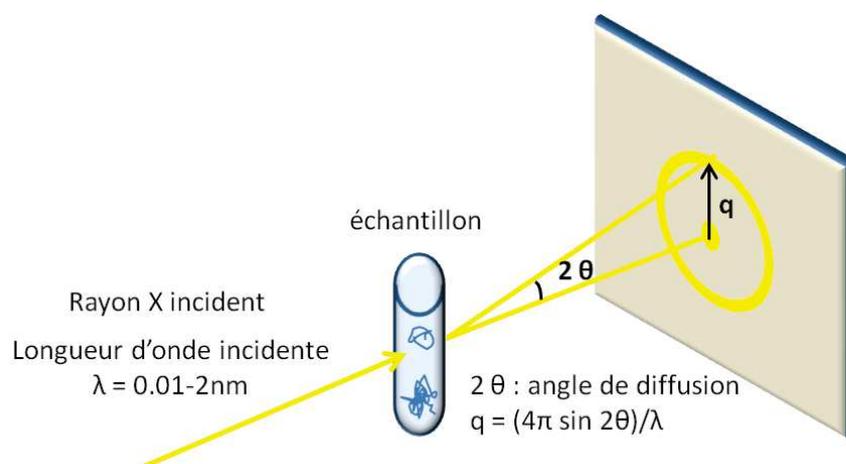


Figure 37 : Représentation du principe de diffusion et du vecteur de diffusion \vec{q}

L'expression de l'intensité diffusée est la suivante :

$$I(q) = \Phi V (\Delta\rho)^2 P(q) S(q) + bdf$$

- Avec :
- $I(q)$: intensité diffusée (cm^{-1})
 - Φ : fraction volumique
 - $\Delta\rho$: différence de densité de longueur de diffusion (cm^{-2})
 - V : volume de la particule (cm^3)
 - $P(q)$: facteur de forme, relatif à la taille et à la géométrie de la particule
 - $S(q)$: facteur de structure, relatif aux interactions entre particules
 - bdf : bruit de fond (cm^{-1})

Le facteur de forme $P(q)$ dépend de la géométrie de la particule. Ce facteur peut être décrit par un modèle choisi : sphérique, ellipsoïdal, cylindrique ou plan. Dans la majorité des cas des malonamides, la géométrie des micelles inverses en milieu dilué est considérée comme sphérique. Lorsque q tend vers 0, ce facteur de forme tend vers 1.

Le facteur de structure $S(q)$ rend compte des interactions inter-agrégats. Ces interactions sont les mêmes que celles évoquées précédemment dans le phénomène de troisième phase, à savoir : les interactions électrostatiques, l'attraction de Van der Waals entre cœurs polaires, la répulsion infinie (ou potentiel de sphère dure) et la répulsion stérique entre chaînes d'extractant et de diluant. Lorsque les agrégats sont considérés comme des sphères dures, ces forces sont modélisées par le modèle de Baxter.¹⁰⁴ Lorsque le système est dilué, on peut considérer que le facteur $S(q) = 1$.

Dans un système dilué, l'intensité diffusée lorsque q tend vers 0 (appelée I_0) peut être associée au degré d'agrégation du système.

B. Calculs de contrastes électroniques

1. Volumes du DMDOHEMA

Les analyses DXPA sont possibles en cas d'hétérogénéité de densité électronique du milieu. Dans la molécule de DMDOHEMA, il existe une certaine hétérogénéité de densité électronique qu'il est possible de mettre en avant en définissant une région polaire (appelée « tête ») et une région apolaire (appelée « queue »). Afin de connaître la densité électronique de ces régions, il est nécessaire de calculer leur volume.

La définition de la partie polaire peut être sujette à débat dans le cas du DMDOHEMA.¹⁰⁸ Dans le cas présenté Figure 38, le groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ est considéré

comme polaire malgré la présence d'un groupe éthyle. Il est également difficile de considérer ce groupe comme apolaire à cause de la présence de l'oxygène. Le fait de considérer ce groupement comme polaire n'est donc pas tout à fait exact.

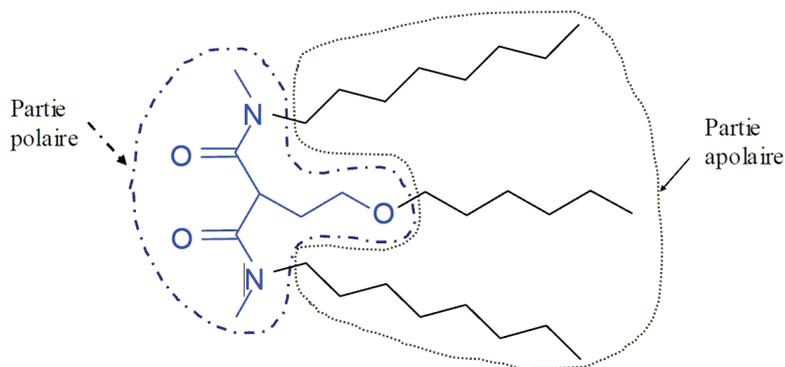


Figure 38 : Définition des parties polaire et apolaire du DMDOHEMA

Le volume global de la molécule est calculé comme suit :

$$V_{\text{DMDOHEMA}} = \frac{M_{\text{DMDOHEMA}}}{d_{\text{DMDOHEMA}} \times N_A}$$

Avec : - V_{DMDOHEMA} : volume d'une molécule de DMDOHEMA (cm^3)

- M_{DMDOHEMA} : masse molaire du DMDOHEMA (g/mol)

- d_{DMDOHEMA} : densité du DMDOHEMA (g/cm^3)

- N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1})

Par cette même formule, les volumes des diluants heptane et toluène sont calculés.

Les calculs des volumes de la tête polaire et de la queue apolaire sont possibles grâce aux tables de Fedors.¹²¹ Cependant, la partie polaire étant assez complexe, il est préférable de calculer son volume par déduction du volume de la partie apolaire au volume total de la molécule. Le volume apolaire peut être calculé par la formule de Tanford :¹²²

$$V_{\text{apolaire}} = 27,4 + 26,9 n_c$$

n_c étant le nombre de carbones de la chaîne

Après calculs, les volumes sont les suivants :

- $V_{\text{DMDOHEMA}} = 872 \text{ \AA}^3$
- $V_{\text{apolaire}} = 675 \text{ \AA}^3$
- $V_{\text{polaire}} = 197 \text{ \AA}^3$

2. Densité électronique

L'interaction entre les électrons de la matière et les rayons X est caractérisée par la densité de longueur de diffusion. Lors d'une analyse DXPA, l'intensité diffusée est proportionnelle à la différence de cette densité de longueur de diffusion entre le milieu et l'objet formé. Pour cette raison, il est important de vérifier que les objets susceptibles d'être formés possèdent une densité électronique différente de celle du milieu. Les densités de longueur de diffusion ρ diffèrent selon le rayonnement. Dans le cas des rayons X, la valeur de ρ est proportionnelle à la densité électronique suivant l'équation suivante :

$$\rho_X = \frac{f_e \cdot \sum Z_i \cdot n_i}{V_X}$$

Avec : - ρ_X : densité de longueur de diffusion pour la molécule X (cm^{-2})

- f_e : facteur de Thomson = $2,818 \cdot 10^{-13}$ cm (constante)

- Z_i : nombre d'électrons de l'atome i dans la molécule X

- n_i : nombre d'atomes i

- V_X : volume molaire de la molécule X (cm^3)

Ces densités de longueur de diffusion, en fonction de la distance radiale, sont illustrées dans la Figure 39. Il est noté qu'il n'existe pas de contraste électronique entre le toluène et les chaînes hydrophobes du DMDOHEMA. Cependant, dans le toluène comme dans l'heptane, le principal contraste existant se situe entre la partie définie comme polaire et le reste du milieu chaînes hydrophobes-diluant. Il est également à noter que la présence d'un soluté dans le cœur polaire modifie de façon conséquente ce contraste. Dans le cas de la présence d'un palladium(II), ayant un nombre de coordination de quatre, la densité de longueur de diffusion du palladium (ρ_{Pd}) est égale à $2,03 \cdot 10^{13}$ électrons/ cm^2 , soit cent fois plus élevée que celle de la partie polaire du DMDOHEMA. Il donc est important pour chaque expérience de réfléchir à l'origine du contraste : est-on en présence d'agrégats denses de têtes polaires, ou bien simplement en présence d'une complexation de solutés denses électroniquement.

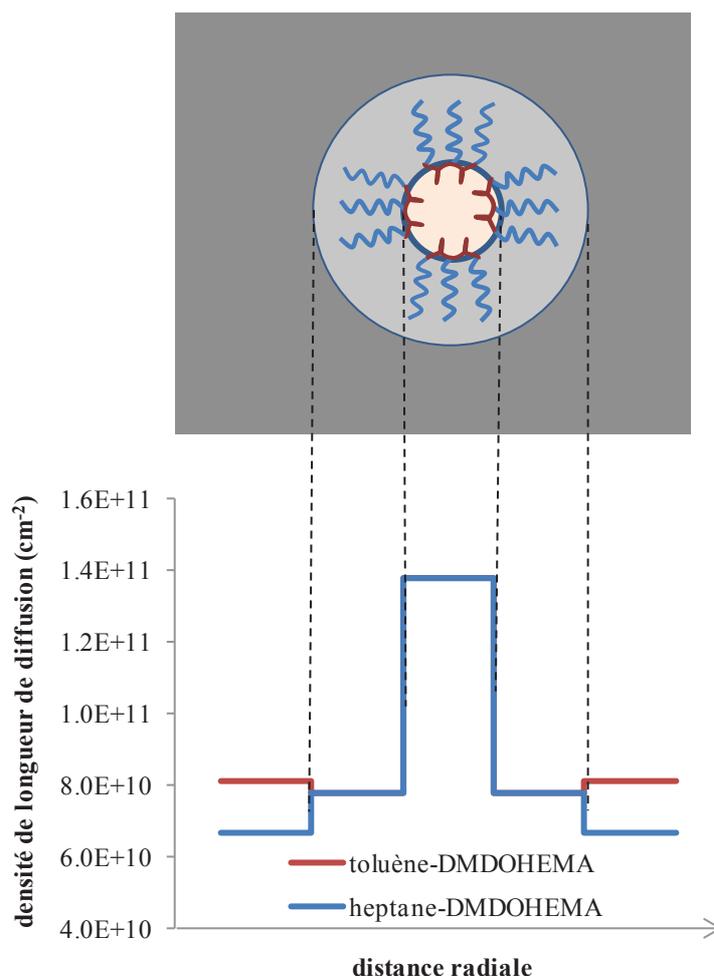


Figure 39 : Profil de densités de longueurs de diffusion du DMDOHEMA dans un diluant heptane ou toluène

C. Influence du diluant

La première expérience a été la comparaison des deux systèmes DMDOHEMA-toluène et DMDOHEMA-heptane pour établir les différences d'organisation existantes entre ces deux milieux. Les diluants seuls ne conduisent à aucun signal (hormis la « bosse du solvant » non représentée) (Figure 40). En revanche, lors de l'ajout de DMDOHEMA (0,3 M) dans l'heptane, le système engendre spontanément une augmentation de l'intensité diffusée, signature d'agrégation du système. Dans le toluène, l'ajout de DMDOHEMA ne provoque pas d'augmentation du signal, ce qui met en évidence la non-agrégation du système. Dans une phase organique issue d'une extraction ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq.}\text{éq}} = 5 \text{ M}$), le système DMDOHEMA-heptane est là encore agrégé alors que le système DMDOHEMA-toluène ne l'est toujours pas. En revanche, il existe tout de même une légère différence entre la phase issue de l'extraction dans le toluène et le mélange DMDOHEMA-toluène. Dans le cas de l'extraction, un pic apparaît à $3,36 \text{ nm}^{-1}$. Ceci correspond à un pic de corrélation extractant-extractant rendue

possible par la présence d'acide qui favorise le rapprochement de ces extractants. Ces légères différences proviennent essentiellement de la présence de l'acide extrait en phase organique ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,3 \text{ M}$), puisque la concentration en palladium ($0,3 \text{ mM}$) est très faible devant celle de l'acide nitrique. Dans ces conditions ($[\text{DMDOHEMA}] = 0,3 \text{ M}$ et $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$), les rapports volumiques toluène/malonamide et heptane/malonamide sont respectivement de 27 et de 22. La faible différence entre ces rapports ne permet pas d'expliquer avec pertinence les différences d'agrégation observées.

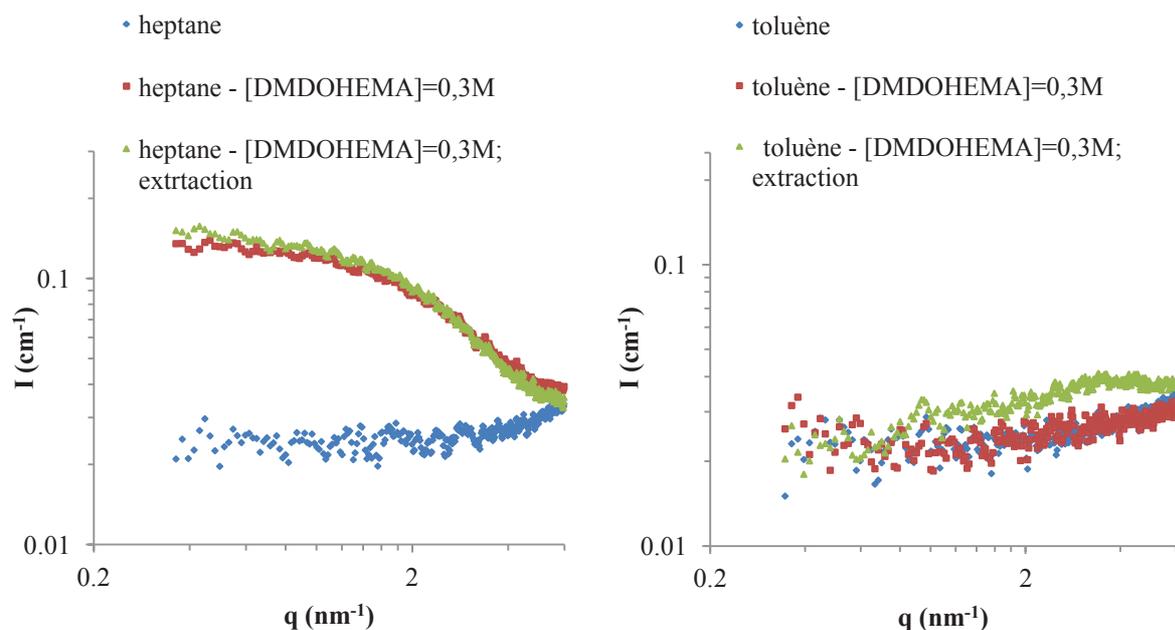


Figure 40 : Analyses DXPA de différents systèmes comparant les diluants toluène et *n*-heptane
Phase d'extraction : $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,éq}} = 3 \text{ M}$; $[\text{Pd}]_{\text{org}} = 32 \text{ ppm} / 0,3 \text{ mmol/L}$

Le DMDOHEMA pur a été étudié par analyse DXPA afin de savoir si le pic observé était dû à la distance DMDOHEMA-DMDOHEMA (Figure 41). Le pic est présent dans le DMDOHEMA pur à $3,90 \text{ nm}^{-1}$ (■). Ce pic témoigne donc de l'interaction extractant-extractant en milieu concentré.

Des phases de toluène plus concentrées en DMDOHEMA et en acide ont été étudiées afin d'observer si un phénomène d'agrégation apparaissait. Les systèmes ne semblent pas former d'agrégats denses, même avec une concentration élevée en DMDOHEMA ($0,8 \text{ M}$) (Figure 41). Cependant, en présence d'acide (◆) ($[\text{HNO}_3]_{\text{org}} = 0,64 \text{ M}$), une légère organisation du système commence à être observée.

Uniquement en présence du toluène (▲), le vecteur de diffusion correspondant au pic de corrélation ne varie que très peu par rapport au DMDOHEMA seul, ce qui indique que la

distance de corrélation extractant-extractant ne suit pas une loi de dilution en $\Phi^{-1/3}$ et que l'ajout de toluène maintient les malonamides en interaction mais pas sous forme d'agrégats puisque l'intensité de diffusion aux très petits angles (I_0) n'augmente pas. Dans le cas d'ajout de HNO_3 à ce système (\blacklozenge), cette distance est augmentée (puisque le pic est déplacé vers les petits angles). Le volume de HNO_3 ajouté ne permet pas de conclure à un simple effet de la dilution selon une loi de dilution en $\Phi^{-1/3}$. Par contre, ce résultat permet de supposer que l'acide se place préférentiellement entre les malonamides, par exemple entre les carbonyles de deux DMDOHEMA, augmentant ainsi la distance mais permettant tout de même aux malonamides d'être corrélés (et donc d'interagir) par l'intermédiaire de l'acide.

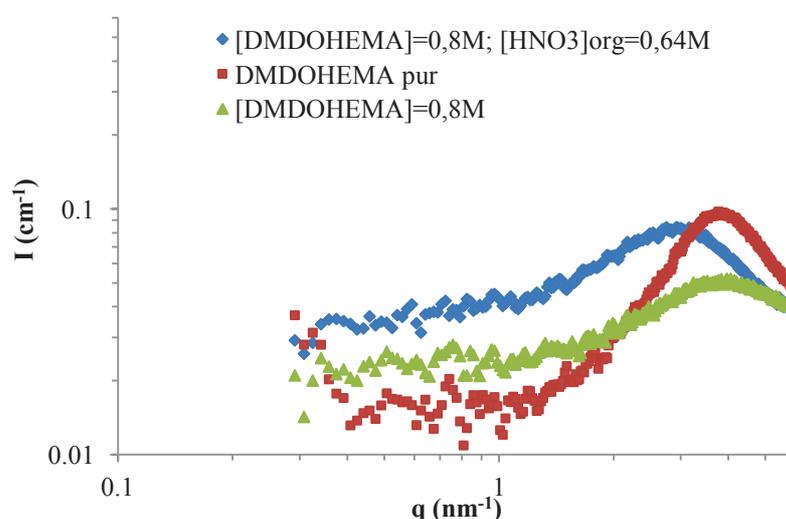


Figure 41 : Analyses DXPA de différents systèmes DMDOHEMA-toluène, (\blacklozenge) pré-équilibrée avec une phase aqueuse $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$

Au regard de ce premier résultat, l'agrégation pourrait expliquer la stœchiométrie de deux malonamides par palladium extrait dans le cas du *n*-heptane mais pas dans le cas du toluène.

D. Influence de l'acide nitrique

Le pic observé précédemment dans le cas d'une extraction (principalement d'acide) par une phase DMDOHEMA-toluène indique une interaction particulière entre l'acide et le DMDOHEMA, ne formant pas d'agrégats mais conduisant tout de même à une relative organisation. Meridiano a étudié l'influence de la présence d'acide sur l'état d'agrégation de la phase organique pour des phases heptane-DMDOHEMA.⁹⁰ Il apparaît dans ses travaux que la présence d'acide favorise la formation d'agrégats. En pré-équilibrant une phase organique avec une phase aqueuse LiNO_3 3 M, la CAC (Concentration d'Agrégation Critique) est de 0,1

M. En pré-équilibrant la phase organique avec une phase aqueuse HNO_3 3 M, la CAC est seulement de 0,03 M. L'influence de l'acide sur l'agrégation en milieu toluène a été étudiée dans ce travail et est détaillée dans le paragraphe suivant.

1. Détermination de la CAC

L'influence de l'acidité sur I_0 (interprétée comme étant l'état d'agrégation) a été mise en relation avec la concentration de DMDOHEMA pour déterminer la CAC dans différentes conditions d'acidité (Figure 42 et Figure 43).

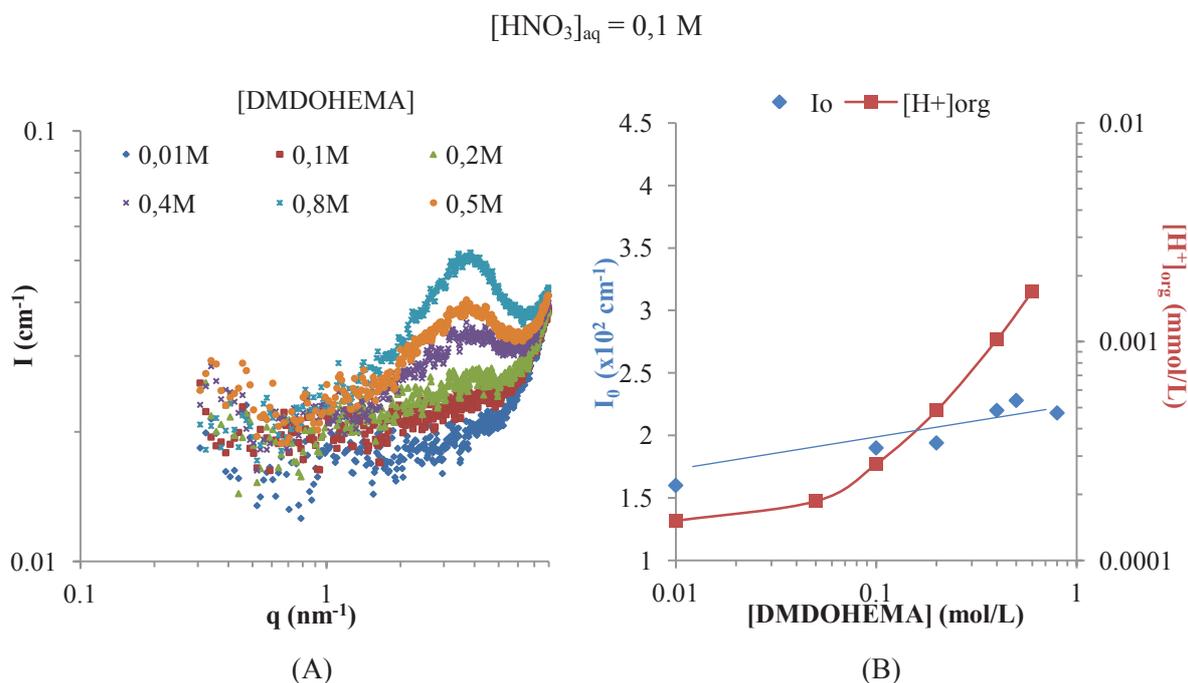


Figure 42 : (A) : Détermination de la CAC du DMDOHEMA dans le toluène par analyses DXPA

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$

(B) : Rapport entre intensité, extraction d'acide et concentration en DMDOHEMA

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$

Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$ (Figure 42, A et B), il n'y a pas d'agrégation notable sur la gamme étudiée ($0,01 \text{ M} < [\text{DMDOHEMA}] < 0,8 \text{ M}$). En revanche, l'ajout de DMDOHEMA entraîne l'augmentation d'un pic pour une valeur $q = 3,84 \text{ nm}^{-1}$. Ce pic est dû à l'interaction entre malonamides. La mesure de l'acide extrait ne permet pas d'établir de relation particulière entre l'augmentation du pic et l'acide extrait. En revanche, lors de l'augmentation de la concentration en DMDOHEMA, l'intensité du pic de corrélation à $q = 3,84 \text{ nm}^{-1}$ augmente.

En faisant la même expérience pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 1 \text{ M}$ (non représentée), le même type de résultat a été obtenu. Le pic de corrélation est déplacé vers les petits angles à une valeur de $q = 3,5 \text{ nm}^{-1}$. Cette valeur confirme une légère augmentation de la distance ligand-ligand lors de l'ajout d'acide.

Pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$ (Figure 43, A), une augmentation de l'intensité diffusée à l'origine apparaît signifiant que le milieu s'agrège légèrement. La CAC est déterminée par une rupture de pente en représentant $I_0 = f(\log[\text{DMDOHEMA}])$. Dans ces conditions, la CAC est atteinte pour $0,08 \text{ M} < [\text{DMDOHEMA}] < 0,1 \text{ M}$ (Figure 43, B). Pour de fortes concentrations en DMDOHEMA, l'intensité diffusée à l'origine diminue. Cela s'explique grâce au facteur de structure $S(q)$: lorsque le système est en régime dilué $S(q) \approx 1$ mais lorsque le système est concentré (et qu'il apparaît des pics de corrélations), alors $S(q) < 1$ aux très petits angles ce qui induit une chute de I_0 . La relation $\log [\text{H}^+] = f(\log [\text{DMDOHEMA}])$ décrit une droite dont le coefficient de la pente est environ égal à 1. Globalement, environ un acide est extrait par DMDOHEMA pour la gamme de concentration étudiée et l'extraction d'acide est indépendante de l'agrégation du milieu. Dans l'heptane et dans des conditions légèrement moins acides ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 3 \text{ M}$), Meridiano mesure une intensité $I_0 = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{DMDOHEMA}] = 0,5 \text{ M}$. Dans le cas du toluène, l'intensité I_0 ne dépasse pas $0,04 \text{ cm}^{-1}$. Les intensités mesurées dans le toluène restent très faibles comparativement au milieu heptane, témoignant ainsi du faible taux d'agrégation dans le toluène malgré la présence d'une CAC.

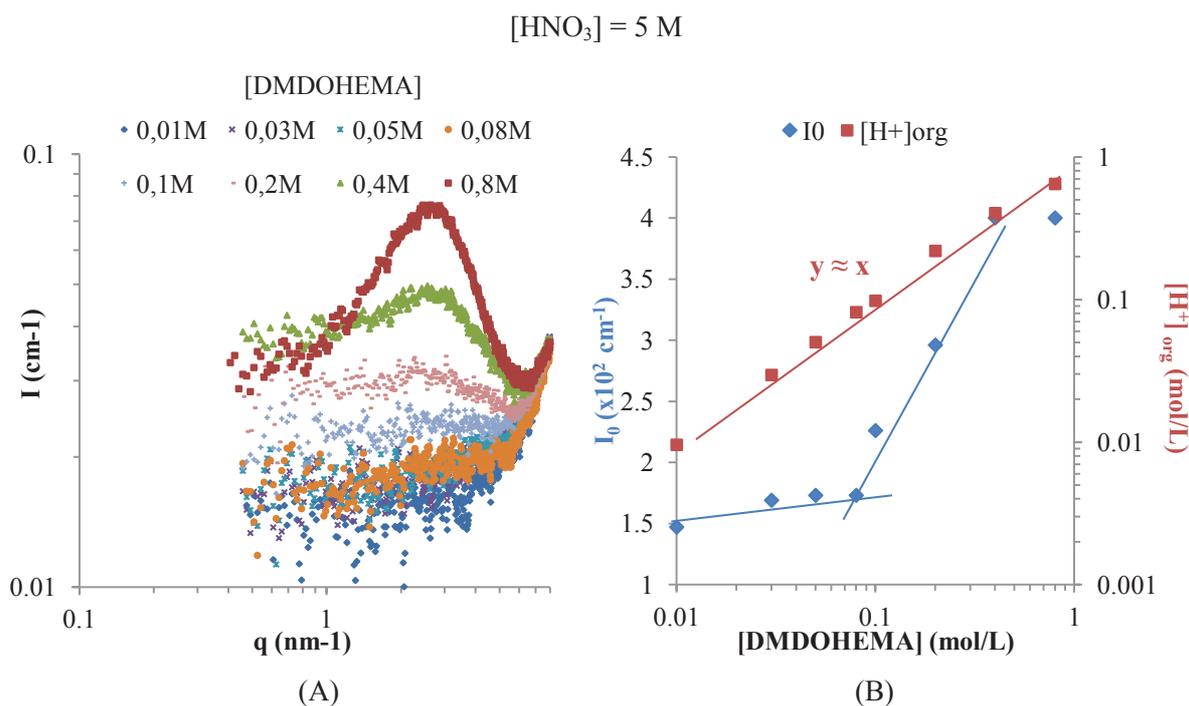


Figure 43 : (A) : Détermination de la CAC du DMDOHEMA dans le toluène par analyses DXPA

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$

(B) : Rapport entre intensité, extraction d'acide et concentration en DMDOHEMA

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$

2. Relation extraction/agrégation

Dans le Chapitre II, § I.C, l'influence de l'acide nitrique sur l'extraction du palladium a été étudiée dans le *n*-heptane. L'acide peut promouvoir l'extraction du palladium à travers plusieurs paramètres dont la spéciation du palladium en phase aqueuse et l'agrégation du milieu en phase organique. L'objectif suivant a été de vérifier s'il existe une relation entre extraction et agrégation pour le cas du palladium en comparant les milieux toluène et heptane. La concentration en acide nitrique a été la variable utilisée pour faire varier le degré d'agrégation du système.

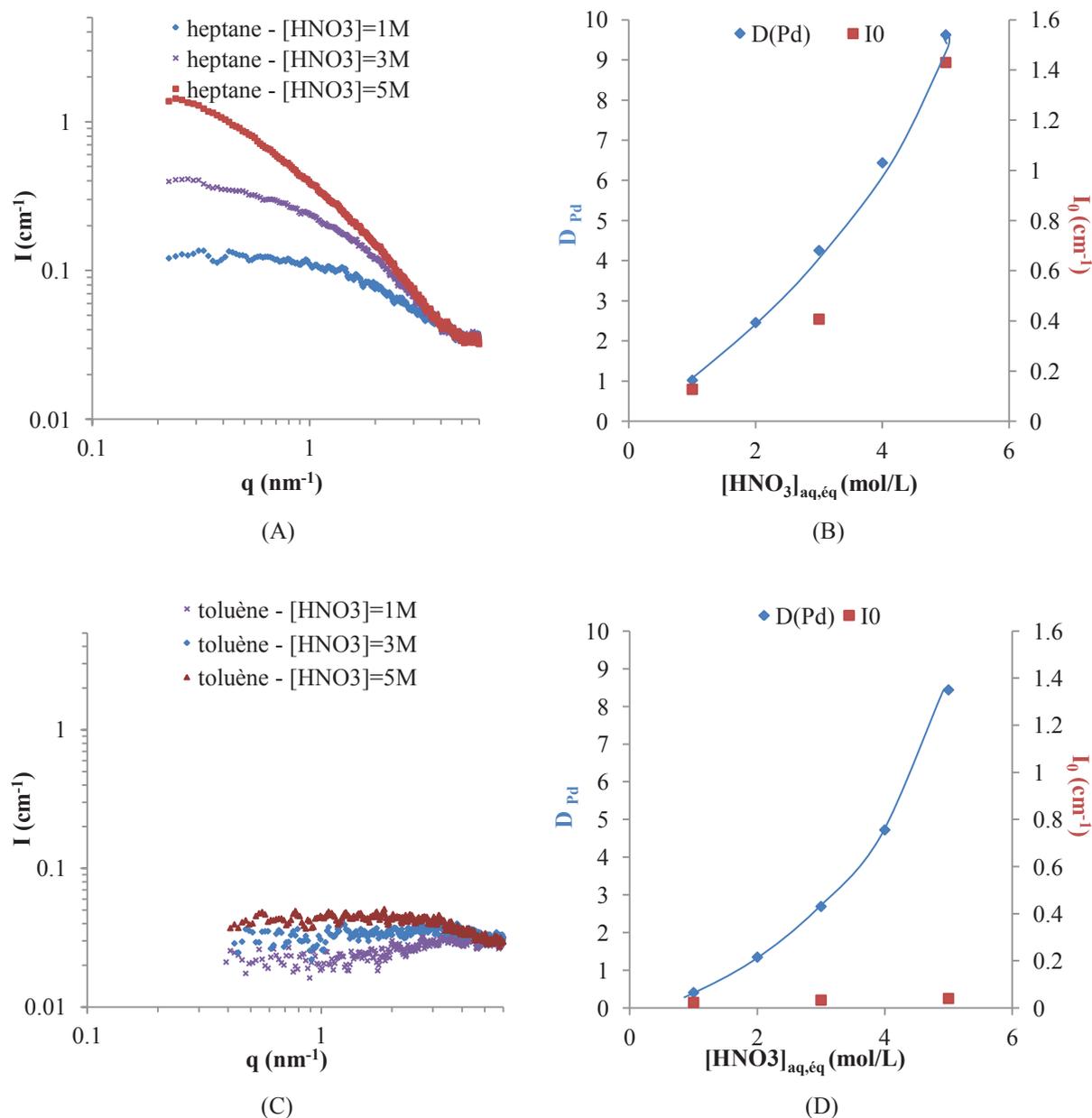


Figure 44 : (A) et (C) : Analyses DXP de phases d'extraction diluant-[DMDOHEMA] = 0,3 M à acidités variables ($[Pd]_{org} < 5.10^{-3}$ M). (A) heptane, (C) toluène.

(B) et (D) : Coefficient de distribution du palladium et intensité de diffusion à l'origine des analyses DXP (A) et (C) en fonction de l'acide nitrique en phase aqueuse à l'équilibre

Dans le cas des deux diluants, le palladium est extrait d'autant plus facilement qu'il y a plus d'acide nitrique présent dans le milieu. En effet, pour les phases les plus concentrées en acide, le palladium est très bien extrait dans l'heptane comme dans le toluène ($D \approx 9$ pour $[HNO_3] = 5$ M). Parallèlement, lorsque les phases contiennent de plus en plus d'acide, le système dans l'heptane a une intensité diffusée à l'origine qui augmente, ce qui signifie qu'il se forme des agrégats de plus en plus denses ($I_0 = 1,4$ cm⁻¹ pour $[HNO_3] = 5$ M), alors que dans le toluène il n'y a toujours que très peu d'agrégation ($I_0 = 0,04$ cm⁻¹ pour $[HNO_3] = 5$ M) pour une même extraction de palladium. Le fait que les systèmes heptane-DMDOHEMA

s'agrègent plus facilement que le système toluène-DMDOHEMA se vérifie une nouvelle fois. Ceci permet de supposer que l'agrégation n'est pas indispensable pour l'extraction du palladium(II). Il est intéressant de mettre en contraste ce point avec les résultats précédemment obtenus par Meridiano qui tendent à démontrer la nécessité d'un système agrégé pour obtenir une extraction efficace des lanthanides. Cette nécessité d'agrégation ne semble pas s'appliquer au palladium. Dans le Chapitre IV, la comparaison entre palladium et lanthanides sera faite dans les systèmes heptane et toluène.

E. Influence de la concentration en palladium dans le toluène

Il a été montré précédemment que l'acide nitrique favorise l'agrégation dans le toluène mais celle-ci reste toutefois limitée ($I_0 < 0,04 \text{ cm}^{-1}$). Il est connu que l'agrégation de la phase organique est d'autant plus favorisée suivant les séries : $M(\text{NO}_3)_3 > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}$.¹⁸

La densité électronique du palladium est plus importante que celle de la phase organique toluène-DMDOHEMA (parties polaires et apolaires confondues). La présence de palladium en phase organique va donc provoquer un contraste électronique sans qu'il y ait pour autant présence d'agrégats.

L'influence du palladium en phase organique sur l'intensité diffusée a été étudiée. Une phase organique a été préparée par dissolution de nitrate de palladium dans une phase toluène-DMDOHEMA 0,1 M et a été analysée par DXPA. Cette phase a été diluée plusieurs fois et les phases diluées ont, elles aussi, été analysées par DXPA. L'intensité I_0 de ces phases varie en fonction la concentration de palladium en phase organique (Figure 45, —). Ce signal, qui varie linéairement, a donc été attribué au complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{DMDOHEMA}}$ et non à l'agrégation du système.

L'influence de la concentration en palladium sur l'agrégation a ensuite été étudiée à travers l'analyse DXPA des phases organiques obtenues lors d'expériences de saturation en extraction (Chapitre III, § I.A.1) (Figure 45). L'intensité I_0 du complexe (—) a été déduite de l'intensité I_0 mesurée (♦) afin de mettre en évidence la seule contribution de l'agrégation. Pour de faibles concentrations en palladium ($[\text{Pd}]_{\text{org}} < 50 \text{ mM}$), la différence de signal correspond au signal du solvant. Dans ce cas, seul le complexe est présent en solution et la variation d'intensité diffusée est seulement due à l'augmentation de la concentration en palladium dans la phase organique. Pour de plus fortes concentrations ($[\text{Pd}]_{\text{org}} > 50 \text{ mM}$), la différence d'intensité diffusée (I_0 mesurée - I_0 du complexe) augmente. Cette augmentation de l'intensité I_0 correspond à une augmentation de l'agrégation du système.

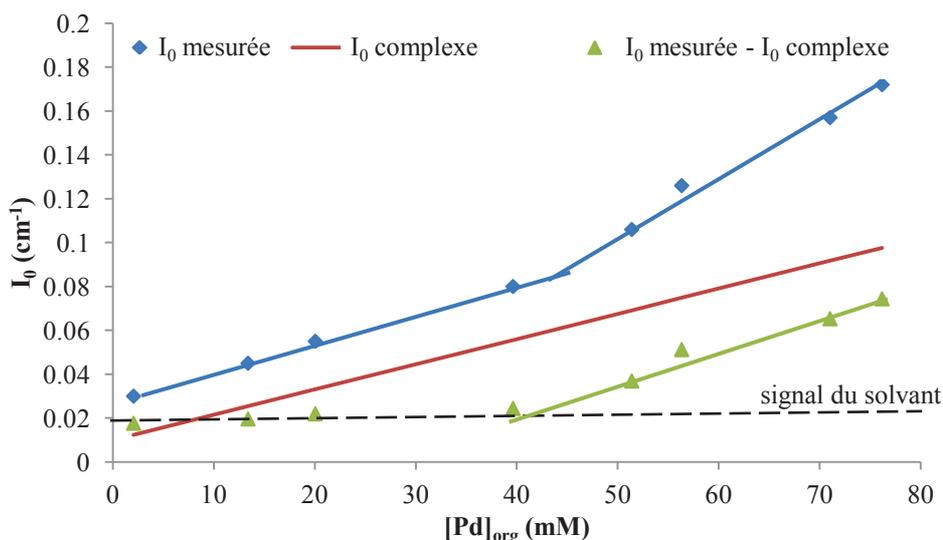
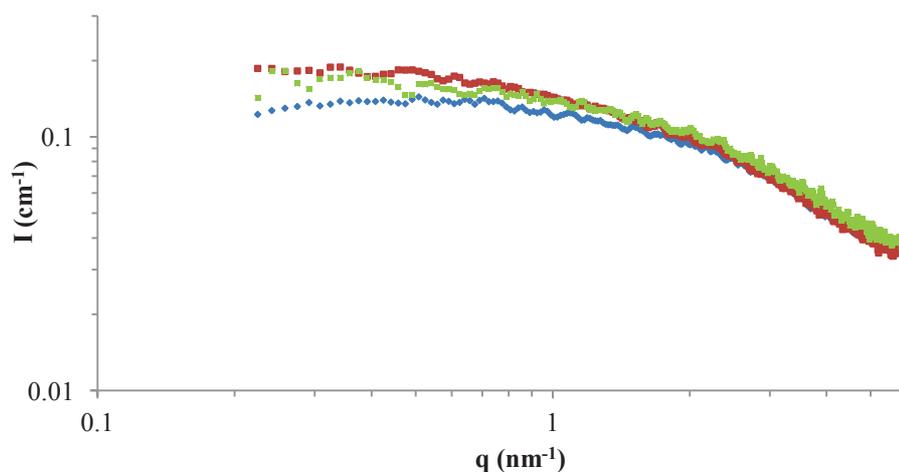


Figure 45 : Limites d'intensités diffusées quand q tend vers 0 (I_0) d'analyses DXPA de phases organiques toluène-DMDOHEMA mises en contact avec de phases aqueuses à différentes $[Pd]_{tot}$. Conditions expérimentales : $[DMDOHEMA] = 0,1 M$; $[HNO_3] = 5 M$

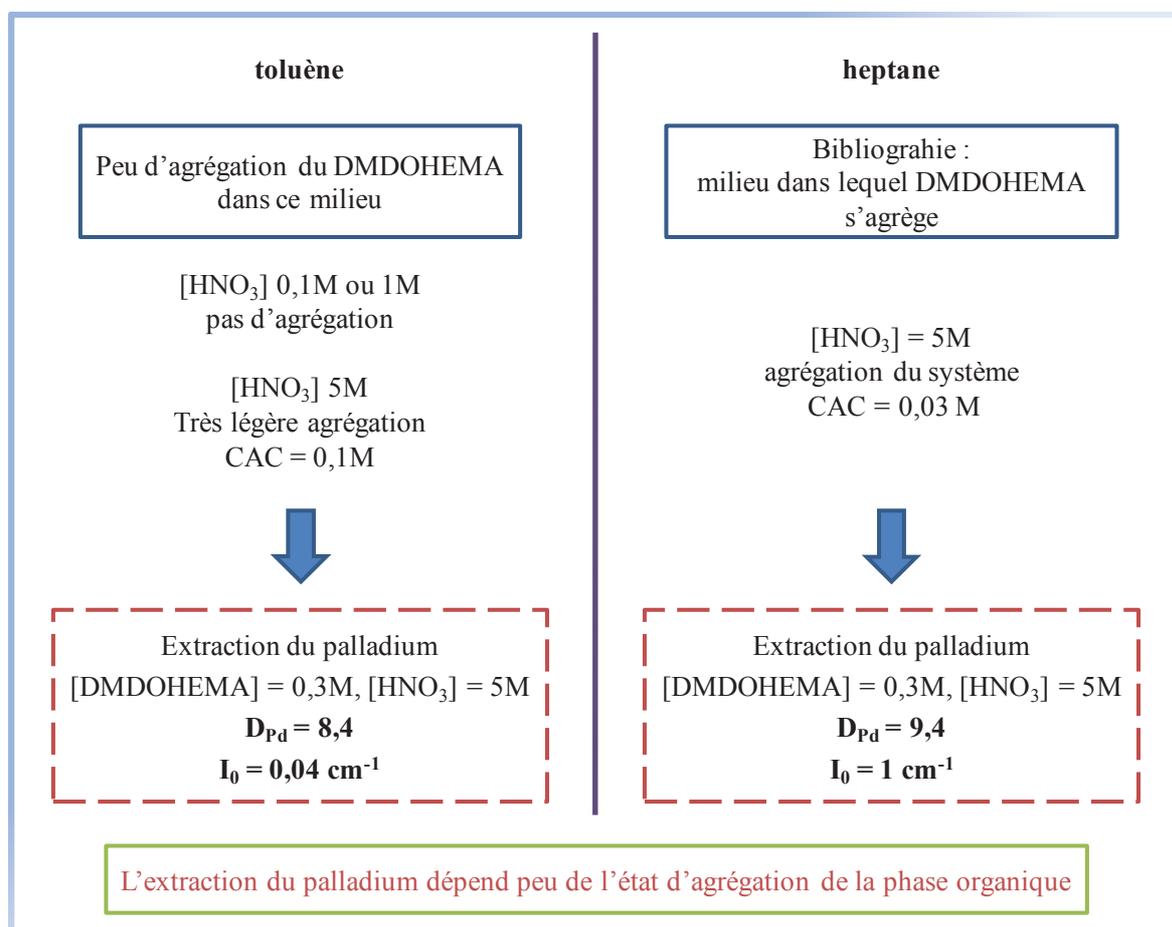
Ces graphiques permettent d'affirmer que, plus la concentration en palladium est élevée, plus le système est agrégé. Ceci confirme que l'influence du cation sur l'agrégation est importante. Cependant, l'extraction du palladium s'accompagne d'extraction d'acide nitrique. Afin d'évaluer l'influence de l'acide nitrique dans une phase organique chargée en palladium, les analyses DXPA ont été réalisées sur une phase obtenue par dissolution de nitrate de palladium dans une phase contactée à une phase aqueuse $[HNO_3] 5 M$ (Figure 46). Le fait de contacter la phase organique avant d'y ajouter le palladium provoque une légère augmentation de l'agrégation ($[HNO_3]_{org} = 0,1 M$). Cette agrégation (■) est très similaire à celle présentée en extraction pour des mêmes concentrations en palladium (×).



**Figure 46 : Analyses DXPA de phases saturées en palladium dans le toluène phases organiques synthétiques : $[DMDOHEMA] = 0,1 M$, $[Pd] \approx 0,8 M$:
 ◆ sans pré-équilibre ; ■ pré-équilibrée avec une phase aqueuse $[HNO_3] = 5 M$
 phase organique d'extraction : × ; $[DMDOHEMA] = 0,1 M$, $[Pd]_{org} = 76 mM$, $[HNO_3]_{aq} = 5 M$**

F. Conclusion

L'étude supramoléculaire a permis de démontrer qu'il n'y a pas d'agrégation du DMDOHEMA dans le toluène sans ajout d'autres solutés. L'agrégation n'est que légèrement augmentée lors l'ajout de HNO_3 à ce système. En revanche, la présence de HNO_3 éloigne les molécules de DMDOHEMA tout en créant des liaisons avec ces molécules. Les affirmations supportées sur l'agrégation ci-dessus signifient qu'il n'y a pas d'agrégat de type micelle inverse dans le système toluène-DMDOHEMA. Cependant, il existe sans doute une certaine organisation dans le milieu. Le palladium peut être extrait dans ce système sans qu'il ne soit agrégé. En revanche, la présence de palladium à forte concentration induit une légère agrégation. Dans le cas du palladium, l'agrégation est donc plus consécutive à l'extraction que la cause de celle-ci.



IV. Analyse de la méthode des pentes

Dans le toluène comme dans l'heptane, il a été établi par la méthode des pentes que deux malonamides sont nécessaires pour extraire un palladium dans des conditions acide ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$). La chimie de coordination a permis de mettre en évidence que seul un malonamide se trouve en première sphère de coordination du palladium. Par ailleurs, la chimie supramoléculaire peut expliquer cette stœchiométrie dans le cas de l'heptane avec la présence d'agrégats susceptibles de participer à l'extraction du palladium mais elle ne permet pas d'expliquer cette stœchiométrie de deux malonamides par palladium extrait dans le toluène. Les hypothèses faites dans le Chapitre II, § I.D.1 ont permis de supposer la proportion de ligand lié constante. Afin d'éviter de faire cette approximation, la détermination de la stœchiométrie en malonamides par la méthode des pentes peut s'effectuer en milieu très faiblement acide. Dans ce cas, la proportion de ligand lié à l'acide peut être considérée comme négligeable devant la concentration en ligand initiale. Ce point est développé dans le paragraphe suivant.

A. Influence de [DMDOHEMA] en milieu faiblement acide

L'étude en milieu très légèrement acide (suffisamment pour stabiliser le palladium en phase aqueuse) devrait permettre de s'affranchir du terme correspondant à la proportion de ligand lié à l'acide qui devrait tendre vers 0. Ceci permet la simplification de l'équation (28) en équation (29) :

$$\log D(\text{Pd}) = \text{constante} + n \log (\overline{[\text{L}]_{\text{libre}}}) \quad (28)$$

$$\log D(\text{Pd}) = \text{constante} + n \log (\overline{[\text{L}]_{\text{tot}}}) \quad (29)$$

Lors de l'extraction d'une phase de palladium faiblement acide ($[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} = 3 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), une différence de comportement est mise en évidence entre le milieu toluène et le milieu heptane (Figure 47). Dans ce cas, les coefficients sont respectivement de 2,64 et 1,97 dans le *n*-heptane et le toluène. Pour la même activité en nitrates mais pour une concentration en acide plus élevée ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$), la pente d'extraction dans le *n*-heptane déterminée précédemment est de 1,97 (voir Chapitre II, § I.D.2, Figure 17). Cette différence démontre l'importance de connaître la proportion d'extractant lié à l'acide. Cet effet est plus modéré dans le cas du toluène pour lequel la pente

reste quasiment inchangée en passant de $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ M}$ à 3 M (les pentes sont respectivement de 1,97 et 1,84 (Figure 28)).

Les différences d'organisation supramoléculaire entre ces deux milieux ont été étudiées dans la partie III de ce chapitre. La différence de pentes peut s'expliquer par la présence d'agrégats qui participent à l'extraction du palladium dans le *n*-heptane. Ces agrégats sont absents dans le toluène. Par ailleurs, des études démontrent que les agrégats denses facilitent l'extraction des lanthanides et augmentent la pente de ces isothermes d'extraction, ce qui est cohérent avec les résultats présentés.¹⁸

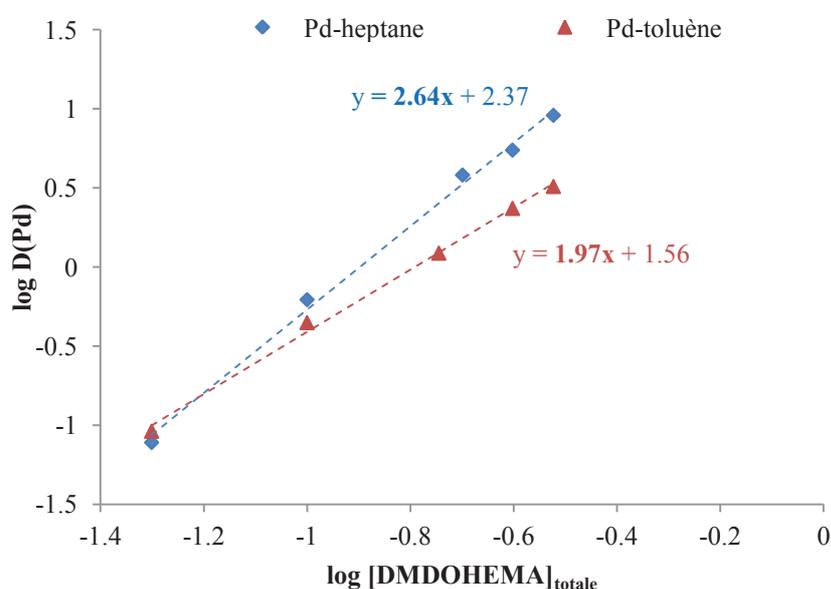


Figure 47 : Effet de [DMDOHEMA] sur l'extraction de Pd(II) dans le *n*-heptane et le toluène. Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{LiNO}_3] = 2,9 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

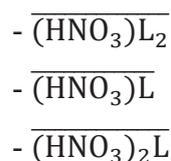
Dans le cas où l'acidité de la phase aqueuse est faible ($\text{pH} = 1$), de l'acide est tout de même extrait en phase organique et il est impossible de s'en affranchir totalement car, dans le cas du palladium, la présence d'acide est nécessaire pour des raisons de stabilité du palladium en phase aqueuse.

L'extraction d'acide par le DMDOHEMA a été déjà étudiée dans l'heptane.¹⁸ Cependant, il est important de l'étudier précisément dans les conditions expérimentales utilisées lors cette étude ainsi que dans le toluène. En effet, il est possible que la différence de comportement dans les milieux heptane et toluène (pente, agrégation) soit liée à la quantité d'acide extrait en fonction du milieu. La déduction de la quantité réelle de ligand lié à l'acide devrait permettre d'avoir une stœchiométrie totalement affranchie de l'acide extrait.

B. Extraction d'acide

1. Introduction

Les malonamides, notés L, extraient l'acide nitrique en formant des complexes dans les hydrocarbures (TPH, heptane, dodécane...).^{10, 18, 113} Les interactions entre eux peuvent être des liaisons hydrogène ou même des liaisons covalentes pour de fortes acidités ($[\text{HNO}_3] > 5 \text{ M}$). Les complexes monomériques formés sont les suivants :



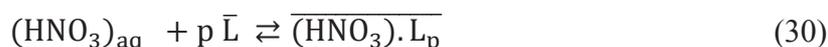
Les complexes $\overline{(\text{HNO}_3)\text{L}_2}$, $\overline{(\text{HNO}_3)\text{L}}$ et $\overline{(\text{HNO}_3)_2\text{L}}$ ont été observés dans le cas du DMDOHEMA et leurs constantes de formation déterminées par Bosland.¹¹³ D'autres complexes $\overline{(\text{HNO}_3)_3\text{L}}$ et $\overline{(\text{HNO}_3)_4\text{L}}$ ne sont observés qu'à de fortes acidités (5 M et 12 M). La force de cohésion des complexes $\overline{(\text{HNO}_3)\text{L}_2}$ et $\overline{(\text{HNO}_3)\text{L}}$ est due aux liaisons hydrogène.^{114, 123, 124} Dans le cas des autres espèces, présentes à plus forte acidité, la liaison se fait par transfert d'un proton de l'acide vers le carbonyle du malonamide. Le malonamide est lié à ce proton par une liaison covalente, via un de ses carbonyles, et par une liaison hydrogène, via son deuxième carbonyle.

Dans le cas du DMDOHEMA, d'autres espèces plus agrégées de type $\overline{\text{L}_x(\text{HNO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z}$ avec $x \geq 4$ sont également présentes.^{18, 125} Ces espèces sont à l'origine de la relation non linéaire entre l'extraction d'acide et la concentration de malonamide. Pour une acidité nitrique en phase aqueuse de 3 mol/L, le nombre moyen d'acide extrait par malonamide varie entre 0,8 et 1 pour ces espèces agrégées et les stœchiométries de ces espèces varient suivant les auteurs et les techniques utilisées. L'agrégation est progressive et c'est pourquoi, il est difficile de caractériser chaque espèce présente de manière exhaustive. Des études ont cependant modélisé l'extraction d'acide par ces espèces dans l'heptane.¹⁸ En outre, un lien existe entre extraction d'acide et organisation supramoléculaire dans les hydrocarbures linéaires et ramifiés.

2. Extraction d'acide par le DMDOHEMA

Dans le but de déterminer la proportion de DMDOHEMA lié à l'acide dans nos conditions expérimentales, l'extraction d'acide par le DMDOHEMA a été étudiée dans l'heptane et dans le toluène pour une concentration en acide de la phase aqueuse initiale de 3 M. C'est à cette même acidité que la méthode des pentes a été effectuée précédemment (Chapitre II, § I.D.2 pour l'heptane et Chapitre III, § I.A pour le toluène).

L'équation (30) permet de rendre compte de l'extraction de l'acide en sachant combien de ligands sont nécessaires en moyenne pour l'extraction d'un HNO_3 . L'étude de l'extraction d'acide permet également de connaître la proportion de malonamide lié à l'acide pour chaque concentration et donc de connaître la proportion réelle de ligand libre.



La Figure 48 montre qu'en moyenne, environ un malonamide est nécessaire pour extraire un acide nitrique. Cette stœchiométrie n'est qu'une moyenne, les études précédentes ont permis de démontrer que de nombreuses espèces, dont des agrégats en milieu heptane, sont formées lors de l'extraction d'acide (voir introduction ci-dessus). Le fait que cette représentation soit une droite se traduit par l'expression suivante :

$$\log [\text{HNO}_3]_{\text{org}} = p \log([\bar{L}]_0) + \text{constante} \quad (31)$$

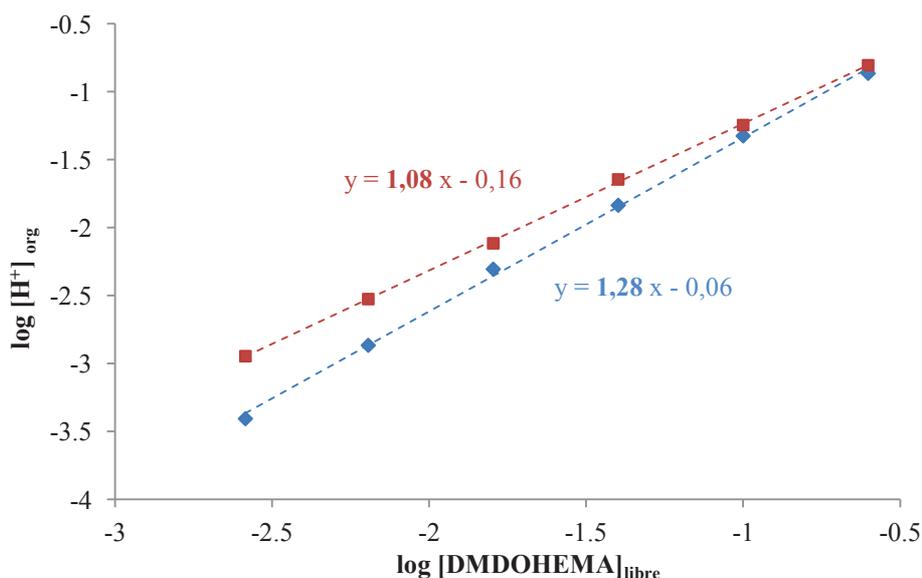


Figure 48 : Extraction d'acide en phase organique en fonction de [DMDOHEMA] à partir d'une phase aqueuse $[\text{HNO}_3]$ 3 M-échelle log-log ; \blacklozenge : dans le *n*-heptane, \blacksquare : dans le toluène

Spjuth a observé que les ratios $[\text{HNO}_3]/[\text{diamide}]$ sont constants (~ 1) pour certains malonamides, quelles que soient l'acidité et la concentration d'extractant.^{126, 127} Dans le cas du DMDOHEMA, Dejugnat a démontré que le rapport $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{DMDOHEMA}]$ est constant.⁸⁹ À l'inverse, les travaux de Meridiano sur ce même extractant semblent démontrer que le rapport $[\text{HNO}_3]_{\text{org}}/[\text{diamide}]$ n'est pas constant.¹²⁸ Dans notre cas, les valeurs de p , obtenues par la méthode des pentes lors de l'extraction d'acide par le DMDOHEMA, sont respectivement de 1,3 et 1,1 pour le *n*-heptane et le toluène. Dans le cas du *n*-heptane, ces résultats sont concordants avec des modélisations effectuées à partir des travaux de Bosland.¹¹³

3. Conséquences sur l'extraction du palladium

Dans l'hypothèse où le composé $(\text{HNO}_3)_n \cdot \text{L}_p$ n'intervient pas dans l'équilibre chimique global décrivant l'extraction du palladium, seul le DMDOHEMA libre extrait le palladium. La concentration en DMDOHEMA libre peut être obtenue en déduisant la concentration de DMDOHEMA lié à l'acide (connue grâce à l'étude ci-dessus (Figure 48)), à la concentration totale de DMDOHEMA.

L'isotherme d'extraction $\log D(\text{Pd}) = f(\log [\text{DMDOHEMA}]_{\text{libre}})$ permet ensuite de déterminer de nouveaux coefficients stœchiométriques n indiquant le nombre de malonamides libres nécessaires pour extraire un palladium (Figure 49).

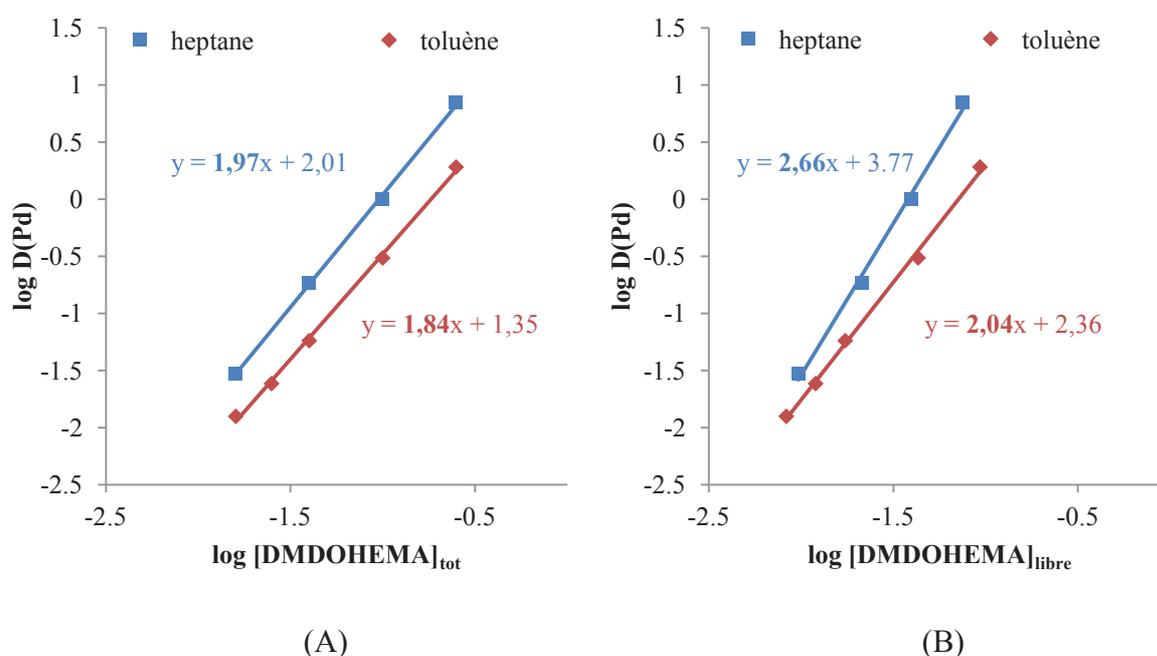


Figure 49 : (A) : Effet de [DMDOHEMA] totale (A) et de [DMDOHEMA] libre (B) sur l'extraction de Pd(II) dans l'heptane et dans le toluène
Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Ainsi, dans le cas de l'heptane, en prenant $[\text{DMDOHEMA}]_{\text{libre}}$ au lieu de $[\text{DMDOHEMA}]_{\text{totale}}$ pour l'isotherme d'extraction, le coefficient n passe de 2,0 à 2,7. Dans le cas du toluène, l'impact est moindre puisque n passe de 1,8 à 2,0. Il est intéressant de constater que les pentes calculées par ce biais sont les mêmes que celles obtenues lors de l'extraction de palladium en milieu faiblement acide (Figure 47). Cette concordance entre les résultats permet d'affirmer qu'en moyenne 2,7 et 2,0 malonamides sont nécessaires respectivement dans l'heptane et dans le toluène pour extraire un palladium.

Il est possible de justifier la différence de stœchiométrie en malonamide entre les deux diluants par l'influence de l'extraction d'acide sur l'extraction du palladium. Dans l'heptane, l'extraction d'acide engendre la formation d'agrégats dans la phase organique. Cette agrégation favorise l'extraction du palladium, ce qui a pour conséquence d'augmenter le nombre de malonamides impliqués dans l'extraction du métal. Dans le cas du toluène, pour de telles concentrations en DMDOHEMA et en acide, l'absence d'agrégation dans le milieu a été démontrée (Chapitre III, § III). L'extraction d'acide n'induisant pas d'agrégation de ce milieu, le nombre de malonamides impliqués dans l'extraction du palladium est peu modifié en tenant compte de l'acide extrait. Les deux extractants nécessaires par palladium extrait dans le toluène ne sont donc pas expliqués par la chimie supramoléculaire.

V. Analyse détaillée du mécanisme d'extraction dans le toluène au niveau moléculaire : rôle de l'acide

A. Isotherme et mécanisme d'extraction

Il a été envisagé qu'une espèce différente soit impliquée dans l'extraction du palladium. Il peut s'agir d'une espèce mixte dans laquelle le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ est en interaction avec un deuxième extractant par l'intermédiaire d'un acide ou d'une molécule d'eau. L'étude suivante a pour but de démontrer l'existence d'une telle espèce ainsi que l'implication de l'acide dans cette espèce.

Différentes phases organiques ont été étudiées par RMN : certaines phases issues de l'extraction ont été comparées afin de connaître le comportement réel du palladium lors de l'extraction en présence d'acide. Comme il a été expliqué dans le Chapitre II, § I.D.3, le palier de l'isotherme de saturation de l'extractant par le soluté indique la stœchiométrie du complexe extrait correspondant au rapport des concentrations $[\text{Extractant}]/[\text{M}^{\text{m}+}]_{\text{éq,org}}$ en phase

organique lorsque la capacité de charge en palladium (ou autre métal) maximale théorique est atteinte. D'autres phases synthétiques (issues de la solubilisation du nitrate de palladium dans la phase organique, Chapitre III, § II.B.1) ont été étudiées pour déterminer la stœchiométrie en solution par équilibre solide/liquide en s'affranchissant de la barrière qu'est l'interface liquide/liquide ainsi que de la co-extraction d'acide nitrique. Les phases organiques synthétiques ne rendent pas totalement compte de la réalité en extraction qui implique de nombreux équilibres entre les phases aqueuses et organiques ainsi que les équilibres impliqués dans chacune de celles-ci. Cependant, elles permettent un contrôle plus précis des espèces présentes en solution et notamment le contrôle de la concentration en acide nitrique qui a ensuite été ajouté pour connaître son influence sur la phase organique.

1. Saturation en extraction

La saturation (capacité maximale théorique de charge en palladium atteinte) de la phase organique DMDOHEMA-toluène est envisageable puisque ce diluant permet de s'affranchir des problèmes liés à la formation de troisième phase. L'analyse RMN d'une telle phase saturée en palladium permet de vérifier l'existence du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ lors de l'extraction ainsi que l'impact de l'acide nitrique sur l'éventuel excès de DMDOHEMA. La difficulté pour atteindre cette capacité maximale de charge en palladium a été de trouver un bon jeu de conditions. En effet, pour des concentrations trop élevées en malonamide le palladium est bien extrait mais il n'est pas possible de préparer des solutions aqueuses suffisamment concentrées pour atteindre la saturation ($[\text{Pd}]_{\text{aq}} \leq 50\text{g/L}$, pour des raisons de stabilité de la phase aqueuse même dans des temps d'utilisation courts). De plus, pour de faibles concentrations en malonamide, les solutions toluène-DMDOHEMA extraient mal le palladium et la saturation n'est pas atteinte, toujours à cause de la limite de concentration en palladium de la phase aqueuse. L'extraction à forte acidité a permis de contourner le problème avec une bonne extraction à faible concentration en DMDOHEMA.

Une solution de concentration variable en palladium (de 5 mM à 0,5 M) dans l'acide $[\text{HNO}_3] = 5\text{ M}$ est extraite par une solution toluène-*d*8/DMDOHEMA 0,1 M. Le bilan sur la quantité totale de palladium introduit est complet pour tous les points expérimentaux. Dans ces conditions, la saturation est atteinte pour un rapport d'environ $[\text{DMDOHEMA}] / [\text{Pd}]_{\text{éq org}} = 1,3$ (Figure 50). Ce rapport de 1,3 indique que le rapport $[\text{DMDOHEMA}] / [\text{Pd}]_{\text{éq org}} = 2$ n'est pas limitant pour l'extraction. Le rapport limite n'atteint pas la valeur de 1 mais cela peut s'expliquer par la quantité élevée de palladium extrait qui peut induire une variation de

volume. Sur l'échelle de volume utilisée dans ce travail, il est difficile de mesurer avec précision une variation de volume de l'ordre de 20%. Pour cette raison, le volume des phases n'a pas été mesuré et a été considéré comme constant.

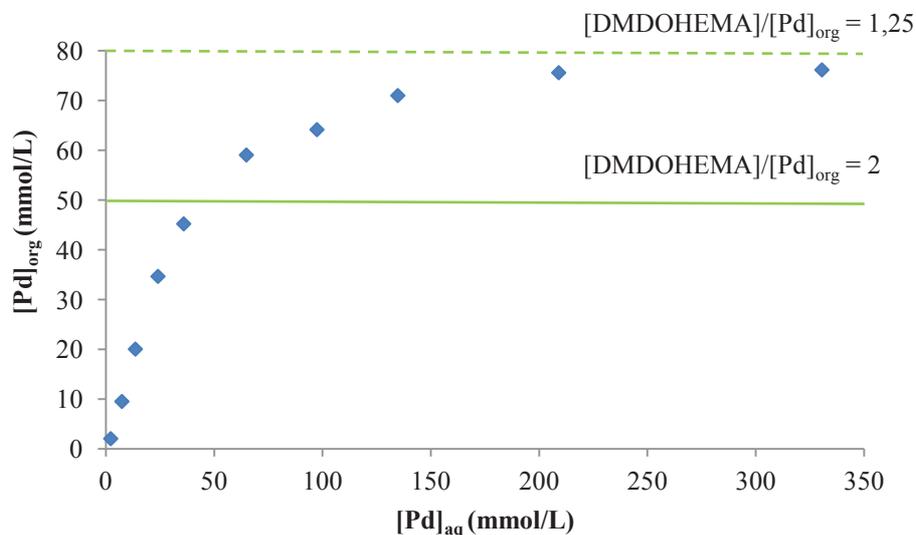


Figure 50 : Isotherme de saturation en palladium d'une phase toluène [DMDOHEMA] = 0,1 M par une solution aqueuse [HNO₃] = 5 M

La phase organique à saturation a été étudiée par RMN. En RMN-¹H, les déplacements chimiques des signaux méthyles du complexe varient par rapport aux déplacements du complexe seul ($\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$, Figure 51). De la même façon, le signal méthyle du DMDOHEMA libre n'est pas présent. En revanche, il y a du DMDOHEMA en excès et des signaux apparaissent (2,88 ; 2,79 et 2,74 ppm). En intégrant les signaux méthyles du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et les signaux du DMDOHEMA en excès, le rapport de $[\text{DMDOHEMA}] / [\text{Pd}]_{\text{éq org}} = 1,3$ est confirmé (ce rapport est le même que celui déterminé grâce à la mesure de la concentration en palladium par ICP). Dans la phase d'extraction, les signaux méthyles (du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et du DMDOHEMA en excès) se rapprochent, ce qui peut être interprété comme une interaction entre ces deux espèces. Etant donné qu'aucun échange n'a été observé entre le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et le DMDOHEMA libre en excès (Chapitre III, § I.A.1.a), cette interaction pourrait être due à la présence d'eau ou d'acide nitrique complexé au malonamide, ce qui expliquerait également le déplacement des signaux méthyles du DMDOHEMA.

En RMN-¹³C, les signaux du complexe sont très légèrement blindés par rapport aux signaux du complexe seul (Figure 27). Par ailleurs, les 20% de DMDOHEMA non lié au palladium ne semblent pas être du DMDOHEMA libre (absence de signal à 169,2 ppm). En

revanche, un pic intermédiaire à 171,5 ppm apparaît. Il est possible que ce nouveau pic corresponde au signal carbonyle du DMDOHEMA lié à l'acide.

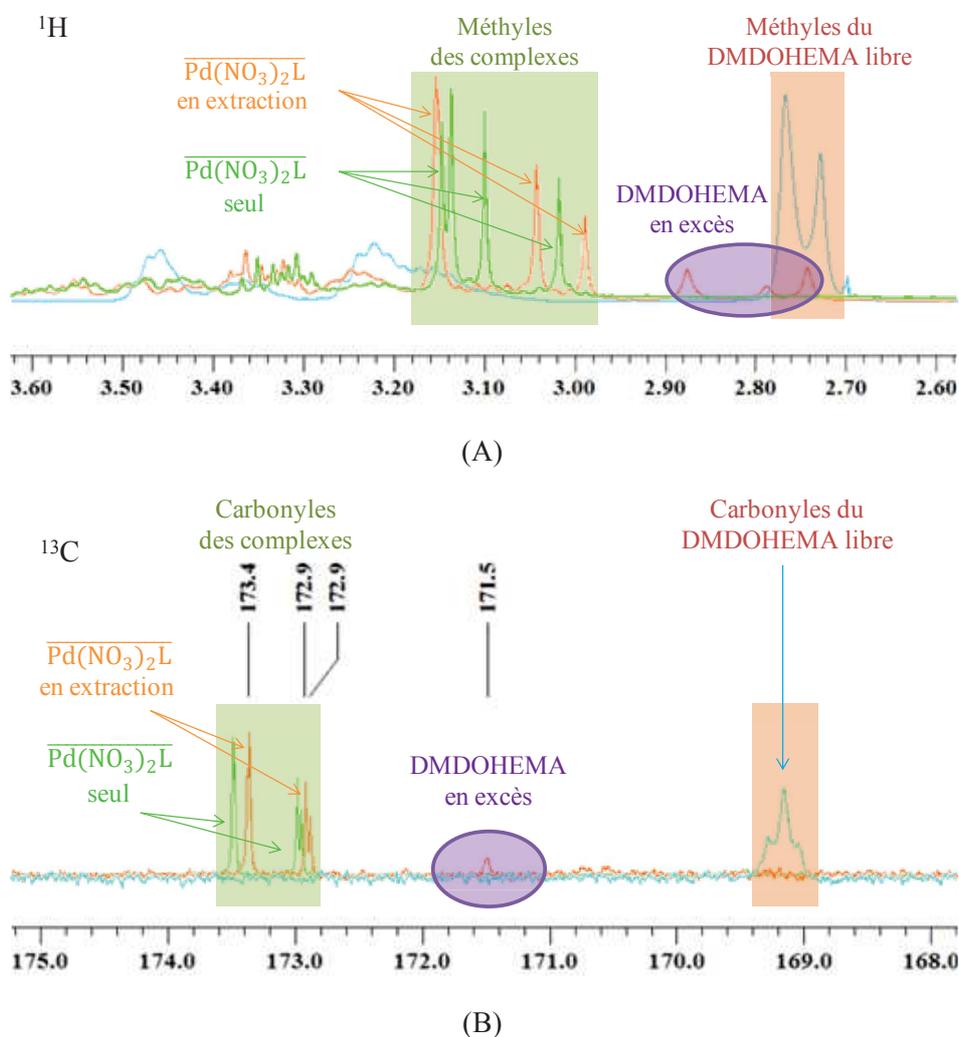
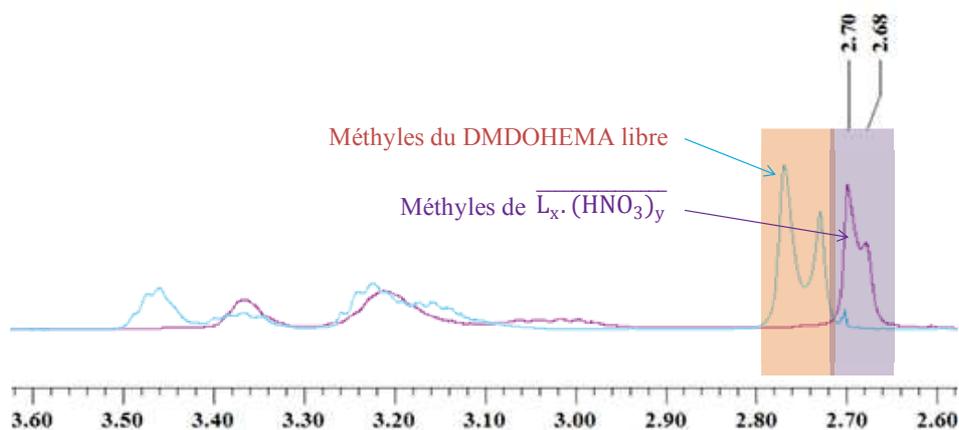


Figure 51 : RMN de phases organiques dans le toluène- d_8 . — phase d'extraction saturée en palladium ($[Pd]_{org} = 7,6 \cdot 10^{-2} M$) ; — phase organique synthétique de $\overline{Pd(NO_3)_2L}$; — DMDOHEMA seul dans le toluène
 (A) : RMN- 1H (2,6-3,6 ppm) ; (B) : RMN- ^{13}C (168-175 ppm)
 Conditions expérimentales : $[DMDOHEMA] = 0,1 M$; $[HNO_3]_{aq} = 5 M$

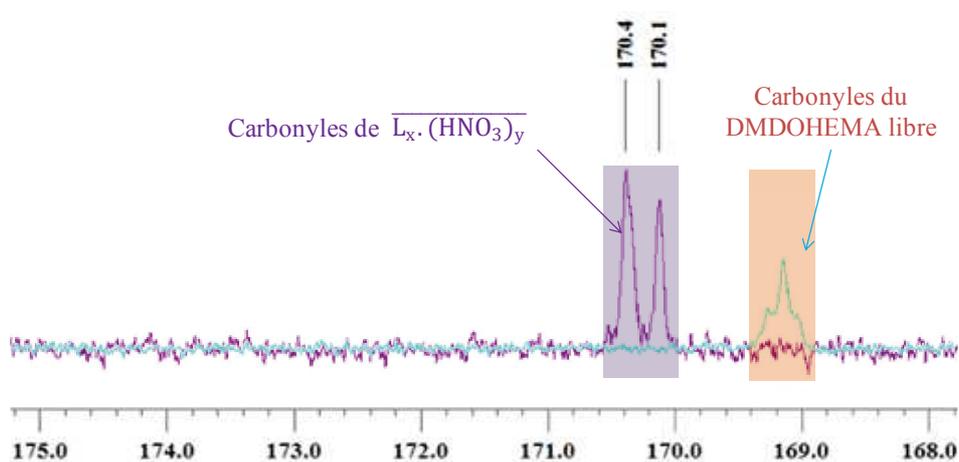
2. Etude RMN de $\overline{L_x \cdot (HNO_3)_y}$ et $\overline{L \cdot H_2O}$

L'acide nitrique et l'eau sont les deux espèces absentes lors de la préparation de phases organiques synthétiques (ne contenant que le complexe $\overline{Pd(NO_3)_2L}$). Cependant, l'acide et l'eau sont présents dans des phases issues de l'extraction. Afin de déterminer le comportement du DMDOHEMA en présence de l'acide dans le toluène, l'étude RMN suivante a porté sur une phase organique contactée à une phase aqueuse acide : une phase

organique [DMDOHEMA] = 0,1 M dans le toluène a été contactée avec une phase aqueuse [HNO₃] = 5 M. Dans ces conditions, les espèces de DMDOHEMA sont principalement monomériques ou dimériques puisque [DMDOHEMA] = CAC. Après établissement de l'équilibre, l'acide en phase organique est désextrait puis dosé. Le rapport [HNO₃]_{org} / [DMDOHEMA] mesuré est de 1,3. En RMN-¹H les signaux méthyles du DMDOHEMA libre se trouvent à 2,75 et 2,80 ppm. Dans le cas de la présence d'acide nitrique dans le milieu, ces signaux sont déplacés à 2,68-2,70 ppm (Figure 52). La différence est d'autant plus marquée en RMN-¹³C : le groupe des signaux carbonyles du DMDOHEMA libre se situe à 169,2 ppm. La présence d'acide déblinde ce signal et passe d'un groupe de pics à deux singulets à 170,4 et 170,1 ppm (étant donné l'allure asymétrique du pic à 170,4 ppm, ces singulets sont sans doute plus nombreux mais superposés). La présence d'acide nitrique dans un mélange DMDOHEMA-toluène affecte donc l'environnement électronique du DMDOHEMA en se complexant à ce dernier pour former des espèces $\overline{L_x \cdot (HNO_3)_y}$. On remarque que la totalité du malonamide est complexé par l'acide dans ces conditions.



(A)



(B)

Figure 52 : RMN d'une phase d'extraction d'acide nitrique dans le toluène.

A : RMN- ^1H (2,6-3,6 ppm) ; B : RMN- ^{13}C (168-175 ppm)

Conditions expérimentales : $[\text{DMDOHEMA}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$

A contrario, la présence d'eau seule ne modifie aucunement les spectres RMN (non représentés ici) du DMDOHEMA. Ainsi, il semble que les interactions H_2O -DMDOHEMA n'influencent que très peu l'environnement électronique du DMDOHEMA.

3. Interaction entre espèces $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ et $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$

Il a été précédemment démontré que les deux espèces $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et DMDOHEMA n'interagissent pas lorsqu'elles sont présentes dans le même milieu (Chapitre III, § II.B.1). Le but de l'étude suivante a été de démontrer qu'à l'inverse, dans le cas de la présence d'acide en plus dans le milieu, les nouvelles espèces formées $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ interagissent avec le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$.

Les phases d'extraction ont été étudiées par RMN ^1H et ^{13}C pour des concentrations plus faibles en palladium. Dans ces conditions, les deux espèces $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ et $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ sont susceptibles de coexister en quantité assez conséquente pour être observables.

Les RMN- ^1H (Figure 53) et les RMN- ^{13}C (Figure 54) de ces phases d'extraction permettent de faire plusieurs observations :

- Dans l'ensemble des expériences reportées sur ces figures, il n'y a pas de DMDOHEMA libre. Des signaux sont présents entre 2,7 et 2,8 ppm en RMN- ^1H . Ces signaux pourraient correspondre en partie aux signaux du DMDOHEMA libre (Figure 51) mais, en RMN- ^{13}C , l'absence des signaux des carbonyles du ligand libre écarte cette possibilité. De plus, il est peu probable que du ligand se trouve sous forme libre étant donné que dans les mêmes conditions, en l'absence de palladium, tout le malonamide interagit avec l'acide (Chapitre III, § I.A.2).

- Les signaux de l'espèce $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ seule (méthyles : 2,68 et 2,70, carbonyles : 170,1 et 170,4) sont déblindés en présence de palladium : les signaux méthyles sont déblindés et forment trois pics entre 2,72-2,87 ppm en RMN- ^1H ; les signaux carbonyles sont déblindés et forment trois pics carbonyles 170,3 et 170,8 ppm en RMN- ^{13}C . Ce déblindage augmente avec l'augmentation de la concentration en palladium, ce qui permet de conclure qu'il existe une interaction entre $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'en milieu moins concentré en palladium ($[\text{Pd}]_{\text{org}} = 0,02 \text{ M}$), la concentration de l'espèce $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ est plus importante, ce qui engendre un blindage plus important des signaux du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$. Ceci peut être interprété comme l'influence de cette espèce sur le complexe.

- Lorsque la concentration de palladium en phase organique augmente (de $[\text{Pd}]_{\text{org}} = 0,02 \text{ M}$ à $0,1 \text{ M}$) les signaux (méthyles dans le cas de la RMN- ^1H , carbonyles dans le cas de la RMN- ^{13}C) du DMDOHEMA dans le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ sont de plus en plus intenses. Lorsque la concentration en complexe augmente, les signaux du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ sont légèrement déblindés. Ceci indique qu'il existe une interaction entre le DMDOHEMA en excès (qui n'est pas libre) et le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$.

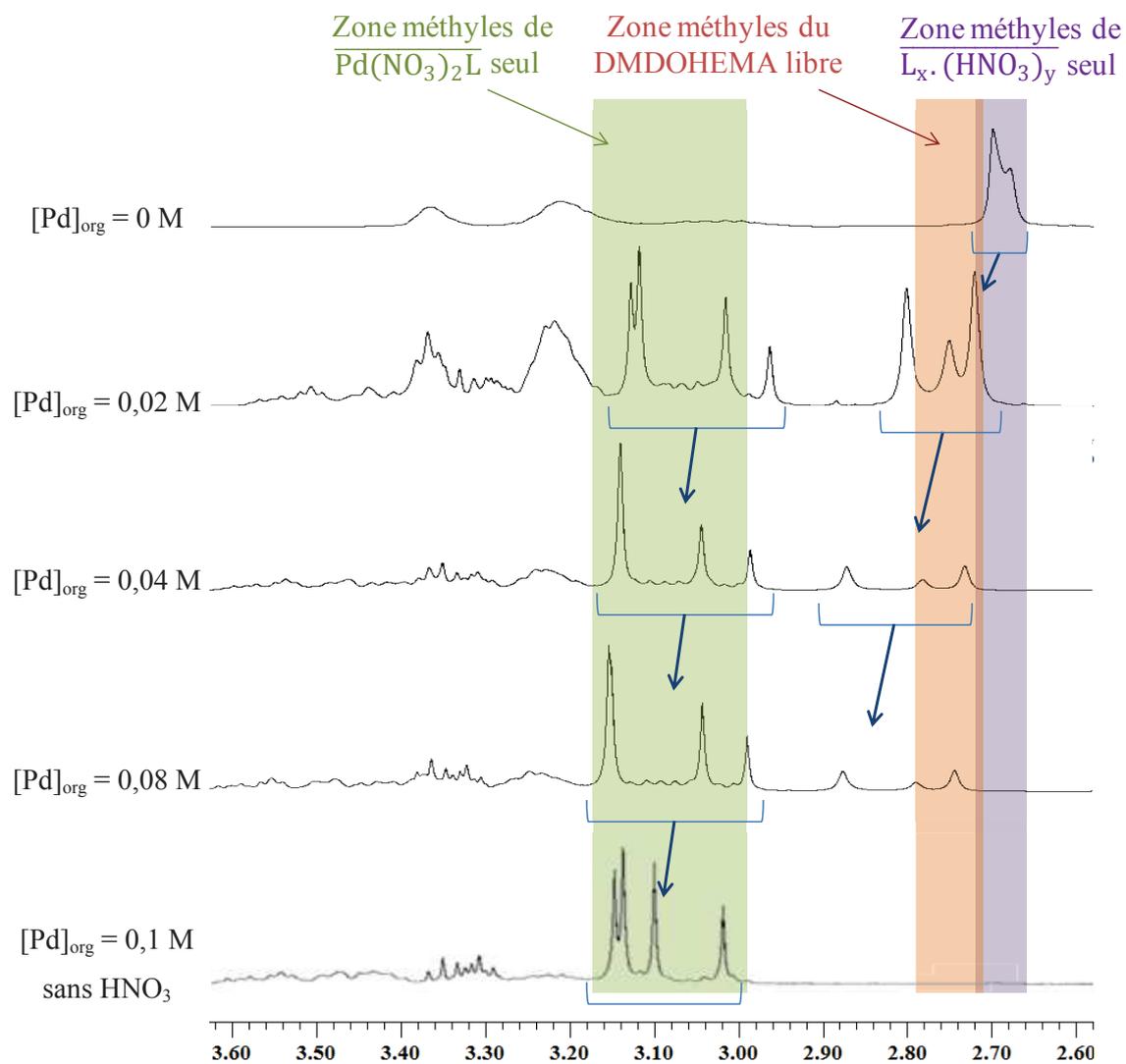


Figure 53 : RMN-¹H (2,6-3,6 ppm) de phases d'extraction dans le toluène-*d*8
Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,1 M ; [HNO₃]_{aq} = 5 M

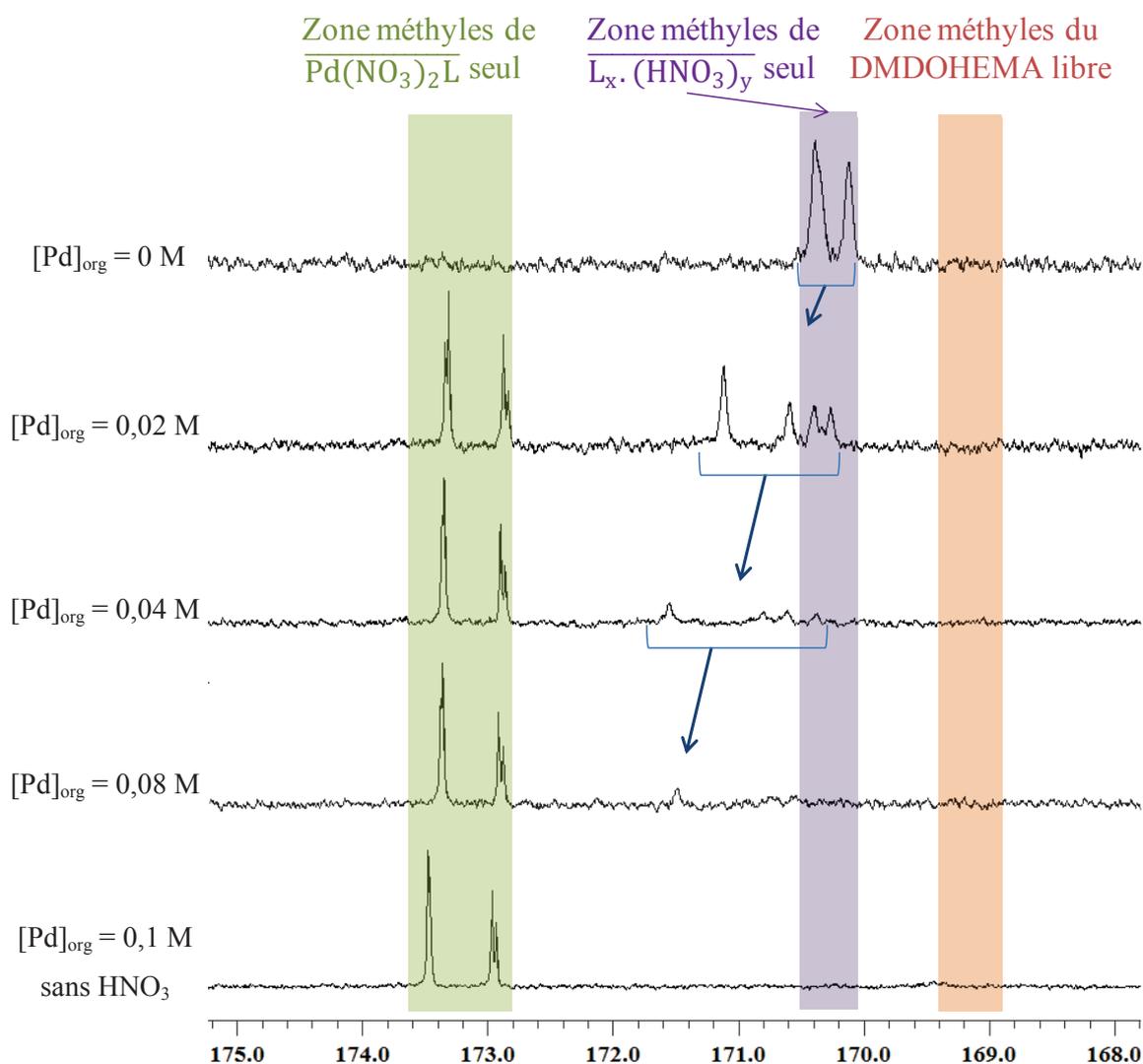


Figure 54 : RMN- ^{13}C (168-175 ppm) de phases d'extraction dans le toluène- d_8
 Conditions expérimentales : $[\text{DMDOHEMA}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HNO}_3]_{\text{aq}} = 5 \text{ M}$

Il a précédemment été prouvé qu'il existe très peu d'interactions entre le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et le DMDOHEMA libre (Chapitre III, § I.A.1.a). En revanche, cette étude prouve l'interaction entre les espèces $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$. La présence d'acide nitrique facilite donc l'interaction entre le DMDOHEMA en excès et le complexe de palladium (Figure 55).

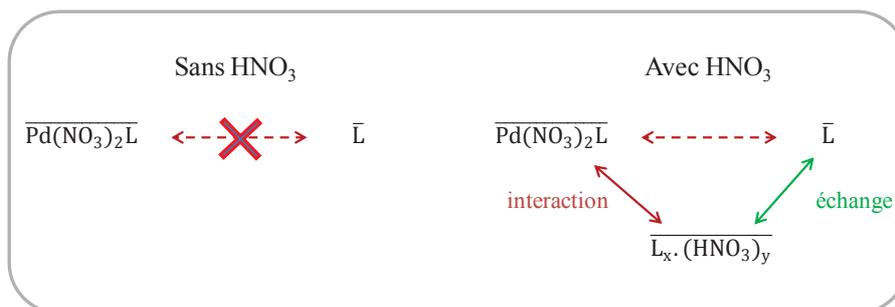
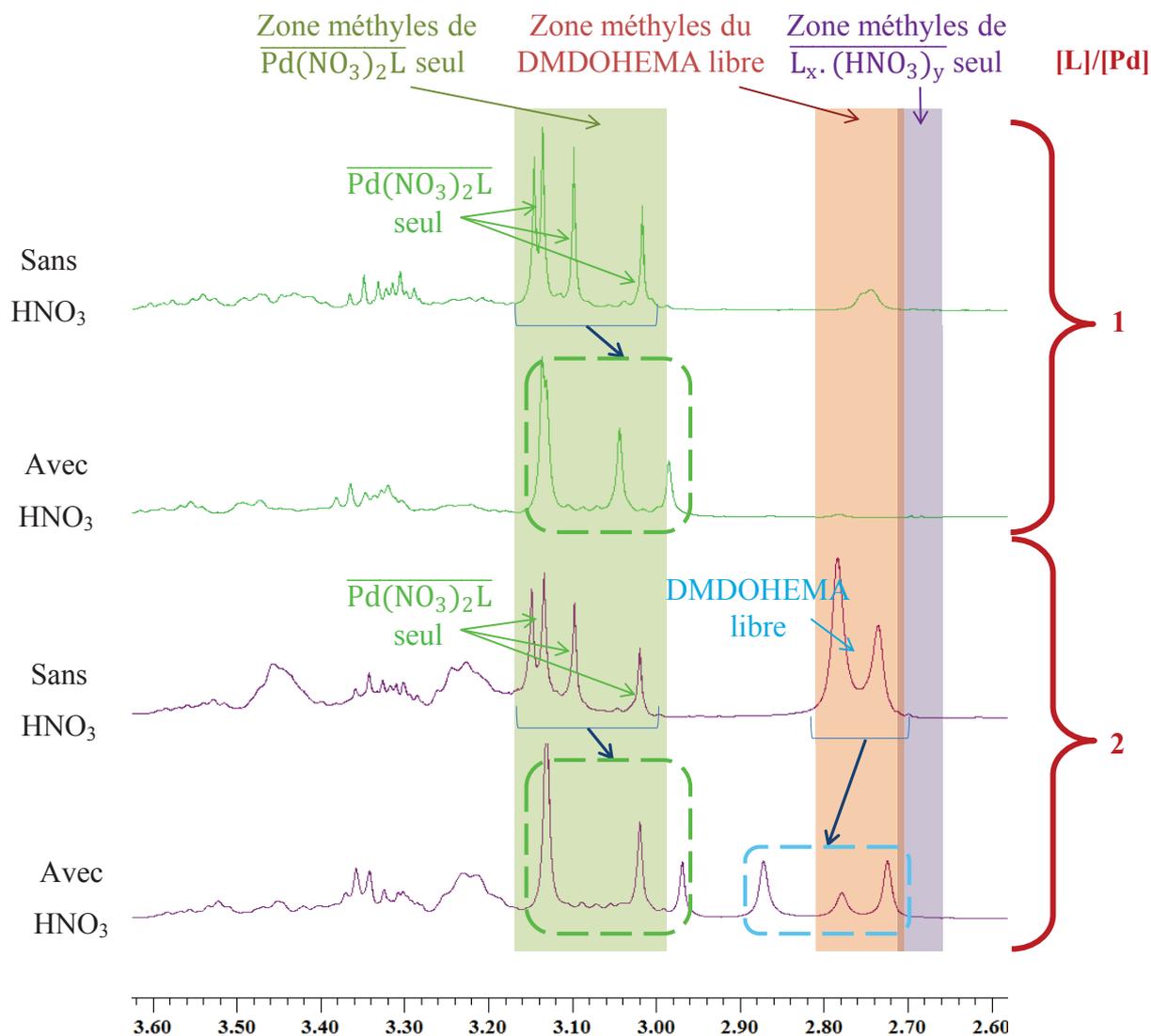


Figure 55 : Interactions entre espèces dans une phase organique toluène. L = DMDOHEMA

4. Phase organique synthétique avec acide.

Un équivalent d'acide nitrique a été ajouté aux phases organiques synthétiques ne contenant que palladium-DMDOHEMA-toluène afin d'observer l'effet de l'acide sur le système. Les déplacements chimiques des espèces présentes dans le système ont été étudiés par RMN- ^1H (Figure 56) et les RMN- ^{13}C (Figure 57).



**Figure 56 : RMN ^1H (2,6-3,6 ppm) de phases organiques synthétiques Pd-DMDOHEMA ([DMDOHEMA]=0,1 M) dans toluène- d_8 , avec ou sans ajout de HNO_3 (1 équivalent), 298 K
— 1 : 1 / Pd : DMDOHEMA; — 1 : 2 / Pd : DMDOHEMA**

De l'acide (un équivalent) a été ajouté à un mélange DMDOHEMA : Pd (1 : 1). Cet ajout induit un léger blindage des signaux du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ (RMN- ^1H : méthyles du complexe sans acide : 3,02 ; 3,10 ; 3,14 et 3,15 ppm, avec acide : 2,98 ; 3,04 ; 3,13 et 3,13 ppm. RMN- ^{13}C : carbonyles du complexe sans acide : 172,9 ; 173,0 et 173,5 ppm, avec acide : 172,8 ; 172,9 et 173,3 ppm). Le blindage des signaux peut être dû à l'interaction

$\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}\text{-HNO}_3$ ou à un effet du changement de milieu. En revanche, les signaux de $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ ne sont pas observés malgré l'ajout d'acide, ce qui implique une plus grande affinité du DMDOHEMA pour le palladium. Le fait qu'il n'y ait pas de nouveau signal mais que les signaux du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ soient déplacés (en RMN ^1H et ^{13}C) indique que l'acide se lie au complexe existant.

Dans le cas où l'acide a été ajouté à un mélange DMDOHEMA : Pd (2 : 1), l'ajout d'acide nitrique (un équivalent) induit un blindage des signaux du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ (RMN- ^1H : méthyles du complexe sans acide : 3,02 ; 3,10 ; 3,14 et 3,15 ppm, avec acide : 2,97 ; 3,02 et 3,13 ppm. RMN- ^{13}C : carbonyles du complexe sans acide : 172,9 ; 173,0 et 173,5, avec acide : 172,8 ; 172,9 et 173,3 ppm) ainsi qu'un déblindage des signaux du DMDOHEMA en excès (RMN- ^1H : méthyles du DMDOHEMA en excès sans acide : 2,72 et 2,78 ppm, avec acide : 2,72 ; 2,78 et 2,87 ppm. RMN- ^{13}C : carbonyles du DMDOHEMA en excès sans acide : 169,2 ppm, avec acide : 170,4 ; 170,7 et 170,9 et 171,7 ppm). La similitude entre les signaux du DMDOHEMA en excès après ajout de l'acide et ceux des phases d'extraction (Figure 53 et Figure 54) est notable. En présence d'un excès de DMDOHEMA, l'acide se lie à ce dernier. On ne peut donc pas traiter indépendamment l'acide et le palladium extrait en phase organique puisque l'influence de l'un sur l'autre est réelle. Dans l'hypothèse d'une certaine synergie existante entre l'extraction de l'acide nitrique et du palladium, il est possible qu'il existe une espèce de type $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L} \cdot \text{L} - \text{HNO}_3}$. L'extraction d'une telle espèce permet d'expliquer le déplacement du signal du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ ainsi que celui de l'espèce $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$.

La co-extraction de métaux avec l'acide a déjà été évoquée dans la littérature mais le mécanisme d'extraction n'est pas mentionné.¹⁹ Cette co-extraction est difficile à mettre en évidence car les extractions sont effectuées dans un milieu très acide et dans les conditions expérimentales $[\text{M}^{\text{m}+}] \ll [\text{HNO}_3]$ et la différence d'acide extrait selon la présence de métaux ou non est faible et difficilement mesurable.

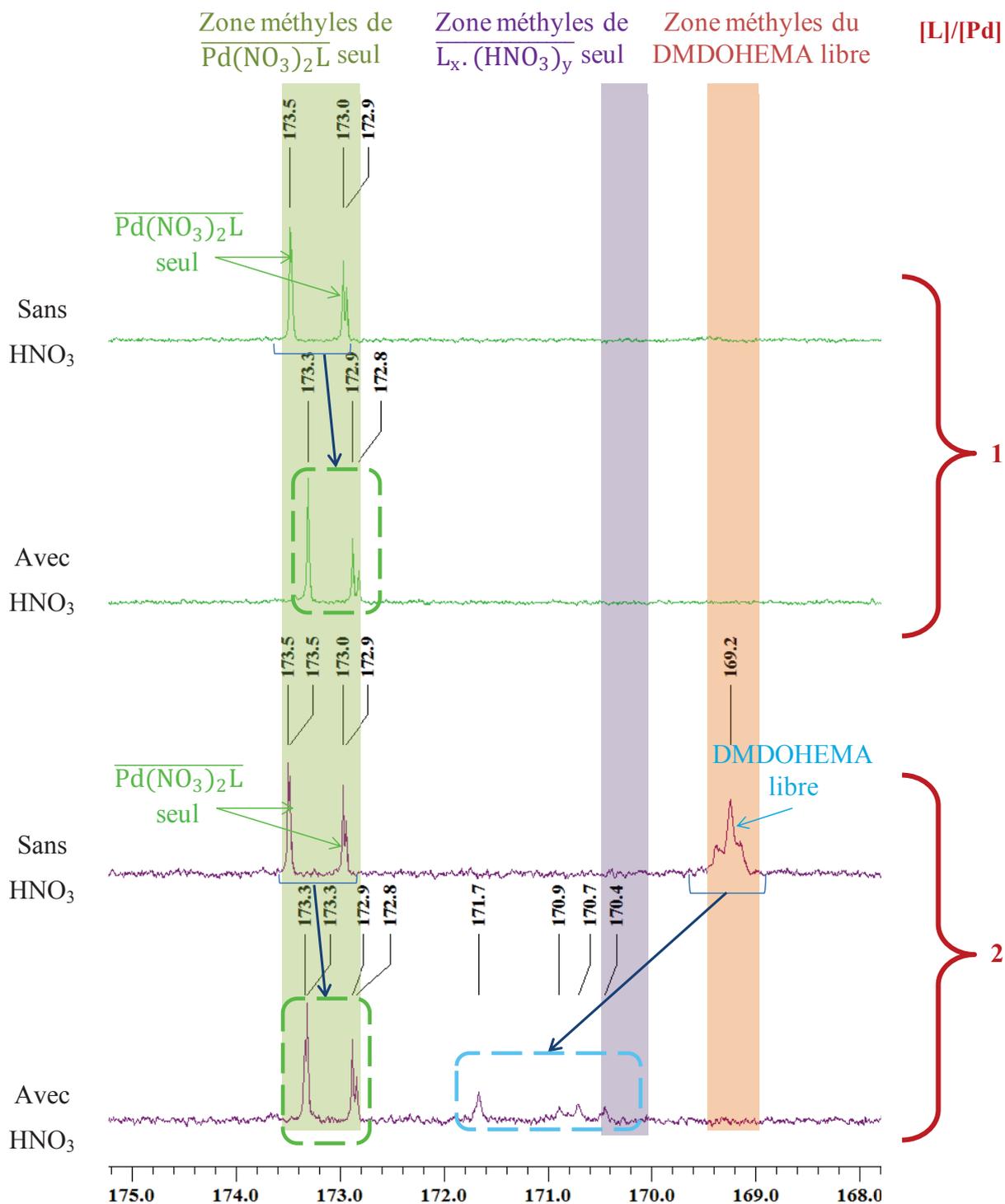
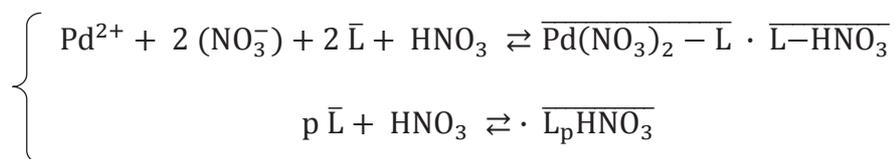


Figure 57 : RMN ^{13}C (175-168 ppm) de phases organiques synthétiques Pd-DMDOHEMA 0,1 M dans toluène- d_8 , avec ou sans ajout de HNO_3 (1 équivalent), 298 K
 — 1 : 1 / Pd : DMDOHEMA; — 1 : 2 / Pd : DMDOHEMA

5. Conclusion

Au regard de ces résultats les comportements du palladium et de l'acide ne semblent pas totalement dissociés. L'hypothèse faite est que l'acide présent en extraction a un rôle particulier dans l'extraction, indissociable de celui du palladium. Un mécanisme proposé pour cette synergie est le suivant :



B. Saturation de phases synthétiques

L'interaction entre le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \text{L}}$ et $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ dans le toluène a été mise en évidence dans le paragraphe précédent. L'étude suivante a eu pour but de déterminer l'influence de la présence d'acide sur la capacité de charge maximale en palladium d'une phase organique obtenue par dissolution de nitrate de palladium dans une phase toluène-DMDOHEMA.

1. Saturation en milieu peu concentré

La saturation a été étudiée dans un mélange toluène-DMDOHEMA (52 mM).

a) Influence de HNO_3 et H_2O

Les différentes conditions expérimentales qui ont été testées pour la synthèse des phases organiques sont illustrées Figure 58 et numérotées de 1 à 8. Deux quantités différentes de palladium ont été introduite dans les phases organiques : dans l'une, un équivalent de nitrate de palladium poudre a été ajouté au mélange toluène-DMDOHEMA 52 mM et dans l'autre, un équivalent en excès a été ajouté (rapport $[\text{Pd}]_{\text{tot}} = 1$ ou $2 \times [\text{DMDOHEMA}]$). Une fois l'équilibre atteint, la concentration en palladium de ces solutions est dosée après désextraction. La concentration de palladium dissous mesurée est nommée $[\text{Pd}]_{\text{initiale}}$. Ces solutions, de concentration en palladium solubilisé $[\text{Pd}]_{\text{initiale}}$, sont en équilibre avec du palladium hydrolysé et/ou du nitrate de palladium dans les deux jeux de conditions expérimentales.

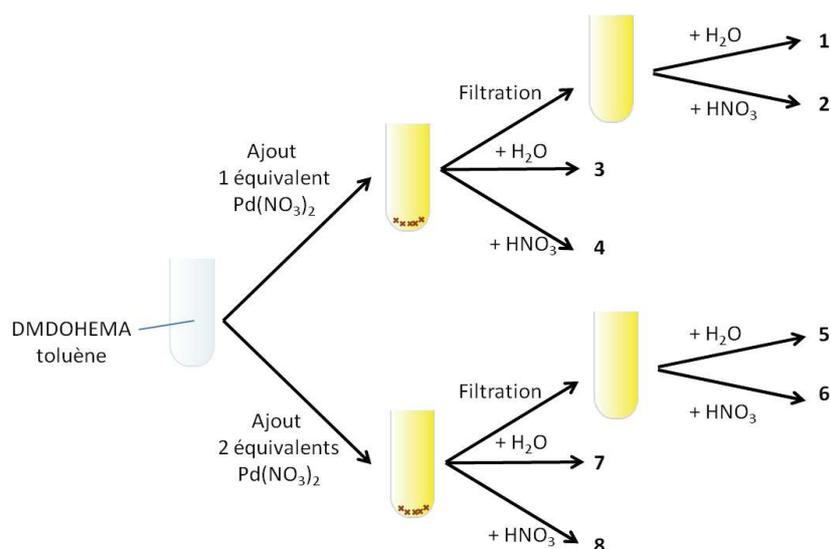


Figure 58 : Illustration des différentes conditions expérimentales testées lors des expériences de dissolution de palladium dans des phases toluène-DMDOHEMA

Ces solutions sont filtrées afin d'avoir simplement une phase liquide homogène (exempte de nitrate palladium solide), ou bien non filtrées pour avoir toujours du palladium en excès (quelle que soit sa spéciation). À ces solutions est ajouté du HNO_3 (un équivalent) ou H_2O (un équivalent). Le palladium en solution est ensuite de nouveau dosé après dés-extraction (Tableau 8).

Cette expérience permet de déterminer l'influence de HNO_3 et H_2O sur la capacité de charge en palladium de la phase DMDOHEMA-toluène. L'impact de la présence de ces solutés peut être négatif (relargage de palladium) à cause de la compétition entre le palladium et ces solutés pour les sites de coordination du DMDOHEMA mais également positif (augmentation de la concentration en palladium de la phase liquide), puisque l'acide peut favoriser la co-extraction du palladium.

Tableau 8 : Influence de HNO_3 et H_2O sur la saturation d'une phase DMDOHEMA d'environ 52 mM dans le toluène

	N°	$[\text{Pd}]_{\text{initiale}}$ (mmol/L)	Filtration	Ajout (1 équiv.)	$[\text{Pd}]$ après ajout (mmol/L)	Différence (%) de $[\text{Pd}]_{\text{initiale}}$
Saturation : $[\text{Pd}]_{\text{tot}} =$ 2 [DMDOHEMA]	1	51,7		H_2O	48,2	6,8%
	2	51,7	Oui	HNO_3	47,8	7,5%
	3	53,1		H_2O	50,5	4,9%
	4	50,4	Non	HNO_3	49,3	2,0%
$[\text{Pd}]_{\text{tot}} =$ [DMDOHEMA]	5	49,1		H_2O	44,0	10,3%
	6	49,2	Oui	HNO_3	46,2	6,2%
	7	48,2		H_2O	47,6	1,3%
	8	48,6	Non	HNO_3	45,9	5,5%

Dans le cas de la présence de palladium en excès ($[Pd]_{tot} = 2 \times [DMDOHEMA]$), la concentration initiale est $[Pd]_{initiale} \geq 50,4 \text{ mM}$, ce qui correspond à un taux $[Pd]_{initiale} / [DMDOHEMA] \geq 0,97$. Ce taux proche de 1 indique que la totalité du DMDOHEMA complexe le palladium sous forme $Pd(DMDOHEMA)(NO_3)_2$. Dans le cas où un équivalent de palladium est introduit ($[Pd]_{tot} = [DMDOHEMA]$), la concentration atteint $[Pd]_{initiale} / [DMDOHEMA] \geq 0,93$. Ce résultat indique que tout le palladium disponible est complexé par le DMDOHEMA si l'on prend en compte l'hydrolyse partielle du palladium. Sachant que l'erreur sur l'ensemble des mesures effectuées par ICP est d'environ 5%, il est difficile de conclure finement sur un effet de l'acide nitrique et/ou de l'eau étant donné que lors de l'ajout de ces solutés la variation de concentration en palladium est plus faible que l'erreur expérimentale. Il est tout de même possible d'affirmer que ces solutés n'ont pas d'effet constaté sur la solubilisation du palladium dans les limites de détections expérimentales. Dans le cas où les solutions sont filtrées avant l'ajout, l'écart entre concentration initiale / concentration après ajout est plus important. Cela signifie sans doute que des micro-phases aqueuses enrichies en palladium se forment. Dans le cas non-filtré, du palladium solide en excès est solubilisé par déplacement de l'équilibre (même dans le cas $[Pd]_{tot} = [DMDOHEMA]$).

2. Saturation en milieu concentré

La saturation a été étudiée dans un mélange toluène-DMDOHEMA dix fois plus concentré que précédemment (0,5 M).

a) *Influence de HNO₃ et H₂O*

Le mode opératoire a été le même que dans la partie précédente. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 9.

De la même façon que précédemment, dans le cas où un équivalent de palladium en excès est ajouté dans la solution, $[Pd]_{initiale} / [DMDOHEMA] \geq 0,90$. Dans le cas où $[Pd]_{tot} = [DMDOHEMA]$, la concentration atteint $[Pd]_{initiale} / [DMDOHEMA] \geq 0,86$. Bien que l'effet soit faible, l'ajout des solutés HNO₃ ou H₂O défavorise la solubilisation de palladium en phase organique pour des concentrations élevées proches de la saturation. Cependant, il faut tenir compte d'un autre phénomène : les quantités toluène-DMDOHEMA étant constantes, la solubilisation de HNO₃ ou H₂O dans la phase organique à faible concentration comme dans le cas précédent est possible et il y a donc peu de micro-phases aqueuses. En revanche, pour de

plus fortes concentrations en HNO_3 ou H_2O , ces gouttelettes sont présentes en plus grande quantité et ont tendance à désextraire le palladium de la phase organique. La diminution de la concentration en palladium dans la phase organique peut être due à cet artéfact.

Tableau 9 : Influence de HNO_3 et H_2O sur la saturation d'une phase DMDOHEMA 0,5 M dans le toluène

	<i>N°</i>	<i>C_{initiale} (mol/L)</i>	<i>Filtration</i>	<i>Ajout (1 équiv.)</i>	<i>[Pd]après ajout (mol/L)</i>	<i>Différence (% de C_{initiale})</i>
Saturation : [Pd] _{tot} = 2 [DMDOHEMA]	1	0,468	Oui	H_2O	0,473	-1,2%
	2	0,468		HNO_3	0,448	4,3%
	3	0,513	Non	H_2O	0,458	10,9%
	4	0,483		HNO_3	0,448	7,4%
[Pd] _{tot} = [DMDOHEMA]	5	0,448	Oui	H_2O	0,416	3,9%
	6	0,448		HNO_3	0,408	9,0%
	7	0,476	Non	H_2O	0,423	11,2%
	8	0,481		HNO_3	0,416	13,6%

Les résultats obtenus dans ces phases organiques synthétiques a mis une fois de plus en évidence le rapport limite $[\text{Pd}]_{\text{org}} / [\text{DMDOHEMA}] = 1$. Il a été prouvé précédemment l'interaction qu'il existe entre l'acide nitrique et le palladium en phase organique. En revanche, au regard de ces résultats, l'acide nitrique n'a que peu d'effet sur la solubilité du palladium dans la phase organique.

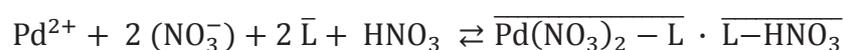
VI. Conclusion

La méthode des pentes indique que deux malonamides sont nécessaires pour extraire un palladium dans l'heptane comme dans le toluène. D'un point de vue moléculaire, seul le complexe Pd(DMDOHEMA)(NO₃)₂ a pu être mis en évidence. L'espèce [PdL₂]²⁺ avec les contre-ions en seconde sphère de coordination ne semble donc pas exister dans les limites de nos conditions expérimentales (ou alors en quantité infime).

La seconde hypothèse avancée pour expliquer ces stœchiométries est la présence d'agrégats. L'étude supramoléculaire a permis de démontrer l'existence d'agrégats dans l'heptane ce qui peut expliquer ce coefficient stœchiométrique de deux malonamides. En revanche il a été démontré qu'il n'y a pas d'agrégation du DMDOHEMA dans le toluène. L'ajout d'acide au système DMDOHEMA/toluène n'induit que peu d'agrégation. L'agrégation de ce système n'est obtenue que lors de l'ajout de palladium. La concentration en palladium étant très faible lors de l'étude par la méthode des pentes, l'agrégation ne peut expliquer la stœchiométrie obtenue par cette méthode.

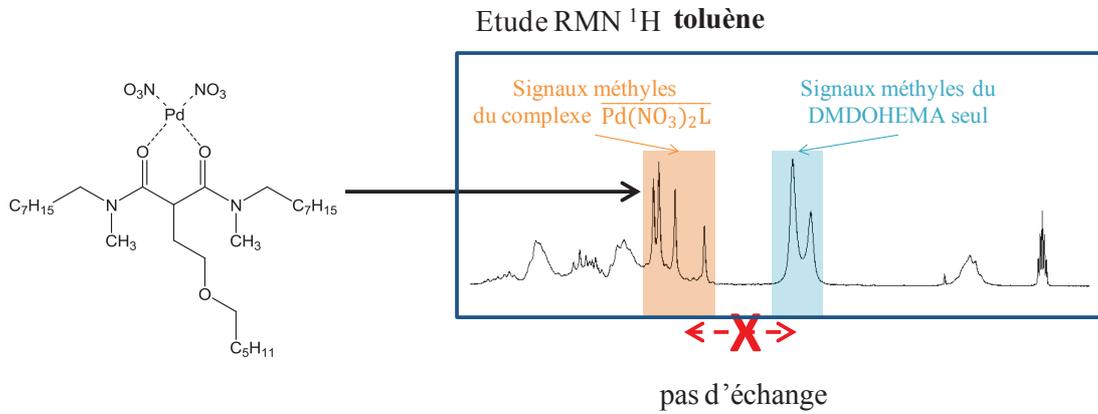
En tenant compte de la proportion d'acide lié au DMDOHEMA qui est en compétition avec l'extraction de palladium, les pentes observées dans les deux diluants varient. Dans l'heptane, en tenant compte de la proportion de DMDOHEMA libre, la pente de 2,7 peut s'expliquer par la présence d'agrégats qui facilitent l'extraction du palladium. En revanche dans le toluène cette pente varie très peu en tenant compte de l'acide extrait : elle reste très proche de 2 et ne peut s'expliquer ni par la chimie de coordination ni par la présence d'agrégats.

Enfin le rôle de l'acide nitrique a été étudié. L'acide est complexé par le DMDOHEMA dans les phases toluène. Le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ n'a que peu d'interaction avec le DMDOHEMA libre mais les complexes $\overline{\text{L}_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$ et $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ sont en interaction. Cette interaction particulière permet de supposer que ces complexes acide-DMDOHEMA sont impliqués dans l'extraction du palladium dans le toluène selon le mécanisme suivant :



Cette hypothèse de mécanisme devra par la suite être validée par des études complémentaires (modélisation...).

Analyse de la structure en solution



Etude supramoléculaire

toluène

DMDOHEMA non agrégé

$[\text{DMDOHEMA}] = 0,3\text{M}$, $[\text{HNO}_3] = 5\text{M}$

$D_{\text{Pd}} = 8,4$, $I_0 = 0,04 \text{ cm}^{-1}$

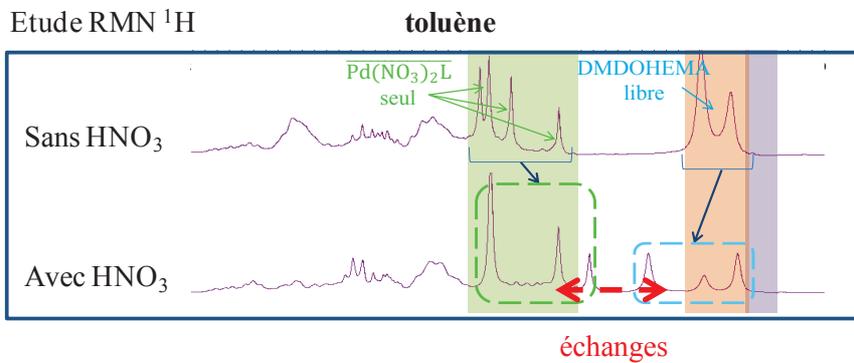
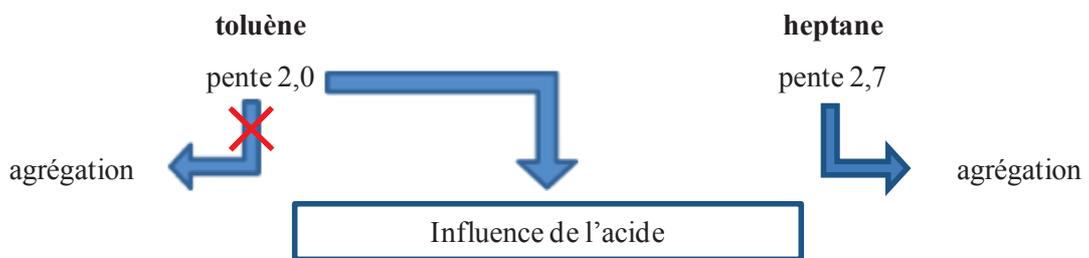
heptane

DMDOHEMA agrégé

$[\text{DMDOHEMA}] = 0,3\text{M}$, $[\text{HNO}_3] = 5\text{M}$

$D_{\text{Pd}} = 9,4$, $I_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$

Mécanisme d'extraction



Chapitre IV

Comparaison de l'extraction palladium / lanthanides

Dans certains procédés utilisant le DMDOHEMA dans les hydrocarbures, le palladium est co-extrait dans la phase organique avec les lanthanides légers. L'étude détaillée de l'extraction du palladium a été effectuée dans les chapitres précédents. Le chapitre précédent montre l'importance de l'acide nitrique dans l'extraction du palladium. Dans le même temps, il a été prouvé que l'agrégation du milieu n'est pas nécessaire pour l'extraction du palladium. Dans le cas des lanthanides, l'importance d'avoir un milieu agrégé pour une bonne extraction a été avancée.^{18, 125, 128} Malgré cette différence, l'extraction conjointe du palladium et des lanthanides est possible avec le DMDOHEMA. Les études développées dans ce chapitre visent à expliquer ce qui peut conduire ces métaux, aux caractéristiques physico-chimiques différentes, à avoir un comportement similaire en extraction. Pour cela, leurs comportements seront tant comparés d'un point de vue moléculaire dans la formation de complexes qu'étudiés dans diverses conditions d'extraction, menant ou non à leur séparation.

I. Propriétés des lanthanides

Les lanthanides sont des éléments qui occupent une place particulière dans le tableau périodique. Ils se caractérisent par le remplissage des couches $4f$.¹²⁹ Il est intéressant de rappeler leurs propriétés physico-chimiques.

A. Propriétés électroniques

Les lanthanides sont constitués du lanthane et des quatorze éléments suivants dans le tableau périodique, caractérisés par additions successives d'un électron $4f$ à la configuration du lanthane. Du fait que les électrons $4f$ sont proches du noyau, ils ne participent pas facilement à la formation de liaison chimique.¹³⁰ Le remplissage des orbitales $4f$ étant la seule différence électronique entre les lanthanides, leurs rayons ioniques sont donc assez proches.

B. Etats d'oxydation

Le degré d'oxydation (+III) est caractéristique des lanthanides.¹²⁹ Les états d'oxydation des lanthanides ont été résumés dans le Tableau 10. Les états les plus stables en phase aqueuse sont en gras et les très instables en italique.

Tableau 10: Etats d'oxydation des lanthanides¹⁹

Série des lanthanides															
Numéro atomique	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Elément	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Degré d'oxydation	III	III <i>IV</i>	<i>II</i> III <i>IV</i>	<i>II</i> III <i>IV</i>	III	II III	II III	III	III <i>IV</i>	<i>II</i> III <i>IV</i>	<i>II</i> III	III	<i>II</i> III	II III	III

C. Rayons ioniques et nombres de coordination

Les nombres de coordination des ions lanthanides observés dans les composés solides varient entre 3 et 12, selon le degré d'oxydation et les ligands impliqués.¹³¹ Les structures 8-9 coordonnées sont les plus courantes pour les complexes en milieu aqueux et semblent l'être également dans les diluants non-aqueux.

Les rayons ioniques, pour un nombre de coordination égal à 6 ou 8, sont répertoriés dans le Tableau 11. Les valeurs utilisées sont celles de Shannon.²⁶

Tableau 11 : Rayons ioniques des ions Ln³⁺ (NC = nombre de coordination)

Ion Ln ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
Rayon ionique (Å) NC = 6	1,032	1,010	0,990	0,983	0,970	0,958	0,947	0,938
Rayon ionique (Å) NC = 8	1,16	1,143	1,126	1,109	1,093	1,079	1,066	1,053
Ion Ln ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺	
Rayon ionique (Å) NC = 6	0,923	0,912	0,901	0,890	0,880	0,868	0,861	
Rayon ionique (Å) NC = 8	1,04	1,027	1,015	1,004	0,994	0,985	0,977	

Il existe une contraction régulière du rayon atomique le long de la série $4f$ lorsque le numéro atomique augmente. Cette variation résulte essentiellement de l'accroissement de la charge effective positive sur le noyau depuis le lanthane jusqu'au lutétium. Ce phénomène est appelé « contraction lanthanidique ». Comme le montre le Tableau 11, les rayons sont assez proches et varient entre 0,86 Å et 1,03 Å, pour un nombre de coordination de 8.

D. Hydratation

Tous les cations métalliques en solution aqueuse interagissent fortement avec les molécules d'eau, d'autant plus s'ils sont très chargés. La première sphère d'hydratation, ou sphère interne, est constituée de molécules d'eau qui lui sont directement liées. Le nombre de molécules d'eau dans cette zone est appelé nombre d'hydratation. Une seconde sphère plus étendue, appelée sphère externe, est une zone où les molécules d'eau sont fortement influencées par la densité de charge du cation. En solution aqueuse, les rayons hydratés des lanthanides(III) sont compris entre 4,5 Å et 4,7 Å.¹³²

Les éléments f ont un nombre d'hydratation en sphère interne important (8-9) et qui diminue avec le numéro atomique (Figure 59).¹³³ Le rayon ionique est plus élevé pour le lanthane que pour le lutétium (1,03 et 0,86 Å respectivement), ce qui a pour conséquence une meilleure hydratation du lanthanide léger. Cette hydratation du métal a pour conséquence une meilleure hydrophilie des lanthanides légers.¹³⁴

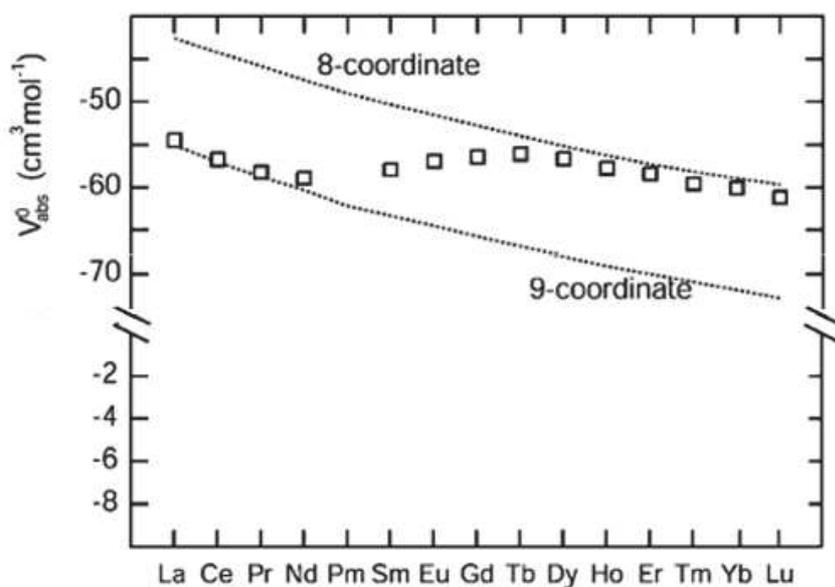


Figure 59 : Nombre d'hydratation des lanthanides¹³³

E. Modèle HSAB

Les lanthanides(III) sont considérés comme des espèces dures du fait de leur faible polarisabilité. Les orbitales $4f$ ont une faible extension radiale et sont ainsi protégées des interactions avec les ligands par les couches saturées

II. Extraction des éléments f

Beaucoup d'extractants ont été étudiés pour l'extraction des éléments f .^{15, 17} Les malonamides sont particulièrement étudiés dans ce contexte. L'effet chélatant des malonamides permet l'extraction de solutions de cations divalents (Pd^{2+}) et trivalents tels que (Fe^{3+}), les actinides (An^{3+}) et les lanthanides (Ln^{3+}) à l'état d'oxydation +III. Le choix des diamides s'est imposé assez rapidement dans les procédés de séparation poussée développés au CEA.

A. Propriétés extractantes

L'extraction de plusieurs lanthanides par des phases organiques de DMDOHEMA ($[\text{DMDOHEMA}] \approx 0,7 \text{ M}$) dans l'heptane contactées à des phases aqueuses acides ($[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$, $[\text{LiNO}_3] = 2 \text{ M}$), a été étudiée (Figure 60).¹³⁵ Lors de l'extraction des lanthanides, on remarque que les valeurs de D chutent lorsque le numéro atomique augmente. Une explication avancée pour expliquer cette diminution de D est l'encombrement stérique : le cation devient plus petit quand le numéro atomique augmente, il est alors plus difficile de lier trois nitrates et deux ligands autour de l'atome. La densité électronique des lanthanides varie également et a une influence sur la chimie de coordination des lanthanides.

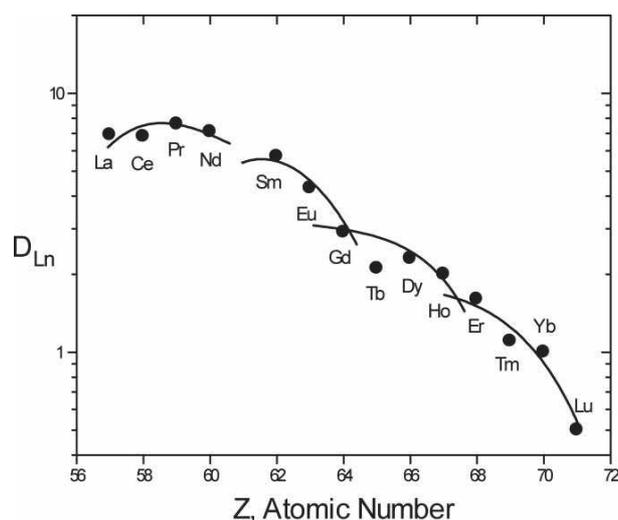


Figure 60 : Distribution des lanthanides lors de l'extraction par DMDOHEMA (0,7 M), [HNO₃] = 1 M, [LiNO₃] = 2 M, dans le dodécane¹³⁵

Par la méthode des pentes, il a été démontré que la stœchiométrie de la réaction d'extraction des lanthanides par le DMDOHEMA est la suivante :



où L représente le DMDOHEMA.

Diverses stœchiométries d'extraction pour le DMDOHEMA ont été trouvées dans la littérature.^{18, 21} Dans l'heptane, une pente de 2 a été déterminée dans des conditions acides ([HNO₃] = 3 M) et de 3 dans des conditions dites « neutres » ([LiNO₃] = 2,83 M). Cependant, ce simple équilibre ne suffit pas à expliquer le comportement des lanthanides lors de l'extraction par le DMDOHEMA, notamment à cause du transfert de HNO₃ en milieu organique, des agrégats et de la protonation partielle du ligand. La présence de plusieurs espèces neutres de type $\overline{M(NO_3)_3L_n}$ (n variant de 2 à 6) en phase organique a été mise en évidence suivant la composition des phases aqueuses et organiques mises en jeu.^{18,19,21} Ainsi, pour de relativement faibles concentrations de nitrate d'euprium ([Eu(NO₃)₃]_{init,aq} = 0,1 M), un complexe $\overline{Eu(NO_3)_3L_4}$ majoritaire a été identifié quelle que soit la concentration d'extractant (de 0,1 à 1 M). Pour une concentration de diamide de l'ordre de 0,5 M, une augmentation de la concentration de nitrate d'euprium conduit à l'apparition de nouvelles espèces de stœchiométrie $\overline{Eu(NO_3)_3L_3}$ et $\overline{Eu(NO_3)_3L_2}$.

B. Organisation supramoléculaire

Les études des agrégats du DMDOHEMA et du DMDBTDMA (un autre malonamide, de structure proche du DMDOHEMA, souvent étudié dans le cadre du retraitement du combustible) sont reportées dans le Chapitre I, § I.A.6 (Tableau 1).

L'extraction des lanthanides en milieu nitrique par les malonamides dans des diluants hydrocarbonés linéaires ou ramifiés dépend en partie de l'agrégation. Ellis a comparé l'extraction du cérium par le DMDBTDMA dans deux milieux d'extraction : un neutre et un acide.¹³⁶ Le système neutre est composé, avant extraction du métal, d'agrégats d'environ quatre malonamides avec un cœur peu hydraté. Lors de l'extraction de Ce(III), les micelles inverses incorporent de l'eau, s'agrandissent et doivent se réorganiser, ce qui n'est pas favorable à l'extraction. En milieu acide, le système contient initialement de larges micelles inverses hydratées associées à des molécules de HNO₃. Le Ce(III) est alors extrait dans ces larges micelles inverses hydratées déjà existantes, remplaçant des molécules de HNO₃. L'extraction est plus favorable du fait qu'il n'y ait pas besoin d'incorporer plus d'eau qu'il n'y en a déjà. La préhydratation et la préorganisation des micelles inverses en milieu acide favorisent l'extraction. Ce même phénomène a été constaté pour d'autres lanthanides lors de l'extraction par le DMDOHEMA.¹⁸ Meridiano a démontré dans sa thèse qu'en présence de faibles concentrations de cations métalliques, la nature du lanthanide extrait n'affecte pas l'organisation, quelle que soit l'acidité. En effet, pour les quatre lanthanides étudiés (Eu³⁺, Nd³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺), le nombre d'agrégation reste constant pour chaque métal pour des conditions identiques. En revanche, une différence d'extraction entre les lanthanides étudiés est bien observée. Il semblerait donc que la sélectivité entre lanthanides lors de l'extraction par le DMDOHEMA ne dépende pas de l'organisation mais seulement de la nature du cation extrait et plus particulièrement de son énergie d'hydratation (et donc de son rayon ionique).

III. Comparaison structurale de complexes M^{m+}-malonamide

La première étude menée porte sur l'aspect moléculaire des lanthanides. De nombreuses études ont permis de caractériser le mode de coordination des lanthanides avec les malonamides.^{137, 138, 139, 140, 141, 142, 143} De nombreux malonamides ont été utilisés pour les études de DRX, EXAFS ou XANES. Dans la grande majorité des études, les espèces formées sont de type $Ln(NO_3)_3.L_2$. Des espèces avec un seul malonamide ont également été présentées avec de l'ytterbium.^{144, 145}

L'objectif de l'étude suivante a été de comparer le comportement des lanthanides avec celui du palladium, donc dans les mêmes conditions que celles expérimentées dans les chapitres précédents. Les différentes expériences ont été menées préférentiellement sur les lanthanides légers (La, Nd...) qui sont mieux extraits par le DMDOHEMA que les lanthanides lourds (Dy, Yb...) et qui ont donc a priori un comportement assez proche du palladium en extraction.

A. Etude de complexes malonamide-néodyme

Le néodyme est un des lanthanides les mieux extraits par le DMDOHEMA, c'est pourquoi son cas a été choisi pour l'étude de DRX et pour l'ensemble des études d'extraction. Une étude structurale a été menée sur des complexes malonamides-néodyme avec le dérivé malonamide TMBnMA, préalablement utilisé dans le cas du palladium (Chapitre III, § II.B.2).

1. Synthèse

La voie de synthèse de ces cristaux Ln-TMBnMA est légèrement différente de celle avec le palladium. Elle consiste à simplement mélanger le malonamide et le nitrate de lanthanide dans un minimum d'éthanol. Lors de l'évaporation progressive de l'éthanol, les cristaux apparaissent. La cristallisation des complexes n'a été obtenue que pour les lanthanides légers (jusqu'à l'euporium).

2. Analyse DRX monocristaux

Que le néodyme soit en présence d'un, de deux ou de trois malonamides, il cristallise avec ce dernier en formant un complexe de stoechiométrie 1 : 2 (Figure 61). Dans ce complexe, le néodyme a un nombre de coordination de 10. Les nitrates sont liés au métal de façon bidentate. Cette liaison des nitrates avec le métal est fortement dépendante de l'acidité dans le cas des lanthanides. En effet, il a été démontré qu'en extraction, plus une micelle inverse est large, acide et hydratée, plus la liaison lanthanide-nitrate monodentate y sera favorisée. A l'inverse, plus une micelle inverse est petite, neutre et sèche, plus la liaison lanthanide-nitrate bidentate y sera favorisée.¹⁴⁶ Les milieux lors de l'extraction et lors de la cristallisation sont très différents mais selon ce raisonnement il est logique d'avoir une liaison bidentate dans le cas de la cristallisation (milieu neutre).

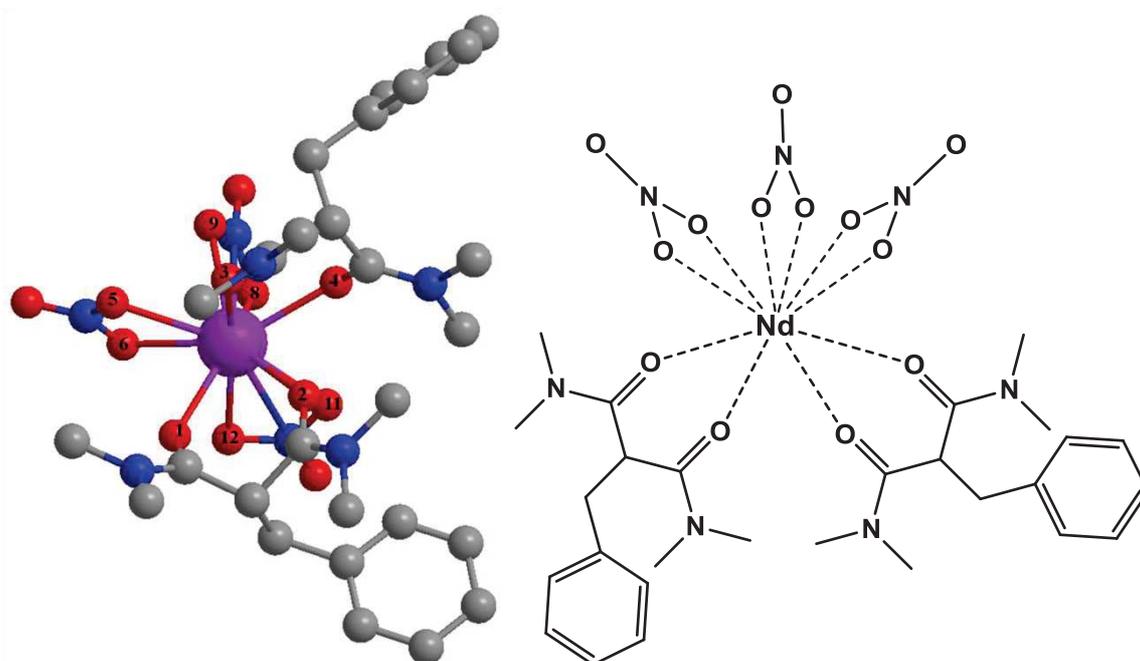


Figure 61 : Structure DRX du complexe $\text{Nd}(\text{TMBnMA})_2(\text{NO}_3)_3$
 Atomes : gris : carbone, rouge : oxygène, bleu : azote, violet : néodyme

Les données caractéristiques de cette structure sont rassemblées dans le Tableau 12. Les longueurs de liaison Nd-O(diamide) et Nd-O(nitrate) sont du même ordre que celles trouvées dans la littérature (longueur Ln-O, pour Ln = Nd, Eu, Yb).

Tableau 12 : Caractéristiques de la structure cristalline du complexe $\text{Nd}(\text{TMBnMA})_2(\text{NO}_3)_2$ -

Donnée	Valeur	Distance	(Å)
Groupe d'espace	$P2_1/c$	Nd-O(nitrate)	2,536-2,630
a (Å)	19,826	Nd-O(diamide)	2,408-2,579
b (Å)	21,923	Angle	(°)
c (Å)	29,873	O(1)-Nd-O(2)	70,5
α (°)	90,00	O(3)-Nd-O(4)	68,8
β (°)	127,20	O(5)-Nd-O(6)	49,2
γ (°)	90,00	O(11)-Nd-O(12)	50,0
V (Å ³)	10342,3	O(8)-Nd-O(9)	49,4

Ces longueurs de liaison Ln-O sont plus grandes que celles obtenues pour le complexe de palladium dans lequel Pd-O \approx 2Å. Les angles O-Nd-O sont plus réduits (\approx 70° avec les oxygènes du diamide et 50° avec ceux des nitrates) que les angles O-Pd-O qui sont d'environ 90°. Ce résultat permet de déduire que le palladium est complexé de façon plus efficace par le malonamide que les lanthanides.

B. Analyse de la structure en solution

De la même façon qu'avec le palladium (Chapitre III, § II.B), des phases organiques obtenues par solubilisation de nitrate de lanthanides par un mélange DMDOHEMA-toluène ont été synthétisées. Leur composition est ainsi connue et choisie, permettant d'éviter les difficultés liées aux extractions annexes (H₂O, HNO₃) lors de l'extraction liquide/liquide. L'étude des complexes de néodyme par RMN est compliquée en raison de son paramagnétisme. Pour cette raison, le lanthane, qui ne nécessite aucune précaution d'emploi, a été utilisé pour cette étude.

1. Etude des complexes La-(DMDOHEMA)_x

a) Synthèse de complexes Ln-(DMDOHEMA)_x par démixtion

La synthèse consiste en la dilution de La(NO₃)₃ dans une phase organique composée de toluène-DMDOHEMA. Les stœchiométries La : DMDOHEMA testées pour ces phases sont 1 : 2 et 1 : 3 (le ratio 1 : 1 a également été testé mais le nitrate de lanthane n'était pas dissous totalement). L'ajout progressif de *n*-heptane a conduit au trouble de la phase organique, puis à la démixtion avec l'apparition d'une deuxième phase. Cette deuxième phase est lavée à l'heptane, séchée puis dissoute dans du toluène-*d*8. La RMN-¹H de ce composé permet d'affirmer que le DMDOHEMA présent dans le milieu est totalement sous forme complexée : l'absence des signaux méthyles du DMDOHEMA libre à 2,70-2,80 ppm est notable. Le signal des méthyles est déblindé avec l'apparition de quatre singulets à 2,84 ; 2,88 ; 2,99 et 3,03 ppm (Figure 62). Ce composé est le seul présent quel que soit le ratio initial. Par ailleurs, l'analyse de ces phases organiques par analyse RMN puis ICP permet de déterminer le ratio La : DMDOHEMA. La stœchiométrie qui a été déterminée est La(DMDOHEMA)₂(NO₃)₃. La stœchiométrie de trois nitrates a été proposée pour respecter l'électroneutralité de l'espèce. Ce résultat confirme le fait qu'en chimie de coordination, deux malonamides sont en première sphère de coordination des lanthanides alors qu'un seul est présent en première sphère du palladium.

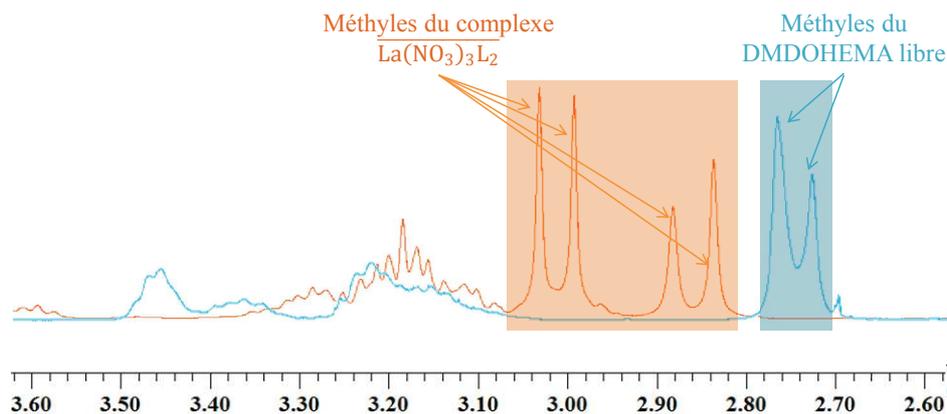


Figure 62 : RMN- ^1H dans toluène- d_8 , (2,6-3,6 ppm), 298 K : — du complexe $\text{La}(\text{DMDOHEMA})_2(\text{NO}_3)_3$ obtenu par démixtion ; — DMDOHEMA seul

b) RMN en température du complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$

Le signal RMN- ^1H des méthyles du complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ se présente sous la forme de quatre singulets correspondant aux différents rotamères présents. L'étude RMN- ^1H en température a été effectuée afin de déterminer la température de coalescence de ces signaux qui peut être reliée à l'énergie de complexation entre le lanthane et le DMDOHEMA.

La température de coalescence des signaux méthyles du complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ est de 358 K (Figure 63). La température de coalescence des signaux de ce complexe est donc moins élevée que celle de la coalescence des signaux du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ (non atteinte à 368 K). Cette différence démontre une fois de plus que la complexation du palladium par le DMDOHEMA est plus importante que la complexation du lanthane par le DMDOHEMA.

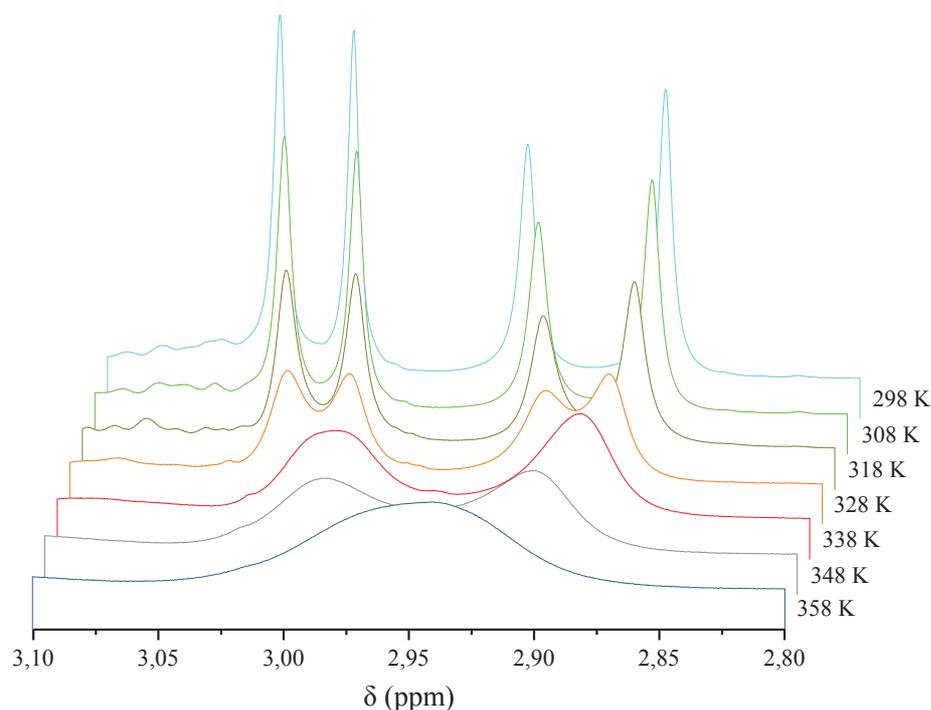


Figure 63 : RMN-¹H en température d'une phase organique de toluène-*d*8
[DMDOHEMA] = 2 x [La]_{org} = 0,1 M. Zoom sur la zone des méthyles du complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$
(2,8-3,1 ppm)

2. Interaction entre $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ et DMDOHEMA

a) Influence d'un excès de DMDOHEMA

L'ajout d'excès de DMDOHEMA à une solution organique contenant le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ dans le toluène n'a pas d'influence sur l'environnement électronique de ce complexe (Chapitre III, § I.B.1). Cela a permis de conclure à un faible échange entre le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et le DMDOHEMA libre ainsi qu'à une interaction forte entre le DMDOHEMA et le palladium complexé. Dans le cas des lanthanides, une seule espèce $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ a été mise en évidence par la méthode de démixtion. Lors de cette méthode, le DMDOHEMA en excès est éliminé par les lavages à l'heptane. L'objectif suivant a été de dissoudre du nitrate de lanthane en présence de cinq équivalents de DMDOHEMA dans du toluène-*d*8 et d'observer le comportement en RMN-¹H du complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ en présence d'un excès de DMDOHEMA.

En présence d'un excès de DMDOHEMA ($[\text{DMDOHEMA}] \geq 2 [\text{La}]$), les signaux RMN- ^1H du mélange sont différents de ceux du complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ (Figure 64). Les pics correspondant aux signaux méthyles sont à un déplacement chimique intermédiaire entre le DMDOHEMA libre et le complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$. Ceci permet de supposer qu'il y a un échange rapide entre ces deux espèces. Par ce comportement, le lanthane diffère du palladium.

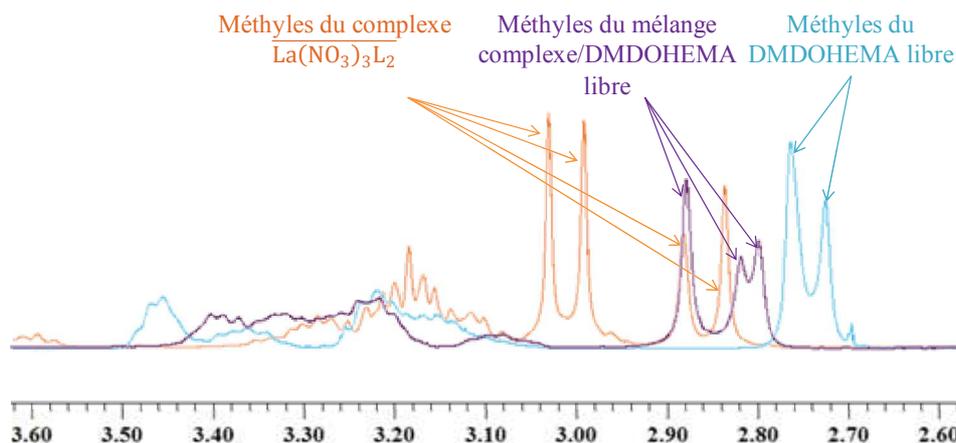


Figure 64 : RMN- ^1H dans toluène- d_8 , (2,6-3,6 ppm), 298 K : — du complexe $\text{La}(\text{DMDOHEMA})_2(\text{NO}_3)_3$ obtenu par démixtion ; — d'une phase organique synthétique ($[\text{DMDOHEMA}] = 0,25 \text{ M}$, $[\text{La}]_{\text{org}} = 0,05 \text{ M}$) ; — DMDOHEMA seul

b) RMN en température d'un mélange La : DMDOHEMA / 1 : 5

La RMN- ^1H du mélange 1 : 5 en présence d'un excès de DMDOHEMA présentée dans le paragraphe précédent semble indiquer qu'il y a un échange entre le complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$ et le DMDOHEMA. La RMN- ^1H en température de cette même phase a été effectuée afin de mettre en évidence cet échange (Figure 65).

Les différents signaux méthyles présents à 298 K, qui sont difficilement attribuables au DMDOHEMA libre ou au complexe $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$, coalescent à une température d'environ 318 K. Cette température est inférieure à la température de coalescence des signaux méthyles du complexe seul. Ceci met en évidence les échanges rapides qui existent entre les espèces DMDOHEMA et $\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2}$. Cet échange rapide est une preuve supplémentaire que la liaison La-DMDOHEMA est moins forte que la liaison Pd-DMDOHEMA. En effet, dans le cas du palladium, même à haute température (368 K), il n'y a pas d'échange entre le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}}$ et le DMDOHEMA libre.

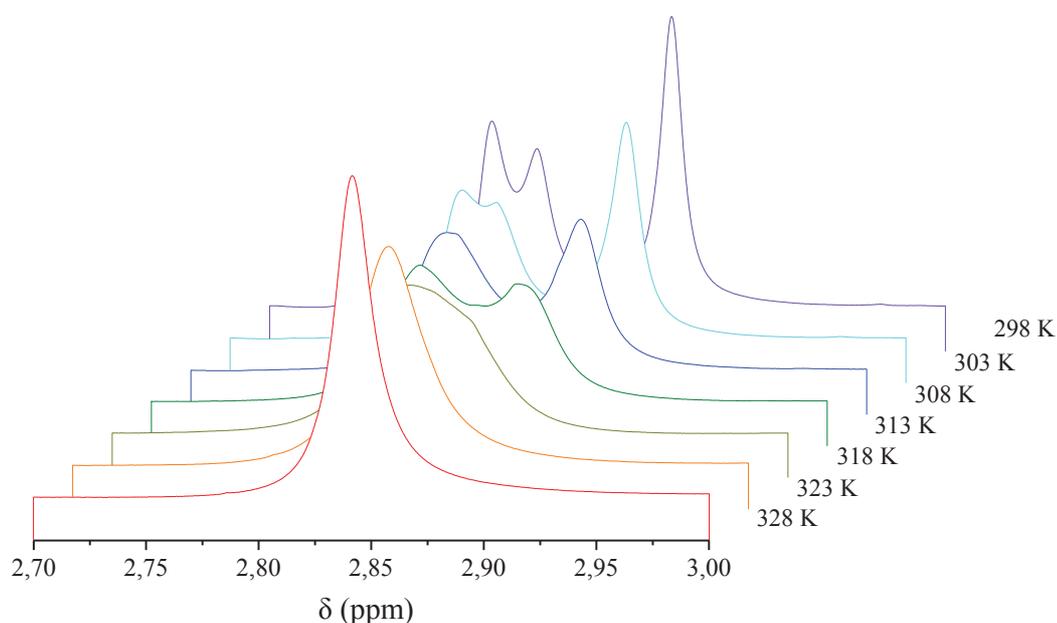


Figure 65 : RMN-¹H en température d'une phase organique de toluène-*d*₈
[DMDOHEMA] = 5 x [La]_{org} = 0,25 M. Zoom sur la zone des méthyles des espèces présentes

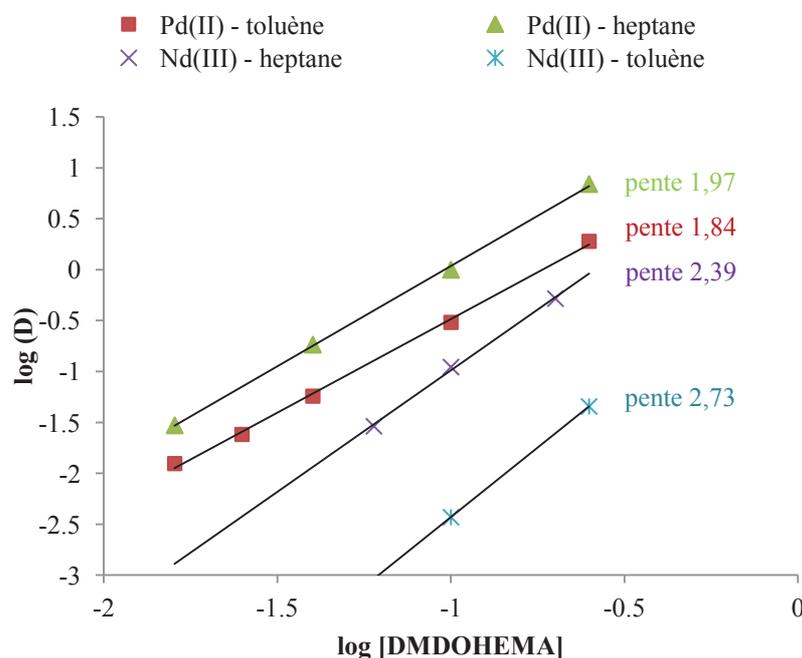
IV. Mécanisme d'extraction

A. Influence de la concentration en DMDOHEMA

L'influence de la concentration en extractant sur l'extraction du néodyme a été étudiée dans le toluène et dans l'heptane afin de comparer avec le palladium dans les mêmes conditions (Figure 66).

Ces résultats permettent d'affirmer qu'en milieu $\text{HNO}_3 = 3 \text{ M}$, entre deux et trois malonamides en moyenne sont nécessaires pour extraire un néodyme. Ceci indique que l'extraction du néodyme nécessite davantage de malonamides que le palladium. L'écart existant entre les pentes dans l'heptane et dans le toluène est plus important dans le cas du néodyme que dans le cas du palladium. Ceci démontre un effet spécifique du diluant sur l'extraction des métaux. L'extraction du palladium est moins sensible au changement de diluant que le néodyme : le néodyme est nettement moins bien extrait dans le toluène que dans l'heptane. Dans le cas néodyme-toluène, seulement deux points forment la droite dont un avec un coefficient de distribution faible mais les mesures sont fiables. Par ailleurs, les différences de coefficients de pentes permettent de supposer que la sélectivité Pd/Nd varie en

fonction de la concentration en malonamide. Les facteurs de sélectivité théoriques déduits des coefficients de pentes d'extraction seront présentés dans le Chapitre IV, § I.A.2.



**Figure 66 : Effet de [DMDOHEMA] sur l'extraction de Nd(III) dans le *n*-heptane ou toluène (comparé à l'extraction de Pd(II) dans les mêmes conditions)
Conditions expérimentales : $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, éq}} = 3 \text{ M}$, $[\text{Nd}]_{\text{tot}} = 6,9 \times 10^{-4} \text{ M}$**

B. Influence de la concentration en néodyme

1. Saturation en extraction

Dans le cas de l'heptane, l'augmentation de la concentration en néodyme dans la phase aqueuse conduit à une augmentation de la concentration en néodyme dans la phase organique dans une certaine limite. Après cette limite (LOC), une troisième phase liquide apparaît à l'interface. Cette phase, enrichie en DMDOHEMA et métaux, conduit à une chute de la concentration en néodyme de la phase organique supérieure. Ce système a déjà été décrit par L. Martinet dans sa thèse.²¹ Dans le toluène, lorsque la concentration en néodyme de la phase aqueuse est augmentée, la phase organique reste stable et se charge en néodyme (Figure 67). Dans les conditions utilisées dans le cas du palladium, la saturation en néodyme de la phase organique n'est pas atteinte et le rapport limite $[\text{DMDOHEMA}] / [\text{Nd}] = 2$ (observé en solution dans le Chapitre IV, § III.B) n'est pas atteint même lorsque la phase aqueuse est saturée en néodyme (à environ 1,2 M). Cette étude démontre la stabilité des phases toluène-

néodyme-DMDOHEMA mais ne permet pas de mettre en évidence le nombre de DMDOHEMA nécessaires pour se coordonner au néodyme lors de l'extraction.

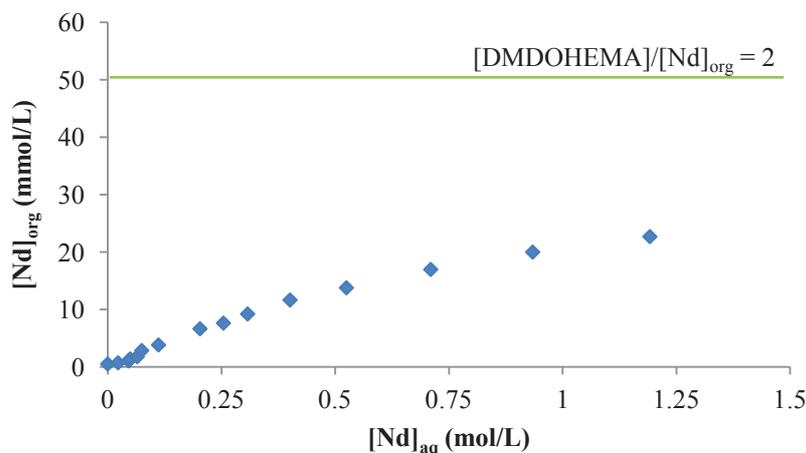


Figure 67 : Saturation en néodyme d'un mélange toluène – DMDOHEMA en contact avec une phase aqueuse HNO₃
Conditions expérimentales : [HNO₃] = 5 M ; [DMDOHEMA] = 0,1 M

2. Aspect supramoléculaire

a) Agrégation selon la concentration en métal

Des phases organiques obtenues par extraction à différentes concentrations en néodyme dans le toluène ont été étudiées par diffusion des rayons X aux petits angles (Figure 68). De la même façon que le palladium, la présence de néodyme en phase organique a une influence sur l'agrégation compacte de la phase. Il apparaît clairement que la présence du métal modifie la structuration de la phase organique.

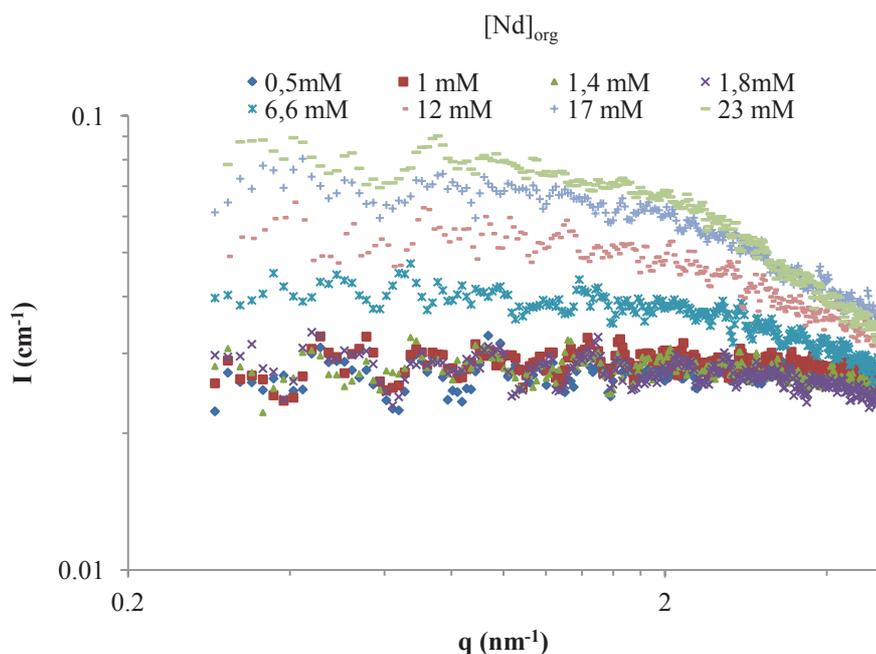


Figure 68 : Analyses DXPA de phases organiques toluène-DMDOHEMA-néodyme obtenues par extraction liquide-liquide pour différentes $[Nd]_{org}$
 $[DMDOHEMA] = 0,1 \text{ M}$, $[HNO_3]_{aq} = 5 \text{ M}$

La Figure 69 représente l'intensité aux très petits angles (q tend vers 0) en fonction du coefficient de distribution du néodyme. Pour les faibles concentrations en néodyme ($C < 2 \text{ mM}$), il semble que l'intensité ne varie pas en fonction de la concentration en métal. Pour expliquer ce phénomène, deux explications sont possibles. La première est l'influence de la concentration en néodyme sur la CAC du DMDOHEMA. En dessous de cette concentration il n'y a pas d'agrégation dense du système et, à partir d'une certaine concentration (comprise entre 1,8 et 6,6 mM), le système s'agrège autour du néodyme. L'autre hypothèse la plus probable est que le signal observé est celui du complexe néodyme-DMDOHEMA sans pour autant correspondre à de l'agrégation. La constance de I_0 pour les faibles concentrations est due au fait que le signal du complexe néodyme-DMDOHEMA est trop faible pour de faibles concentrations en néodyme. Au-delà d'une certaine proportion de néodyme, l'influence de la concentration de métal en phase organique (3 mM) sur l'intensité diffusée est visible.

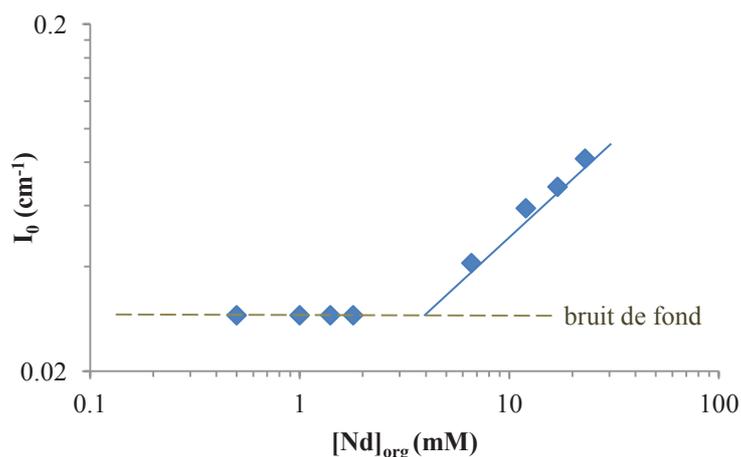


Figure 69 : Intensité de diffusion aux très petits angles en fonction de la concentration en néodyme dans la phase organique dans le toluène
Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,1 M [HNO₃]_{aq} = 5 M

b) Phases synthétiques

Afin d'évaluer l'influence du cation seul, les analyse DXPA ont été réalisées sur les phases organiques synthétiques, qui sont en quelque sorte des phases saturées sans HNO₃ (Figure 70). Sans ajout d'acide nitrique, le système néodyme-DMDOHEMA-toluène possède un signal de diffusion. L'effet du pré-équilibre ([HNO₃]_{org} = 0,1 M) induit une légère diminution de la solubilité du métal dans la phase. Cet effet est compensé dans le cas du palladium puisqu'on note une augmentation assez conséquente de l'intensité diffusée aux très petits angles. En revanche, dans le cas du néodyme, la diminution de la concentration en métal s'accompagne directement d'une diminution de l'intensité diffusée aux très petits angles. Il est toutefois difficile de conclure sur la différence de rôle de l'acide dans l'agrégation avec le palladium ou le néodyme, étant donné que proportionnellement la diminution de la concentration en métal est plus importante dans la phase chargée en néodyme.

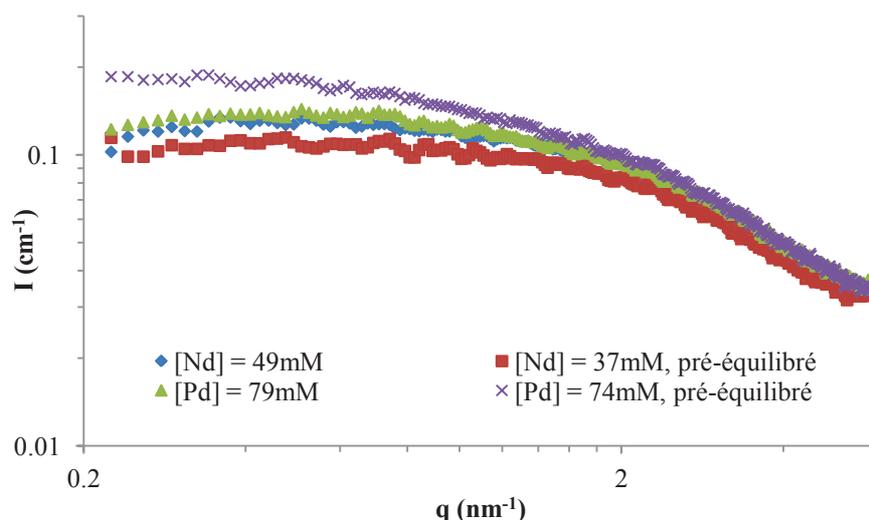


Figure 70 : DXPAs de phases organiques saturées en palladium ou en néodyme dans le toluène
Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,1 M, (◆) et (×) sans pré-équilibre
(■) et (▲) pré-équilibrés avec une phase aqueuse [HNO₃]_{aq} = 5 M

L'étude des différents effets que peut avoir l'acide nitrique sur l'extraction de ces métaux sera discutée dans le prochain paragraphe.

V. Etude de la sélectivité palladium/lanthanides

A. Influence de l'acide nitrique sur l'extraction des cations métalliques

1. Influence de l'acidité

L'influence des protons sur l'extraction des lanthanides n'est pas tellement documentée dans la littérature. Souvent, les travaux publiés portent sur l'influence de l'acide nitrique dans son ensemble. Gannaz a montré que trois acides nitriques sont nécessaires à l'extraction d'un lanthanide pour $[DMDOHEMA]_{tot} = 0,65$ M (dans le TPH ou dodécane). Cependant, il n'a pas séparé spécifiquement l'effet du cation et de l'anion. Bosland a montré que, sur la gamme $0 < [H^+] < 2$ M, il n'y a pas d'influence des protons sur l'extraction des lanthanides ($[DMDOHEMA]_{tot} = 0,65$ M, TPH). L'extraction du néodyme en fonction de la concentration en acide a donc été étudiée dans l'heptane et a été comparée à celle du palladium (Figure 71).

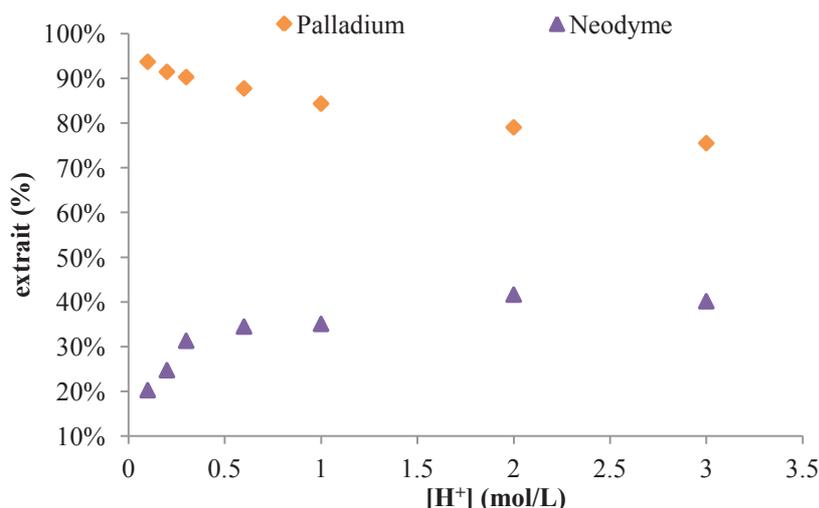


Figure 71 : Influence de $[H^+]$ sur l'extraction de Pd/Nd dans le *n*-heptane
 Conditions expérimentales : $[DMDOHEMA] = 0,3 \text{ M}$, $[NO_3^-]_{tot} = [LiNO_3] + [HNO_3] = 3 \text{ M}$
 $[Pd]_{tot} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[Nd]_{tot} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Cette expérience permet de mettre en avant, dans ces conditions ($[DMDOHEMA] = 0,3 \text{ M}$, $[NO_3^-]_{tot} = [LiNO_3] + [HNO_3] = 3 \text{ M}$), deux régimes différents : en deçà de $[H^+] = 1 \text{ M}$, l'augmentation de H^+ facilite significativement l'extraction de néodyme et à l'inverse, l'extraction du palladium diminue. Pour $[H^+] > 1 \text{ M}$, ces tendances sont nettement moins marquées (l'extraction du néodyme est quasi-constante). L'évolution des coefficients de distribution de ces deux métaux en fonction de l'acide présent en phase aqueuse est représentée en échelle logarithmique (Figure 72).

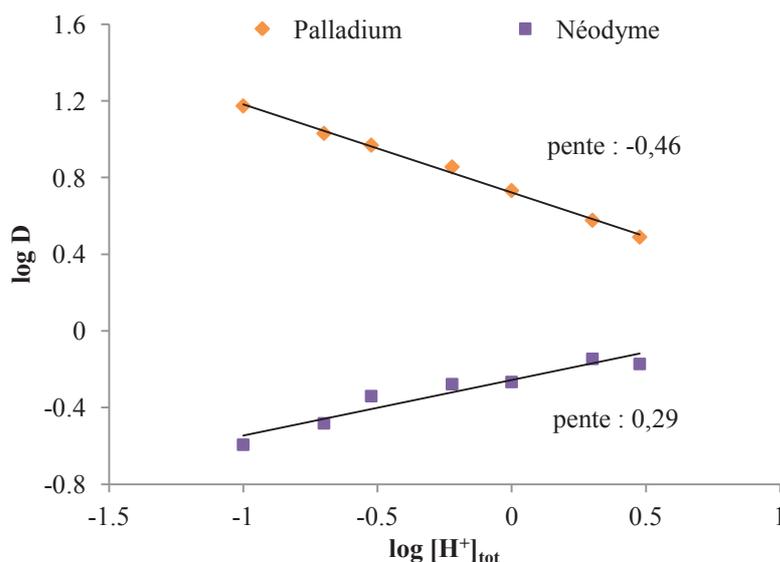


Figure 72 : Influence de H^+ sur le coefficient de distribution de Pd/Nd dans le *n*-heptane en échelle log-log. Conditions expérimentales : $[DMDOHEMA] = 0,3 \text{ M}$, $[NO_3^-]_{tot} = [LiNO_3] + [HNO_3] = 3 \text{ M}$, $[Pd]_{tot} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[Nd]_{tot} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Cette représentation montre clairement que, dans l'heptane, l'acidité du milieu a une influence inverse sur l'extraction du palladium et du néodyme. Toutefois, cette influence est plus importante sur le palladium que sur le néodyme. Cette différence de comportement entre les cations palladium et néodyme vis-à-vis de la concentration en protons a été mise à profit dans le cadre d'une séparation de ces métaux et a fait l'objet d'un brevet.

Dans le Chapitre III, § I.B.2, l'extraction de l'acide par le DMDOHEMA a été étudiée. L'augmentation de la concentration en proton de la phase aqueuse induit une augmentation de la concentration en proton de la phase organique lors de l'extraction et diminue donc la concentration en diamide disponible pour extraire le cation. Dans le cas du palladium, la compétition en extraction avec les protons est visible avec cette pente négative. En revanche, la présence de protons favorise l'extraction du néodyme malgré la compétition entre ces cations pour la complexation par le DMDOHEMA.

2. Influence des nitrates

Dans la bibliographie, il est établi que trois nitrates sont nécessaires à l'extraction d'un lanthanide.¹³⁵ De la même façon, il a été prouvé précédemment que le palladium est extrait avec deux nitrates en moyenne (Chapitre II, § I.C.2). Etant donné que le palladium est mieux extrait que les lanthanides pour de faibles concentrations de nitrates (Figure 72), cela implique que plus il y a de nitrates dans le milieu, moins la sélectivité pour le palladium est satisfaisante. Les expériences menées sur l'effet des protons d'une part et les données sur l'effet des nitrates d'autre part permettent de dégager un comportement similaire sur la sélectivité du palladium vis-à-vis du néodyme.

3. Influence de l'acide nitrique

A faible teneur en acide nitrique, le palladium est mieux extrait que le néodyme et dans le cas d'une forte concentration en acide nitrique, cette séparation est moindre. L'expérience suivante a donc consisté à étudier la sélectivité du DMDOHEMA pour le palladium vis-à-vis du néodyme en fonction de la concentration en acide nitrique. L'expérience a été menée sur une échelle d'acidité allant de 1 M à 5 M en HNO_3 pour une concentration en DMDOHEMA de 0,3 M dans l'heptane (Figure 73). Le facteur de séparation chute drastiquement entre 1 M et 2 M en HNO_3 , passant de 77 à 11. À plus forte acidité, la séparation Pd/Nd continue de baisser de façon plus modérée ($\text{FS} = 1,4$ pour $\text{HNO}_3 = 5 \text{ M}$).

Ceci est en accord avec le comportement prédit par la combinaison des données effet des nitrates + effet des protons.

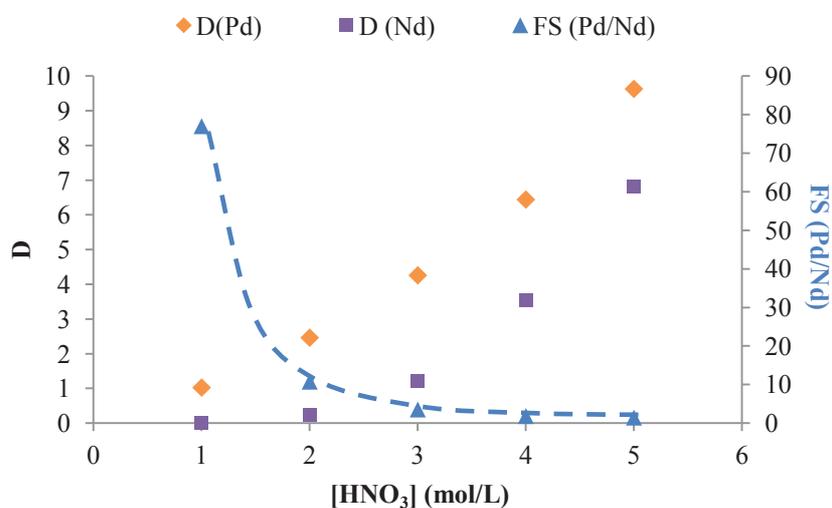


Figure 73 : D de Nd, de Pd et facteur de séparation $FS_{Pd/Nd}$ en fonction de $[HNO_3]$
 Conditions expérimentales : $[DMDOHEMA] = 0,3 M$ dans le n-heptane
 $[Pd]_{tot} = 4,7 mM$ et $[Nd]_{tot} = 3,5 mM$

B. Influence du DMDOHEMA

La concentration en DMDOHEMA joue sur la sélectivité Pd/Ln. En effet, les pentes $\log D = f(\log [DMDOHEMA])$ ne sont pas les mêmes pour ces différents métaux. Grâce aux pentes, le calcul de facteurs de séparation théorique est possible suivant :

$$FS_{Pd/Nd} = \frac{D_{Pd}}{D_{Nd}} \quad (32)$$

$$\log D_M = f_M(\log[DMDOHEMA]) \quad (33)$$

$$FS_{Pd/Nd} = \frac{10^{f_{Pd}(\log[DMDOHEMA])}}{10^{f_{Nd}(\log[DMDOHEMA])}} \quad (34)$$

Cette sélectivité est théorique puisqu'elle est basée sur les pentes qui sont obtenues pour des concentrations très faibles en métaux. Toutefois, l'intérêt de cette approche est réel puisqu'elle permet d'avoir une vision générale de la sélectivité en fonction de la concentration en extractant. La Figure 74 montre qu'effectivement, une bonne sélectivité existe pour des concentrations faibles en DMDOHEMA et que cette sélectivité diminue avec l'augmentation de la concentration en extractant.

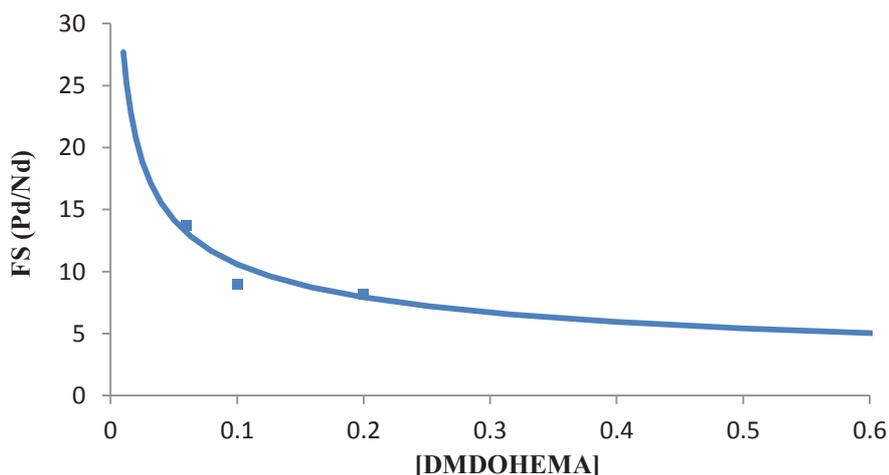


Figure 74 : Facteur de sélectivité théorique $FS_{Pd/Nd}$ en fonction de la concentration en DMDOHEMA dans le *n*-heptane pour $[HNO_3] = 3 M$ et Pd et Nd en traces

Les expériences menées sur les paramètres $[DMDOHEMA]$ et $[HNO_3]$ ont permis plusieurs conclusions sur la sélectivité Pd/Ln :

- le palladium et les lanthanides sont co-extraits par le DMDOHEMA et, globalement, le palladium est mieux extrait que les lanthanides sauf pour des concentrations en extractant et en acide nitrique élevées (qui sont les conditions utilisées dans les procédés de séparation poussée). Plus la concentration en DMDOHEMA est faible, plus la sélectivité est importante

- la concentration en acide nitrique influe également sur cette sélectivité. La variation de la concentration en protons et en nitrates a un effet conjoint sur la sélectivité (bien que les nitrates favorisent l'extraction du palladium et des lanthanides).

C. Influence de la température

1. Rappels de thermodynamique

Selon la relation de Gibbs-Helmoltz, les variations d'énergie libre, d'enthalpie et d'entropie sont reliées selon :

$$\Delta G_{ex}^0 = \Delta H_{ex}^0 - T\Delta S_{ex}^0$$

La loi d'action de masse permet également d'écrire la relation suivante à l'équilibre :

$$\Delta G_{ex}^0 = -RT \ln (K_{ex}^0),$$

R étant la constante des gaz parfaits (= 8,314 J/(K.mol))

La combinaison des deux équations précédentes donne l'équation de Van't Hoff :

$$\ln(K_{\text{ex}}^0) = -\frac{\Delta H_{\text{ex}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{ex}}^0}{R}$$

La variation logarithmique de la constante d'extraction du cation (liée au coefficient de distribution) en fonction de l'inverse de la température est une droite de pente :

$$-\frac{\Delta H_{\text{ex}}^0}{R} \text{ (si } \Delta S_{\text{ex}}^0 = \text{constante (T))}$$

2. Enthalpie d'extraction

L'effet de la température sur l'équilibre d'extraction de Nd(III) et Pd(II) a été étudié. L'extraction a été effectuée dans le toluène à trois températures différentes : 21, 45 et 65°C dans des conditions où les deux cations sont bien extraits à température ambiante ([DMDOHEMA] = 0,3 M, [HNO₃] = 3 M). Les enthalpies d'extraction du palladium et du néodyme de la phase aqueuse à la phase organique ont été calculées à partir des pentes de $\ln D = f(1/T)$. Elles sont respectivement de -40,5 et -48,3 kJ.mol⁻¹. Ces deux enthalpies sont négatives, ce qui veut dire que l'extraction de ces cations est un processus exothermique qui est donc défavorisé lors de l'augmentation de la température. L'extraction du néodyme est légèrement plus exothermique que celle du palladium. Il est connu que l'extraction des cations métalliques en phase organique par les malonamides est un processus exothermique qui est donc défavorisé par une augmentation de la température.^{147, 148}

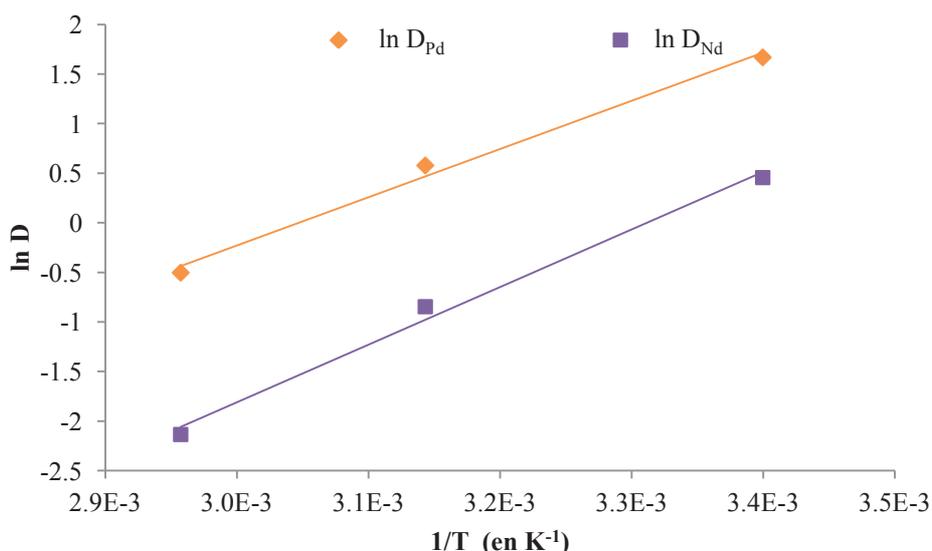


Figure 75 : Effet de l'inverse de la température sur le logarithme népérien du coefficient de distribution de Pd(II) et de Nd(III) dans le toluène
Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,3 M, [HNO₃] = 3 M

3. Sélectivité

L'extraction de ces cations en phase organique toluène-DMDOHEMA est défavorisée par une augmentation de la température. Cependant, l'extraction du palladium est moins exothermique que celle du néodyme, laissant envisager une possible séparation de ces cations selon la température d'extraction. En effet, dans les mêmes conditions d'extraction que précédemment ([DMDOHEMA] = 0,3 M, [HNO₃] = 3 M), la sélectivité augmente avec la température bien que l'extraction de palladium diminue (Figure 76). La température est donc un nouveau paramètre sur lequel il est possible de jouer pour influencer la séparation entre les lanthanides et le palladium.

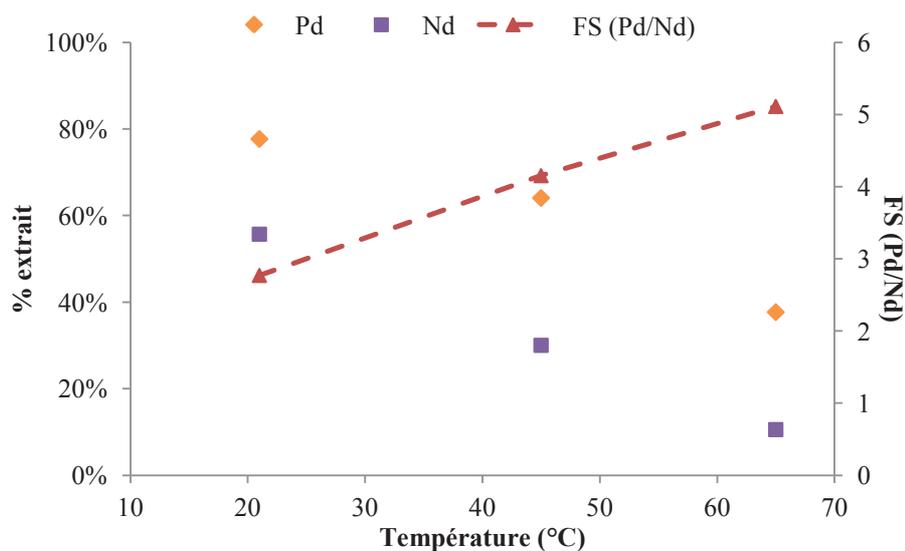


Figure 76 : Extraction de Pd(II) et de Nd(III) et facteur de sélectivité FS (Pd/Nd) en fonction de la température dans le toluène
Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,3 M, [HNO₃] = 3 M

D. Influence du diluant

Les études ont été menées avec deux diluants : le toluène et le *n*-heptane. Nous avons vu précédemment l'effet spécifique que peut avoir le diluant sur l'organisation de la phase organique (Chapitre III). L'influence de ce diluant sur la sélectivité de l'extraction des métaux a donc également été étudiée. Pour cela, l'influence des mêmes paramètres que précédemment (acide nitrique et DMDOHEMA) sur l'extraction a été étudiée en comparant l'effet du diluant sur la sélectivité. Le rapport de sélectivité des facteurs de séparation entre toluène et heptane, noté $S_{T/H}$, est défini comme suit :

$$S_{(T/H)} = \frac{FS_{\frac{Pd}{Nd}}(\text{toluène})}{FS_{\frac{Pd}{Nd}}(\text{heptane})}$$

1. En fonction de la concentration en DMDOHEMA

De la même façon que dans le Chapitre IV, § I.A, l'effet du DMDOHEMA dans les diluants heptane et toluène peut être calculé à l'aide de la pente de la droite obtenue par la méthode des pentes.

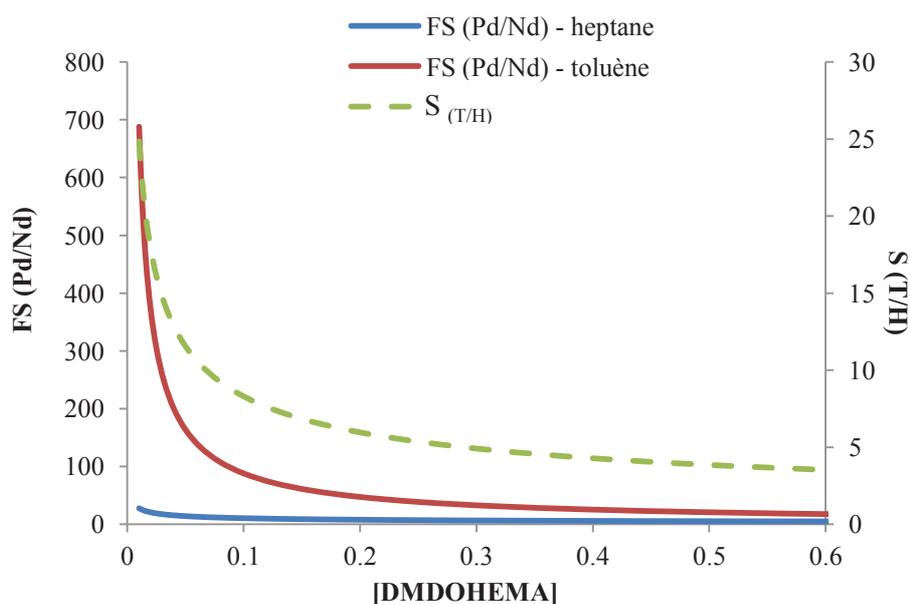


Figure 77 : Etude comparative des facteurs de séparation Pd/Nd théoriques dans le toluène et dans le *n*-heptane et rapport $S_{(T/H)}$ de ces facteurs de séparation pour $[HNO_3] = 3 M$.

La Figure 77 démontre qu'il existe une extraction sélective du palladium vis-à-vis du néodyme nettement plus importante dans le toluène. Le facteur de sélectivité dans le toluène est supérieur à celui dans le *n*-heptane sur la gamme de concentration en DMDOHEMA étudiée. D'autre part, le rapport des sélectivités $S_{T/H}$ n'est pas constant en fonction de [DMDOHEMA]. En effet, le rapport $S_{(T/H)}$ diminue en fonction de [DMDOHEMA]. Cette donnée est vérifiée par les points obtenus lors de la méthode des pentes.

2. En fonction de la concentration en HNO_3

Il a été démontré dans le Chapitre IV, § I.A, l'importance de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse sur la sélectivité dans le *n*-heptane. De la même façon, l'expérience dans le toluène (Figure 78) mène aux mêmes conclusions qui sont :

- Le palladium est mieux extrait que le néodyme sur la gamme de concentration étudiée.
- La sélectivité FS (Pd/Nd) diminue avec l'augmentation de $[HNO_3]$.

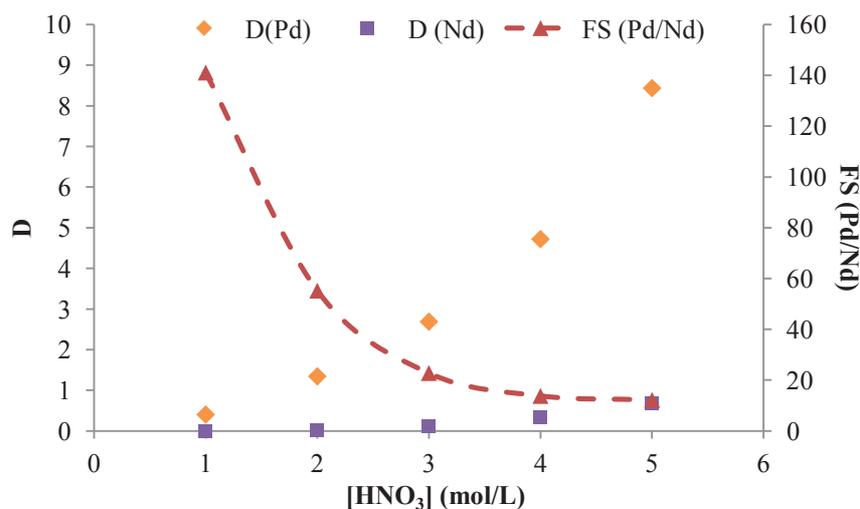


Figure 78 : D de Nd, de Pd et facteur de séparation $FS_{Pd/Nd}$ en fonction de $[HNO_3]$
Conditions expérimentales : $[DMDOHEMA] = 0,3 M$ dans le toluène
 $[Pd]_{tot} = 4,7 mM$ et $[Nd]_{tot} = 3,5 mM$

Cependant, en comparant plus finement les sélectivités et au regard du rapport des facteurs de séparation, des différences existent. En effet, dans le toluène le néodyme est peu extrait même à haute acidité. Par ailleurs, bien que la sélectivité diminue également dans le toluène, elle reste nettement supérieure à celle obtenue dans le *n*-heptane. Pour une concentration d'acide nitrique de 5 M en phase aqueuse, le facteur de sélectivité passe de 1,4 dans le *n*-heptane (Figure 73) à 12 dans le toluène (Figure 78) pour $[DMDOHEMA] = 0,3 M$.

Le rapport des sélectivités dans les deux diluants n'est pas constant suivant la concentration en acide nitrique (Figure 79) : les sélectivités diminuent et le rapport des sélectivités augmente.

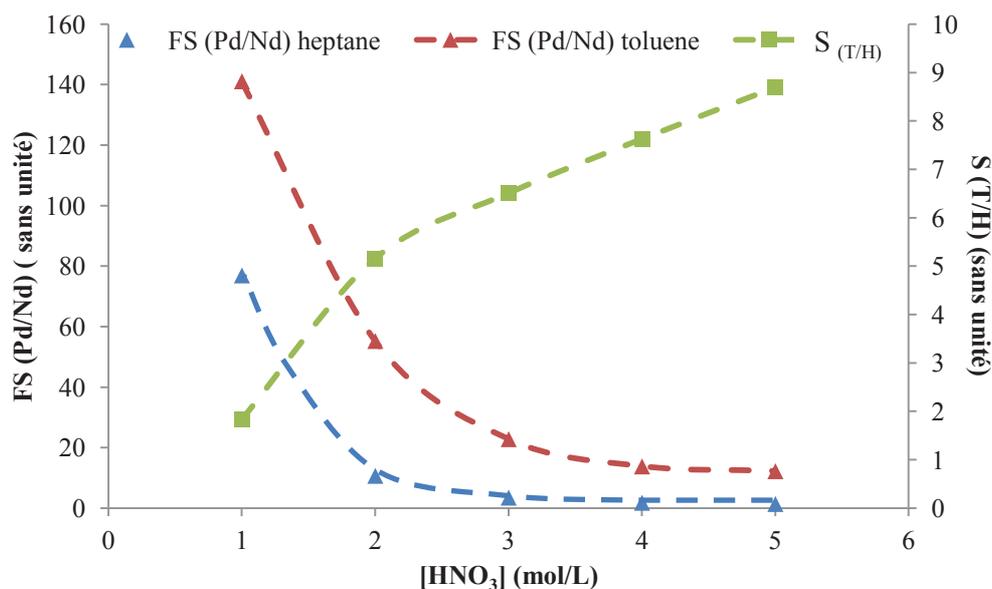


Figure 79 : Sélectivités FS(Pd/Nd) et rapport de ces sélectivités $S_{(T/H)}$ dans le *n*-heptane et le toluène en fonction de $[HNO_3]$, $[DMDOHEMA] = 0,3 M$

3. Supramoléculaire et sélectivité

L'extraction sélective des cations suivant le diluant utilisé est intéressante. En effet, le néodyme est extrait de manière satisfaisante en milieu heptane ($D = 7$ pour $[HNO_3] = 5 M$, $[DMDOHEMA] = 0,3 M$) et ne l'est pas dans le toluène dans les mêmes conditions. Dans le cas du palladium, le cation est extrait quel que soit le milieu et il n'y a pas de différence d'extraction si marquée. L'étude suivante a permis de donner une explication à cette différence de comportement.

L'étude supramoléculaire des phases toluène-DMDOHEMA et heptane-DMDOHEMA a permis de mettre en avant la différence fondamentale d'organisation de ces phases (Chapitre III, § III.C). Les phases heptane forment spontanément des agrégats denses en présence de DMDOHEMA, alors que les phases toluène ne présentent pas d'organisation aussi marquée et forment un milieu plus homogène.

La Figure 80 permet de comparer l'extraction des cations Pd^{2+} , Nd^{3+} avec le niveau d'agrégation du milieu. Pour le palladium, comme vu précédemment, l'extraction ne semble pas régie par l'organisation supramoléculaire du milieu. L'extraction de ce métal, bien que légèrement dépendante de la nature du diluant, suit la même tendance globale en extraction. Ceci implique que son extraction est principalement dépendante du niveau moléculaire (neutralité de l'espèce extraite et chimie de coordination métal-ligand). À l'inverse, l'extraction du néodyme apparaît dépendante de l'organisation de la phase organique. Dans

l'heptane, le milieu est agrégé et le métal est extrait. Dans le toluène, l'agrégation dense est quasi inexistante et le néodyme est très peu extrait.

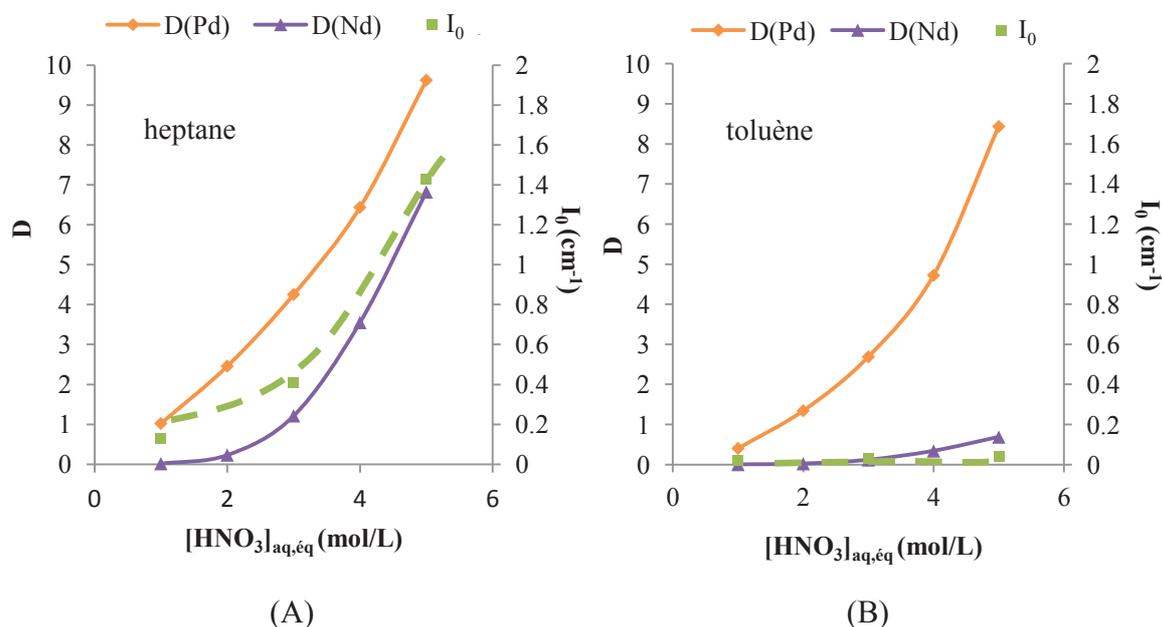


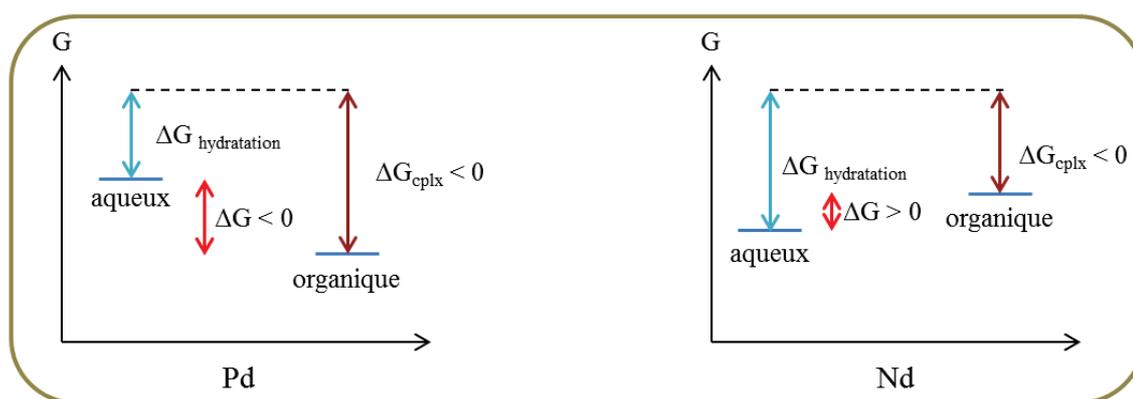
Figure 80 : Comparaison entre le coefficient de distribution d'extraction des métaux Pd et Nd par des phases [DMDOHEMA] = 0,3 M à différentes [HNO₃] et l'intensité de diffusion à l'origine de phases organiques pré-équilibrées par une phase aqueuse en fonction de [HNO₃] (A) : heptane, (B) : toluène

La chimie supramoléculaire explique en grande partie la différence de comportement des cations Nd³⁺ et Pd²⁺ en extraction. L'importance de l'agrégation dense de la phase organique pour extraire le néodyme est confirmée par ces résultats. Les lanthanides sont des gros cations et leur présence en phase organique nécessite au préalable une certaine organisation pour permettre leur solubilisation en phase organique. Les études de Leontidis démontrent que l'affinité de ces cations pour les fonctions carbonyles des malonamides est limitée sans organisation, ce qui implique que l'énergie motrice pour l'extraction des lanthanides en phase organique provient en partie de l'état d'organisation de la phase.¹⁴⁹

L'organisation du milieu n'est pas décisive pour l'extraction de Pd²⁺. Son extraction est principalement régie par l'affinité du métal pour le ligand. Par ailleurs, le palladium complète sa sphère de coordination avec un seul DMDOHEMA, ce qui réduit considérablement l'énergie entropique nécessaire. A l'inverse, les lanthanides ont peu d'affinité pour le DMDOHEMA (mis en évidence par les échanges rapides avec l'extractant libre (Chapitre IV, § I.B) et ont besoin de beaucoup d'énergie pour l'organisation autour du métal, ils sont donc moins extraits.

A faible acidité, le système (heptane ou toluène) est peu/pas agrégé et l'enthalpie de la complexation est l'énergie motrice pour l'extraction du métal en phase organique. Dans ce cas le palladium est extrait alors que le néodyme ne l'est pas. Ceci se traduit par une enthalpie de réaction (égale à $\Delta G_{\text{complexation}} - \Delta G_{\text{hydratation}}$) supérieure à 0 dans le cas du néodyme et inférieure à 0 dans le cas du palladium (Figure 81). Lorsque l'acidité du système est augmentée, il y a apparition d'agrégation dans l'heptane. Dans ce cas les deux métaux, palladium et néodyme, sont extraits. La comparaison avec l'extraction dans le toluène qui est toujours très peu agrégé permet certaines conclusions. Le palladium est extrait de la même façon dans les deux diluants, donc son extraction dépend peu de l'agrégation. Ceci veut dire que la contribution énergétique de l'agrégation à l'extraction (ΔG_{ag}) du palladium en phase organique est faible. A l'inverse, dans le cas du néodyme, la contribution de l'agrégation est importante et c'est l'énergie motrice pour son extraction.

Faible $[H^+]$



Forte $[H^+]$

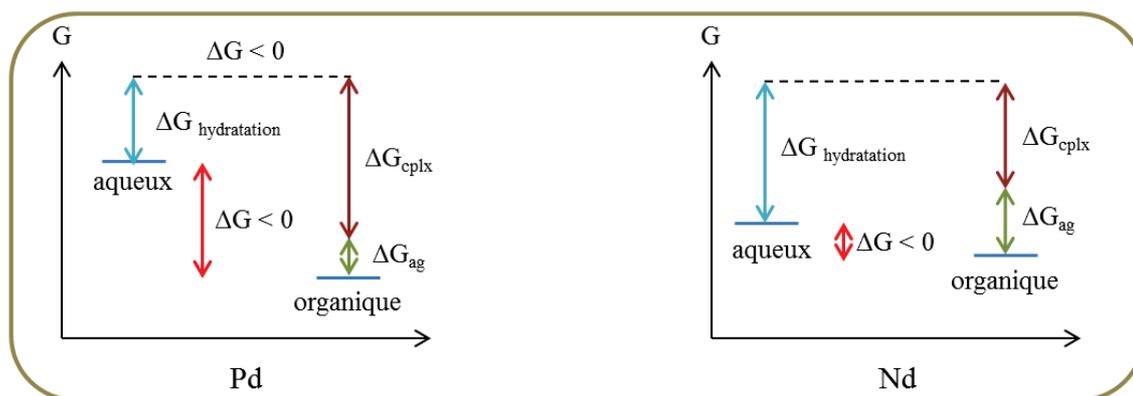


Figure 81 : Profil de chemins réactionnels pour l'extraction dans le *n*-heptane du néodyme et du palladium en fonction de l'acidité du milieu

E. Conclusion

De nombreux paramètres expérimentaux permettent de faire varier la sélectivité Pd/Nd (la concentration en DMDOHEMA, la concentration en nitrates, le diluant, la température et l'acidité). Dans cette partie, nous avons démontré l'importance de l'état d'agrégation de la phase organique pour extraire le néodyme, qui est extrait dans l'heptane et pas dans le toluène. Dans le cas du palladium, l'influence de l'état d'agrégation du système sur l'extraction du métal est minime.

VI. Sélectivité vis-à-vis d'autres cations

A. Cations (III)/(II)

La sélectivité du DMDOHEMA pour le palladium vis-à-vis du néodyme a été démontrée. Nous avons ensuite étendu cette étude aux autres lanthanides. Plus globalement, l'objectif suivant a été d'élargir l'étude de l'extraction sélective du palladium vis-à-vis d'autres cations divalents et trivalents (Figure 82). Les cations sélectionnés sont des métaux présents dans les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) et/ou présents dans les déchets nucléaires. Les éléments qui ont été extraits en plus du palladium sont : La(III), Dy(III), Yb(III), Al(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) et Zn(II). Différentes concentrations en acide nitrique (de 0,1 M à 5 M) et différentes concentrations en DMDOHEMA (de 0,1 M à 0,5 M) ont été testées afin d'avoir une bonne sélectivité tout en ayant une assez bonne extraction du palladium.

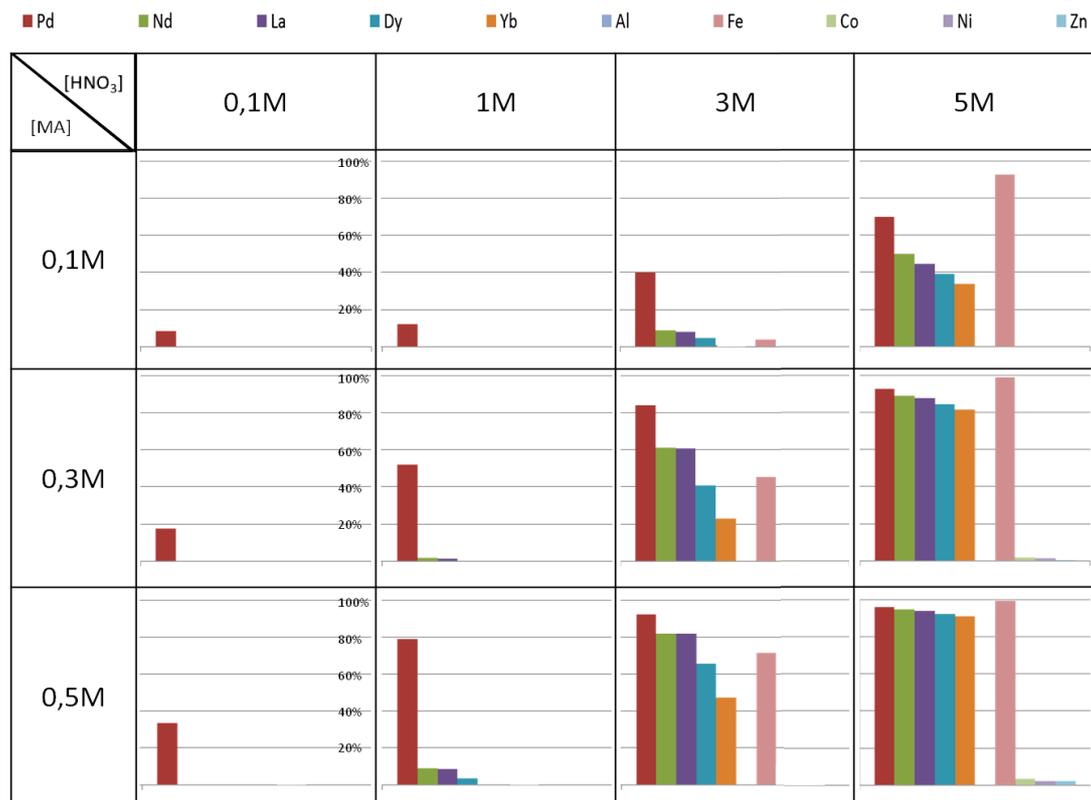


Figure 82 : Extraction de dix métaux (100 ppm de chaque) dans une phase organique de *n*-heptane dans différentes conditions

Les pourcentages d'extraction exacts ainsi que les limites de détection de chaque métal sont référencés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Limites de détection lors de l'extraction des 10 métaux Figure 70

Métal	Nd	La	Dy	Yb	Al	Fe	Co	Ni	Zn
LD (%extrait)	0,22	0,17	1,20	0,84	1,08	0,60	0,60	0,72	0,72

Dans les conditions $[DMDOHEMA] = 0,3 \text{ M}$ et $[HNO_3] = 1 \text{ M}$, le système est très sélectif du palladium avec $D = 1$ et $FS(Pd/M) > 50$. Dans tous les systèmes étudiés, les métaux $M(II)$ ne sont pas extraits (4% de $Co(II)$ extrait dans les conditions $[DMDOHEMA] = 0,5 \text{ M}$ et $[HNO_3] = 5 \text{ M}$). Pour les cations(III), l'augmentation de la concentration en acide ou en DMDOHEMA diminue le facteur de séparation du palladium avec les lanthanides et le fer. En revanche, l'aluminium n'est extrait dans aucune condition.

Selon le modèle HSAB, les acides durs présents dans le mélange sont les lanthanides, le fer et l'aluminium. Ces éléments ont tous des comportements différents. Comme vu précédemment, l'organisation en agrégats denses (par augmentation de la concentration d'un des deux paramètres DMDOHEMA ou HNO₃) permet une meilleure extraction des lanthanides. Le fer suit la même tendance globale avec toutefois une influence plus importante de la concentration en acide. Ceci indique l'importance pour son extraction de sa spéciation en phase aqueuse. Selon les études de Nigond, le fer est extrait sous sa forme anionique $\text{Fe}(\text{NO}_3)_4^-$ ce qui nécessite une concentration en acide nitrique très élevée.¹⁰ L'aluminium n'est pas extrait même dans les conditions les plus acides et bien qu'étant un acide dur. Les cations Co(II), Zn(II), Ni(II) sont des acides intermédiaires plutôt mous et ne sont pas extraits. Le palladium est le seul acide mou et se trouve être le métal le mieux extrait. Ce modèle ne suffit pas à expliquer la sélectivité du ligand pour les métaux mais apporte des indications en plus de la sélectivité par l'agrégation et la spéciation des métaux.

Ces résultats permettent d'envisager un procédé dans lequel le palladium est extrait sélectivement d'un mélange de métaux dissous dans l'acide nitrique (Figure 83). Dans ce procédé, les lanthanides légers et le palladium présents dans une phase concentrée en acide (5 M) sont co-extraits par une phase DMDOHEMA et séparés du reste des cations. La phase organique chargée est mise en contact avec une phase aqueuse d'acidité 1 M, ce qui conduit à la désextraction des lanthanides. Enfin, le palladium est désextrait de la phase organique par une phase aqueuse de thiourée.

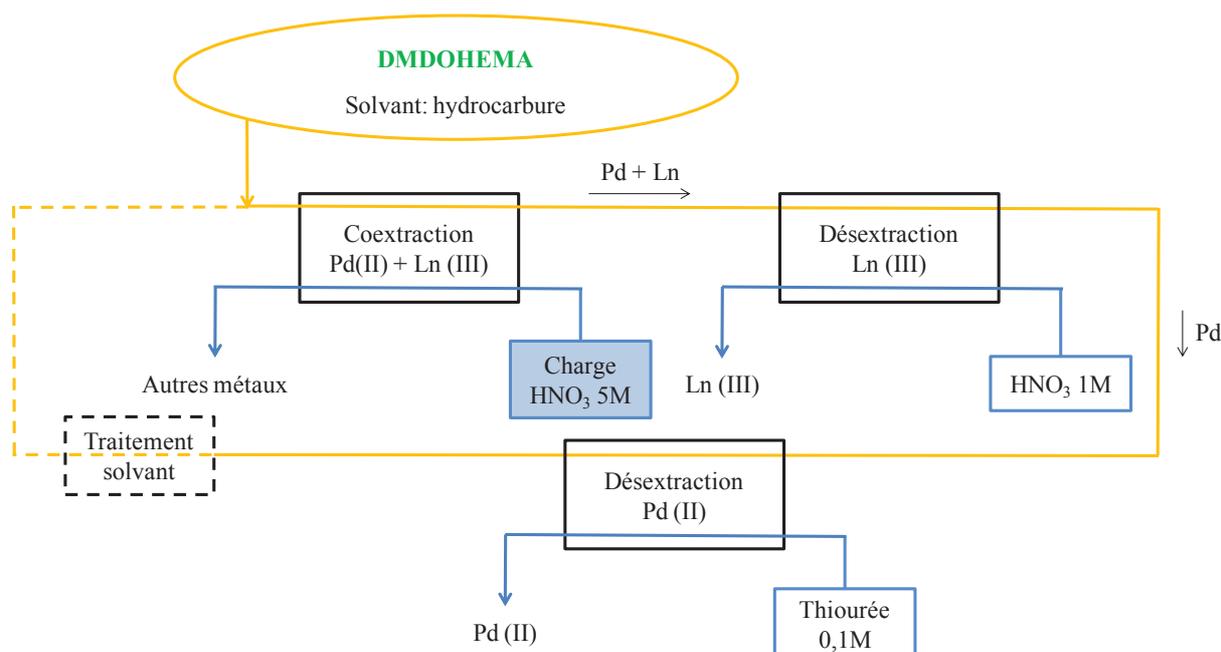


Figure 83 : Schéma de principe du procédé de séparation Pd/Ln par le DMDOHEMA

1. Séparation des PGM

Ces dernières années, la récupération des platinoïdes est devenue très importante, notamment dans le recyclage des pots catalytiques de voitures. Le palladium, le platine et le rhodium sont les métaux clés pour le traitement du gaz d'échappement dans cette technologie.¹⁵⁰ L'importance de ces métaux augmente constamment puisque aucune alternative n'existe à leur utilisation pour ces pots. Par ailleurs, leur haute valeur justifie leur recyclage. La séparation des PGM entre eux est relativement complexe et elle est toujours aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches.³⁶ Le ruthénium et le rhodium sont présents dans les déchets nucléaires et il est intéressant de connaître le comportement de chacun en présence de DMDOHEMA. Hormis le palladium, les métaux ont été ajoutés sous forme de chlorures. Il est connu que la présence d'ions chlorure peut, même en faible quantité, modifier la spéciation et donc l'extraction, des métaux.¹⁸ Que ce soit dans l'heptane ou dans le toluène, le ruthénium n'est pas du tout extrait. En revanche le rhodium et le platine sont extraits (Figure 84). Dans le *n*-heptane, les facteurs de séparation $FS_{Pd/Rh}$ et $FS_{Pd/Pt}$ sont environ égaux à deux. Dans le toluène, peut-être le platine est extrait mais il n'est pas détecté en raison d'une limite de détection du platine assez élevée lors de cette expérience ($LD \approx 10\%$ extrait). Des études supplémentaires sur la sélectivité en fonction des différents paramètres [DMDOHEMA] et [HNO₃] peuvent être intéressantes.

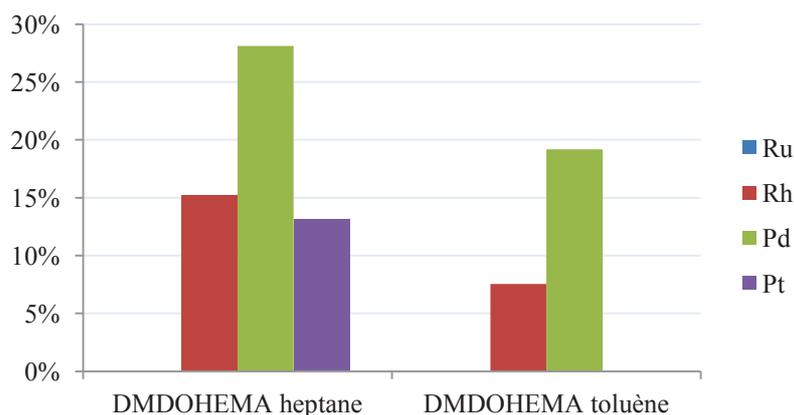


Figure 84 : Extraction de Ru, Rh, Pd et Pt dans le toluène et le *n*-heptane par DMDOHEMA. Conditions expérimentales : [DMDOHEMA] = 0,3 M, [HNO₃] = 1 M, [Cl⁻] / [NO₃⁻] = 1%

B. Comparaison de la sélectivité

1. Influence du diluant

L'extraction des dix cations métalliques extraits dans le précédent paragraphe a été effectuée dans différents diluants et dans deux conditions d'acidité : une pour laquelle l'extraction du palladium dans le *n*-heptane est sélective vis-à-vis des autres cations présents en phase aqueuse et une pour laquelle elle ne l'est pas. Les différents diluants utilisés, en plus de l'heptane, sont le toluène et le chloroforme (Figure 85). Dans le chloroforme comme dans le toluène, seul le palladium est extrait pour [HNO₃] = 1 M (dans les limites de détection) mais l'extraction du métal dans le chloroforme est très faible. Pour [HNO₃] = 1 M, l'extraction des cations en phase organique est favorisée dans l'ordre suivant : heptane > toluène > chloroforme. Malgré cette tendance commune, il apparaît très clairement que l'influence est moindre sur le palladium comparé aux autres cations : le pourcentage de néodyme extrait passe de 89% dans l'heptane à 16% dans le chloroforme alors que dans les mêmes conditions l'extraction du palladium passe de 93% à 82%. Nous avons pu démontrer précédemment que les agrégats denses sont présents quelles que soient les conditions dans l'heptane, à plus forte raison avec l'augmentation de la concentration en acide. Dans le toluène, les agrégats denses ne sont présents que pour de fortes concentrations en acide nitrique (= 5 M). Le chloroforme est un diluant qui favorise encore moins la présence d'agrégation que le toluène. Les résultats obtenus démontrent une nouvelle fois l'importance d'un système agrégé pour extraire les lanthanides ce qui n'est pas le cas pour l'extraction du palladium.

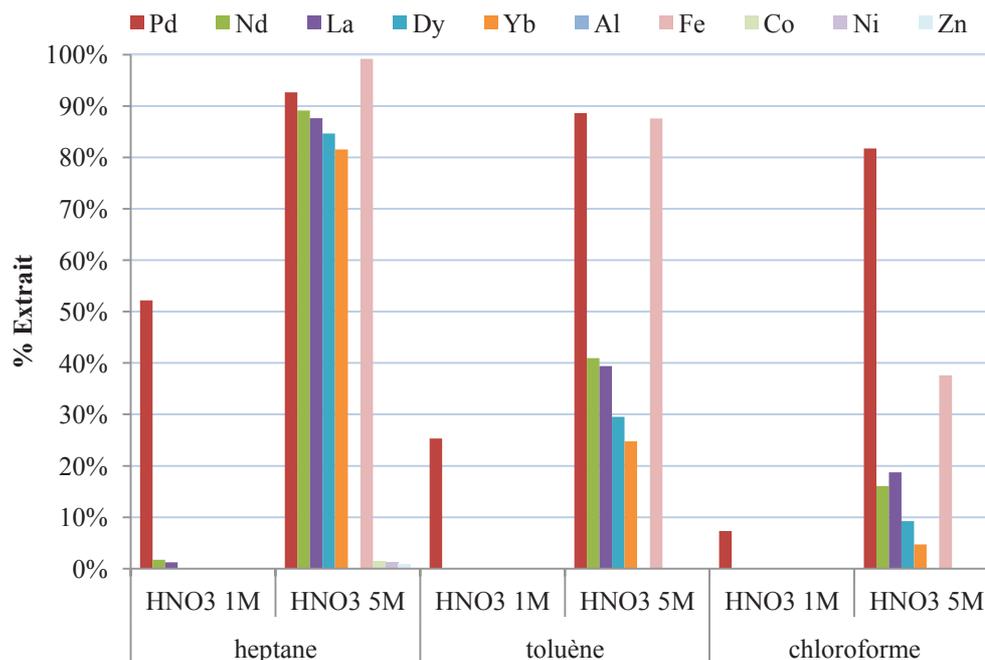


Figure 85 : Extraction de dix cations (+III) et (+II) dans différents diluants pour deux concentrations d'acide : [HNO₃] = 1 M ou 5 M, [DMDOHEMA]= 0,3 M

2. Sélectivité et extractant

L'extraction de certains lanthanides et du palladium par le DMDOHEMA a été comparée à l'extraction par deux autres extractants connus pour extraire le palladium : le DHS (dihexyl sulfure) connu notamment pour l'extraction du palladium en milieu chlorure, et le TODGA (tétraoctyldiglycolamide), un diglycolamide qui est un diamide issu lui aussi de la recherche nucléaire sur la séparation poussée des déchets. Les expériences ont été effectuées à concentration en extractant constante égale à 0,3 M. La phase aqueuse comportant les cations métalliques est une phase nitrique [HNO₃] = 1 M (Figure 86).

Le DHS apparaît comme un très bon extractant très sélectif du palladium vis-à-vis des lanthanides en milieu nitrate. En milieu nitrate, il a été rapporté que ce type de molécules se dégrade progressivement. Cette dégradation peut poser des problèmes de d'utilisation de telles molécules dans des procédés utilisant le milieu nitrate.

Le TODGA permet une meilleure extraction du palladium par rapport au DMDOHEMA dans ces conditions. En revanche cet extractant extrait encore mieux les lanthanides que le palladium. La sélectivité de ce ligand est inversée par rapport à celle du DMDOHEMA : les lanthanides lourds sont mieux extraits que les lanthanides légers. Le TODGA est également un diamide. Cependant, le comportement des métaux en extraction par

le TODGA est très différent d'avec le DMDOHEMA. Cette différence peut être la traduction d'un mécanisme différent d'extraction, d'une formation de complexes plus stables et/ou d'un système plus agrégé favorisant l'extraction.

Pour les trois extractants, l'extraction des cations est plus importante dans le *n*-heptane que dans le toluène.

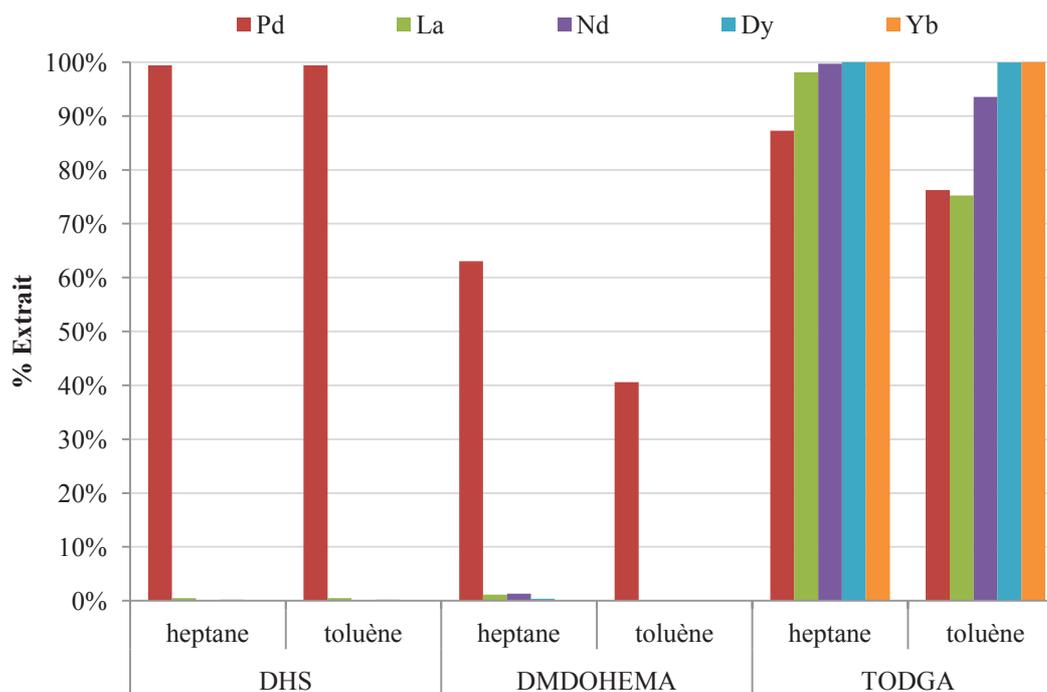


Figure 86 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par différents extractants : DHS, DMDOHEMA, TODGA
Conditions expérimentales : [HNO₃] = 1 M, [extractant] = 0,3 M

3. Influence du contre-ion

Il est connu que la nature du contre-ion a une influence sur l'extraction des cations.¹⁸ Les trois extractants cités dans le paragraphe précédent ont été utilisés pour l'extraction du palladium et de lanthanides à concentration en protons constante ($[H^+] = 1 \text{ M}$) avec différents anions présents dans la phase aqueuse : les nitrates, les chlorures et les sulfates.

Dans le cas du DHS, le palladium est exclusivement extrait quelles que soient les conditions expérimentales (Figure 87). Cette sélectivité vis-à-vis des lanthanides est intéressante et déjà connue en milieu chlorure. En milieu sulfate, le palladium est mieux extrait dans le toluène que dans l'heptane : c'est la première fois dans cette étude que l'extraction dans le toluène est meilleure que dans les autres diluants avec une telle différence.

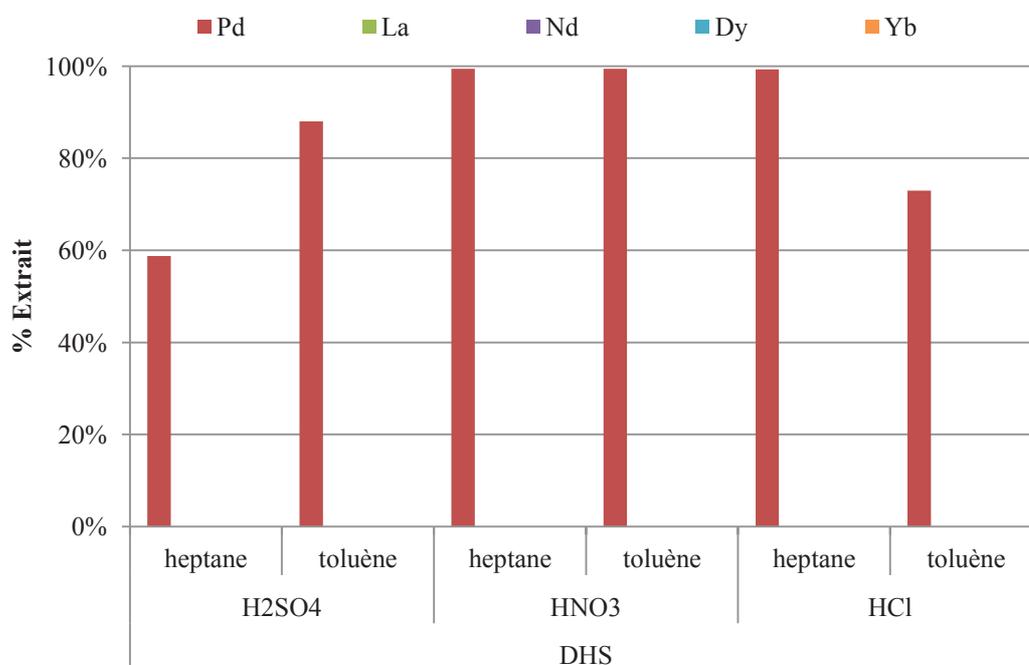


Figure 87 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par DHS dans l'heptane ou dans le toluène. Conditions expérimentales : $[H^+] = 1 \text{ M}$, $[DHS] = 0,3 \text{ M}$, $[NO_3^-] = [Cl^-] = 2 \times [SO_4^{2-}] = 1 \text{ M}$

Dans le cas du DMDOHEMA présenté Figure 88, il est plus difficile de parler de sélectivité dans les milieux sulfate et chlorure : le palladium est le seul cation extrait mais son extraction est inférieure à 5%. La molécule n'extrait bien le palladium avec une bonne sélectivité que dans le milieu nitrate.

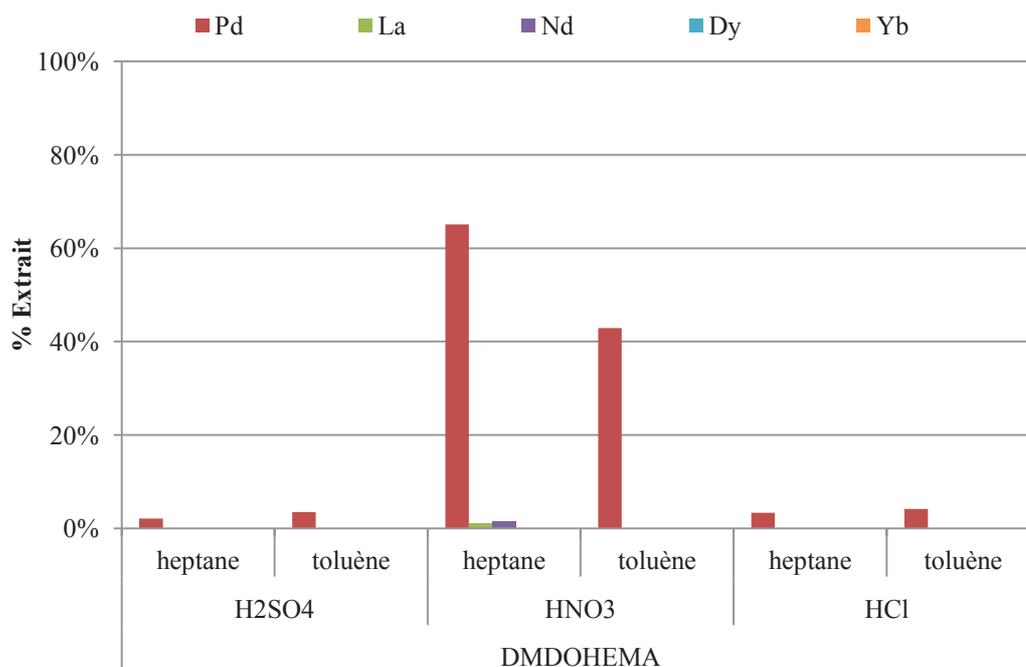


Figure 88 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par DMDOHEMA dans l'heptane ou dans le toluène

Conditions expérimentales : $[H^+] = 1 \text{ M}$, $[DMDOHEMA] = 0,3 \text{ M}$, $[NO_3^-] = [Cl^-] = 2 \times [SO_4^{2-}] = 1 \text{ M}$

Dans le cas du TODGA, les cations sont très mal extraits en milieu sulfate. En revanche, il apparaît une sélectivité étonnante en milieu chlorure : le palladium est mieux extrait que les lanthanides dans ce milieu. Par ailleurs, jusqu'ici, que ce soit avec le DMDOHEMA ou le TODGA, le palladium avait un comportement en extraction plus proche de celui des lanthanides légers que de celui des lanthanides lourds. Dans le cas du milieu chlorure, ce sont surtout les lanthanides lourds qui sont co-extraits avec le palladium. Que ce soit dans le toluène ou dans l'heptane, le palladium est particulièrement bien extrait (> 95% d'extraction) par rapport aux lanthanides (< 40%). Il serait intéressant de mener des études pour définir pour quelles raisons cette sélectivité apparaît en milieu chlorure uniquement.

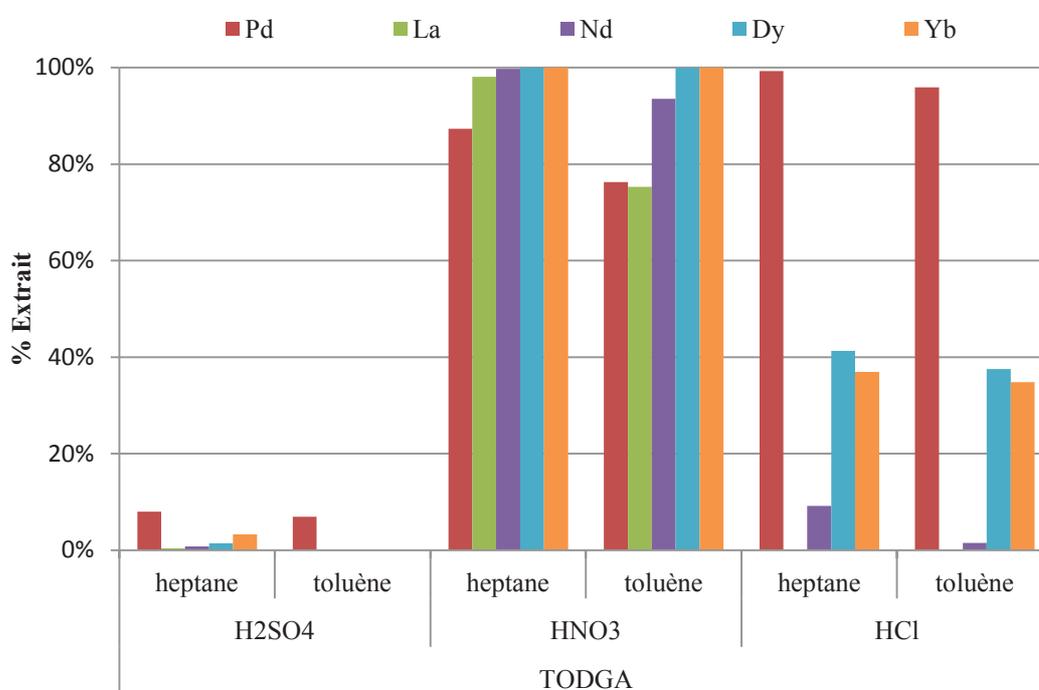


Figure 89 : Extraction de Pd, La, Nd, Dy et Yb par TODGA dans l'heptane ou dans le toluène. Conditions expérimentales : $[H^+] = 1 \text{ M}$, $[TODGA] = 0,3 \text{ M}$, $[NO_3^-] = [Cl^-] = 2 \times [SO_4^{2-}] = 1 \text{ M}$

VII. Conclusion

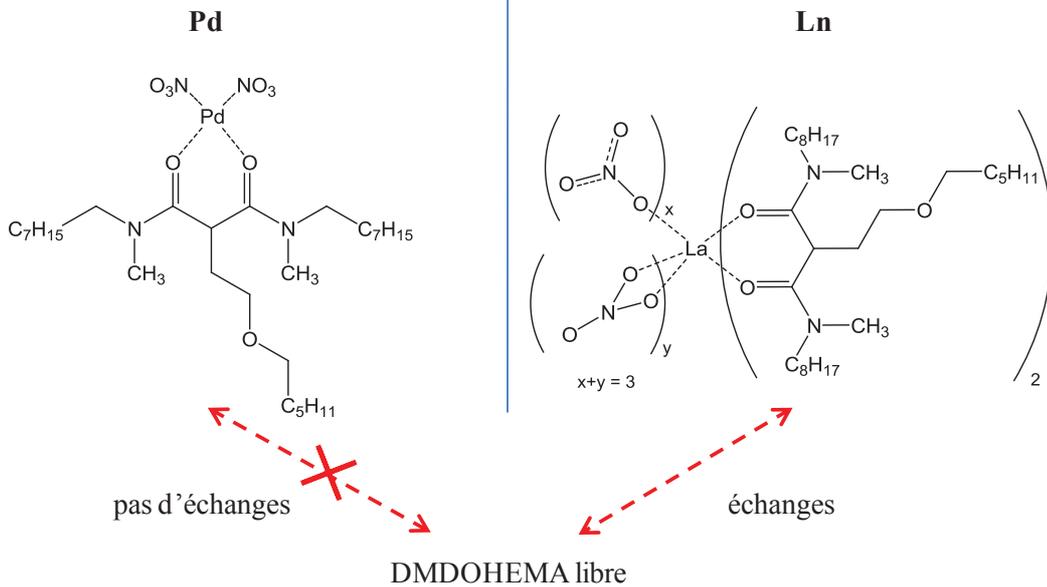
Dans ce chapitre, l'extraction des lanthanides et du palladium par le DMDOHEMA ont été comparées. D'un point de vue moléculaire, la structure cristallographique indique que le néodyme est complexé par deux DMDOHEMA dans le monocristal $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{TMBnMA})_2$. Lorsque le lanthane et le DMDOHEMA sont introduits dans les rapports stœchiométriques 1 : 2, les études RMN réalisées dans le toluène indiquent l'existence du complexe $\overline{\text{La}(\text{DMDOHEMA})_2(\text{NO}_3)_3}$. En cas d'excès de DMDOHEMA, des échanges existent entre ce complexe et le DMDOHEMA libre. Ceci est une différence de comportement majeure par rapport au palladium. Ce résultat prouve que la complexation des lanthanides par le DMDOHEMA est moins forte que celle du palladium.

La sélectivité Pd/Nd peut être modifiée en faisant varier la concentration en DMDOHEMA, l'acidité, la concentration en nitrate, le diluant, la température. En jouant sur ces paramètres, une bonne séparation du palladium d'autres cations (+II) et (+III) par le DMDOHEMA a pu être obtenue.

Nous avons démontré dans cette partie l'importance de l'état d'agrégation de la phase organique pour extraire le néodyme qui est extrait dans l'heptane et pas dans le toluène. Dans le cas du palladium, l'influence de l'état d'agrégation du système sur l'extraction du métal est minime.

Enfin, la sélectivité du DMDOHEMA a été comparée dans différents milieux et différents diluants. Dans les diluants dans lesquels il y a peu d'agrégation, comme le chloroforme ou le toluène, la sélectivité $\text{Pd}^{2+}/\text{M}^{m+}$ peut être bonne. Le DHS a d'excellents résultats mais il s'oxyde en milieu nitrique. Enfin, le TODGA est intéressant puisque dans le milieu chlorure il présente une bonne sélectivité pour le palladium et une sélectivité inverse pour les lanthanides par rapport au DMDOHEMA (il extrait mieux les lanthanides lourds que les légers).

Etude de la structure en solution



$$|\Delta G_{\text{complexation}} - \Delta G_{\text{hydratation}}|_{\text{Pd}} > |\Delta G_{\text{complexation}} - \Delta G_{\text{hydratation}}|_{\text{Ln}}$$

Importance de l'agrégation en extraction

toluène DMDOHEMA non agrégé	heptane DMDOHEMA agrégé
<p>[DMDOHEMA] = 0,3M, [HNO₃] = 5M</p> <p>$I_0 = 0,04 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$D_{\text{Pd}} = 8,4, D_{\text{Nd}} = 0,7$</p>	<p>[DMDOHEMA] = 0,3M, [HNO₃] = 5M</p> <p>$I_0 = 1 \text{ cm}^{-1}$</p> <p>$D_{\text{Pd}} = 9,4, D_{\text{Nd}} = 6,8$</p>

$$|\Delta G_{\text{agrégation Pd}}| < |\Delta G_{\text{agrégation Ln}}|$$

Sélectivité Pd/Ln

FS_{Pd/Ln} ↑ lorsque :

- [DMDOHEMA] ↓
- [HNO₃] ↓
- utilisation d'un solvant défavorable à l'agrégation de l'extractant

Conditions dans lesquelles l'agrégation de l'extractant est faible

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse consistait à améliorer les connaissances existantes sur le comportement du palladium lors de l'extraction liquide/liquide par le DMDOHEMA en milieu nitrique. Ces études ont permis d'approfondir les connaissances sur :

- les paramètres influençant l'extraction du palladium,
- la compréhension du mécanisme d'extraction au travers de l'étude approfondie de la phase organique,
- les spécificités du comportement du palladium par rapport à celui des lanthanides et d'autres cations.

La première étude d'extraction a été effectuée dans l'heptane pour simuler le TPH qui est utilisé dans les procédés de retraitement du combustible nucléaire. La présence d'acide nitrique favorise la présence d'espèces non-chargées en milieu aqueux qui sont plus facilement extraites en phase organique. Cependant, l'ajout de protons défavorise l'extraction du palladium à cause de la compétition qui existe entre ces deux cations pour la complexation avec le malonamide. L'étude de l'influence de la concentration en nitrates a permis de démontrer qu'en moyenne deux nitrates sont co-extraits avec le palladium. L'étude de l'influence de la concentration totale en DMDOHEMA a permis de démontrer que deux malonamides sont nécessaires pour extraire un palladium. Dans certaines circonstances, un solide à l'interface est apparu. Ce solide, appelé troisième phase, est principalement le complexe $\text{Pd}(\text{DMDOHEMA})_1(\text{NO}_3)_2$ avec en plus un peu de produit d'hydrolyse ($\text{Pd}(\text{OH})_2$ et PdO). Ce complexe précipite à cause de sa faible solubilité dans l'heptane.

L'étude approfondie de la phase organique a permis de démontrer l'existence d'un complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{DMDOHEMA}}$ dans une phase toluène alors que selon la méthode des pentes, deux malonamides sont nécessaires pour extraire un palladium également dans le toluène. Selon les études RMN effectuées, ce complexe interagit peu avec le DMDOHEMA libre lorsque du DMDOHEMA est en excès dans le milieu. Même lorsque le mélange est chauffé à 368K les échanges entre les deux espèces sont minimales ce qui démontre la stabilité du complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{DMDOHEMA}}$ (et donc la forte énergie de complexation du palladium par le DMDOHEMA). L'étude supramoléculaire de la phase organique a permis de démontrer la différence d'organisation existante entre les milieux organiques toluène et heptane. Le DMDOHEMA s'agrège peu dans le toluène alors que dans l'heptane cet extractant forme des agrégats dans beaucoup de conditions expérimentales. La comparaison de l'extraction du palladium dans l'heptane et dans le toluène a permis d'établir la faible influence de

l'agrégation sur le coefficient de distribution de ce métal. En effet, dans des conditions identiques ce métal est extrait de manière similaire dans les deux milieux alors que l'un est agrégé (heptane) et l'autre non (toluène). L'étude de la méthode des pentes en tenant compte de l'acide lié au DMDOHEMA ne permet pas plus d'expliquer les deux malonamides nécessaires pour extraire un palladium en milieu toluène non agrégé. Le rôle de l'acide dans la phase organique a alors été déterminé. L'acide en phase organique est complexé au DMDOHEMA et forme plusieurs espèces $\overline{(\text{DMDOHEMA})_x \cdot (\text{HNO}_3)_y}$. Il a été établi par des études RMN que ces espèces interagissent avec le complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{DMDOHEMA}}$ contrairement au DMDOHEMA libre. Les échanges existants entre ces espèces permettent d'expliquer le coefficient stœchiométrique de deux DMDOHEMA.

Enfin la comparaison entre le palladium et les lanthanides a permis de mettre en évidence plusieurs différences. Le lanthane dans une phase organique DMDOHEMA-toluène forme l'espèce $\overline{\text{La}(\text{DMDOHEMA})_2(\text{NO}_3)_3}$. Cette espèce, contrairement au complexe $\overline{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{DMDOHEMA}}$, interagit avec le DMDOHEMA libre. Cet échange rapide indique que l'énergie de complexation du lanthane par le DMDOHEMA est plus faible que celle du palladium. L'agrégation du milieu n'a également pas la même influence sur le palladium que sur le néodyme. Le néodyme n'est extrait que dans un milieu agrégé alors que l'extraction du palladium est nettement moins influencée par l'agrégation. Ces différences de comportement entre le palladium et les lanthanides peuvent être mises à profit dans le cadre de la séparation et du recyclage de cations métalliques.

Dans les procédés nucléaires existants, la séparation des métaux est effectuée à l'aide de plusieurs molécules extractantes. Les équilibres impliqués sont, par conséquent, fortement influencés par une modification du milieu. La composition des phases aqueuses initiales issues du combustible usé étant relativement constante, ces procédés complexes restent toutefois réalisables. En revanche, dans le cadre du retraitement des DEEE, la variation de composition des phases initiales est importante, ce qui nécessite un procédé robuste simple. Le procédé de recyclage proposé, basé sur une seule molécule malonamide résistante, permet le recyclage du palladium et des lanthanides avec une notion d'adaptabilité importante du procédé suivant la composition du mélange.

En outre, ces travaux ouvrent des perspectives d'études sur la compréhension des spécificités des systèmes agrégés ou non-agrégés. Il serait, par exemple, intéressant d'étudier les différences de comportement des cations métalliques, en prenant des extractants connus

pour ne pas former des agrégats inverses tels que les malonamides fluorés. Afin de compléter les données expérimentales et de valider les hypothèses faites sur les mécanismes d'extraction, une étude de modélisation sur la comparaison des diluants heptane-toluène serait intéressante d'un point de vue fondamental. Enfin, le palladium est extrait par le TODGA et par le DMDOHEMA alors le premier co-extrait les lanthanides lourds et le second les lanthanides légers. La compréhension de cette sélectivité dans le cas du TODGA serait un sujet de recherche enrichissant pour la compréhension des systèmes d'extraction.

Partie expérimentale

I. Techniques expérimentales

A. Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES)

La détermination de concentrations en cations en solution ont été réalisées par mesure ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Les mesures sont effectuées après dilution des prélèvements et étalonnage de l'appareil pour la détection des éléments visés à l'aide de solutions standards (préparées par dilution d'étalons SPEX et réparties sur une gamme de concentrations s'étendant de 0 à 15 mg.L⁻¹). Les analyses ont été effectuées sur un Spectro Arcos EOP et un récapitulatif des longueurs d'ondes retenues pour l'analyse est donné dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Détail des longueurs d'ondes des raies utilisées lors de la détermination de concentrations élémentaires en ICP-AES (Spectro Arcos EOP).

Elements	Pd	Nd
Longueurs	283,730	279,394
d'ondes de	283,231	367,007
raies (nm)	401,913	409,014

B. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer Spectrum IR-FT 100, équipé de la technologie ATR (Réflexion Totale Atténuée) permettant l'analyse directe et rapide d'un échantillon sous forme de poudre ou de liquide sans aucune préparation. Les spectres sont enregistrés sur la gamme 380 – 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 1 cm⁻¹.

C. RMN

Les spectres RMN sont enregistrés sur un appareil Brücker Avance 400. Les fréquences d'irradiation sont respectivement de 400 MHz pour le noyau ¹H, de 100 MHz pour le noyau ¹³C. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm et un pic résiduel du solvant deutéré sert de référence.

D. XPS

Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau monochromatique de photons X d'énergie $h\nu$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments présents, est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

Le spectre en énergie des électrons de cœur est caractéristique d'un atome dans un composé donné.

L'étape de quantification consiste à compter les électrons émis par les différents constituants du matériau. Sans l'utilisation d'échantillons de référence, l'ensemble des électrons collectés est considéré comme représentant 100% des constituants de l'échantillon. Il s'agit donc d'une méthode de semi-quantification. Par ailleurs, pour tenir compte des différents phénomènes d'interaction rayonnement/matière et électron/matière, on applique à ce nombre d'électrons collectés, des facteurs correctifs (coefficients de Scofield). On obtient des pourcentages atomiques pour chacun des constituants.

Les études XPS ont été réalisées sans préparation particulière à l'aide d'un spectromètre Esalab 250 - ThermoElectron situé à l'Institut Charles Gerhardt (ICG) de Montpellier. La source d'excitation utilisée est la source monochromatique, raie Al K α (1486.6 eV). Les spectres de photoélectrons ont été calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du Carbone C1s à 284,8 eV. La charge est compensée par un faisceau d'électrons (-2 eV). La profondeur d'analyse est de 2 à 10 nm.

E. DXPA

Les études de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées sur un banc d'essai GeniX-Xenocs. Le dispositif est équipé d'une source molybdène GENIX 50 W (50 kV, 1 mA, K α = 0,71 Å), avec un miroir multicouche de collimation XENOCS. La détection des rayons X en 2D a été réalisée à l'aide d'un détecteur MARResearch de diamètre 345 mm. Cet appareil permet l'enregistrement des informations dans les limites de vecteur d'onde $2 \cdot 10^{-2} < q < 2 \text{ \AA}$.

F. DRX Monocristaux

Les monocristaux sont montés sur un diffractomètre Bruker Nonius Kappa CCD équipé d'un détecteur Bruker APEX-II CCD. La source utilisée est une source monochromatique Mo- K_{α} ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La distance cristal-détecteur était de 30 cm. Les données ont été collectées à 150 K au moyen du programme APEX2.

II. Conditions expérimentales d'extraction

L'ensemble des études décrites dans ce manuscrit ont été réalisées dans une pièce climatisée à une température ambiante d'environ 21°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$). Les solutions organiques de DMDOHEMA sont préparées par pesée du ligand puis dilution par le diluant adéquat. Les solutions aqueuses sont préparées par pesée des nitrates métalliques et ajout d'acide nitrique de concentration souhaitée (et éventuellement ajout de nitrate de lithium). Les solutions aqueuses de nitrate de palladium sont renouvelées toutes les semaines.

Les extractions se font dans des microtubes Eppendorf de 2 mL. Les microtubes sont agités à l'aide d'un agitateur IKA-Vibrax VXR basic.

Les phases organiques étudiées sont préalablement équilibrées deux fois avec les phases aqueuses exemptes de cations métalliques en volume égal. Lors de l'extraction des métaux, les phases organique et aqueuse contenant les solutés désirés sont mises en contact (800 μL). Le rapport volumique entre les deux phases est de 1. Pour les extractions, les deux phases sont agitées à 1000 tours/min pendant 1 h. Les tubes sont ensuite centrifugés pendant 5 min ou bien le temps nécessaire pour une bonne séparation des phases.

Le palladium contenu dans la phase organique est désextrait par une solution aqueuse 0,1 M en thiourée à température ambiante pendant 1 h (vol./vol. 1/1).

La concentration totale en palladium de chaque phase a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) et comparée à la quantité présente dans la phase aqueuse initiale (en supposant la variation de volume de cette phase par contact avec la phase organique négligeable).

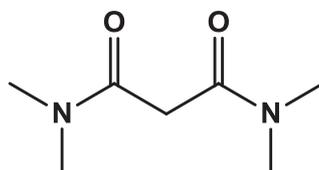
Les concentrations en malonamide sont exprimées en mol/L (ou M, avec $[\text{DMDOHEMA}] = 0,1 \text{ M}$ qui équivaut à environ 5% volumique). Les concentrations en métaux sont exprimées en mol/L (M) ou en ppm (mg/L) ($500 \text{ ppm} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour le palladium).

III. Préparation des phases organiques synthétiques

Le nitrate de palladium sous forme de solide (poudre) est pesé et directement dissous dans un mélange toluène-DMDOHEMA liquide de concentration connue. Les solutions sont agitées durant 1 h afin de garantir que le mélange soit à l'équilibre. La solution est ensuite filtrée au travers d'une membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de porosité de $0,2 \mu\text{m}$. Afin de connaître la concentration en palladium, $50 \mu\text{L}$ de la solution sont désextraits par une solution aqueuse $0,1 \text{ M}$ en thiourée à température ambiante pendant 1 heure. Cette phase aqueuse est ensuite diluée puis le palladium est dosé par ICP-AES.

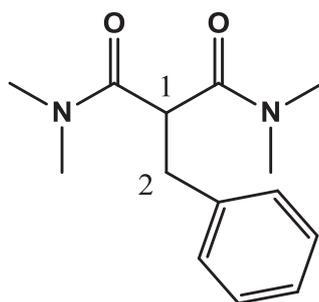
IV. Synthèse de molécules

A. N,N,N',N'-tétraméthylmalonamide (158,2 g/mol) (1)



Dans un ballon de 500 mL placé sous argon, de la triéthylamine (7 mL, 50 mmoles) et une solution de diméthylamine (2 M dans le THF) (40 mL, 50 mmoles) sont ajoutés à 75 mL de THF anhydre. Du chlorure de malonyle (2,4 mL, 25 mmoles) est ajouté au goutte-à-goutte à la solution. Le mélange réactionnel est agité à 70°C pendant 4 heures. Le solide formé de HNEt_3Cl est filtré et lavé avec du THF (50 mL). La solution est ensuite évaporée sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'huile orange obtenue est distillée à 142°C sous une pression de 4 mm Hg. Le produit (1) est obtenu sous forme d'huile jaune clair (3,44 g, 45% de rendement).

RMN ^1H , δ (ppm, CDCl_3) : 3,41 (s, 2H, COCH_2CO); 2,98 (s, 6H, NCH_3); 2,85 (s, 6H, NCH_3). IR (ATR) ν (cm^{-1}): 1628 (CO amide).

B. N,N,N',N'-tétraméthylbenzylmalonamide (248,3 g/mol) (2)

Dans un ballon de 50 mL placé sous atmosphère inerte, le malonamide (**1**) (474 mg, 3 mmoles) est placé dans 15 mL de THF anhydre. De l'hydrure de sodium 60% (180 mg, 4,5 mmoles) est pesé puis rincé au pentane. Ce NaH lavé est ensuite ajouté par petites portions dans le ballon en agitant le mélange. Du bromure de benzyle (315 μ L, 2,7 mmoles) est ensuite ajouté au goutte-à-goutte. Le mélange est agité et chauffé à 70°C pendant 15 heures. Une fois refroidi, le mélange est filtré puis le solide de NaBr est rincé par 20 mL de THF. Le filtrat est évaporé sous vide. L'huile obtenue est purifiée par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant DCM/MeOH, 95/5). Le produit (**2**) est obtenu avec un rendement de 66%.

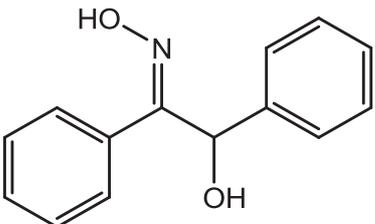
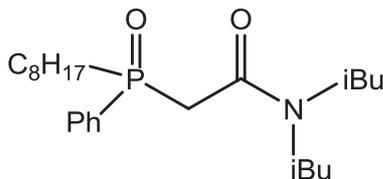
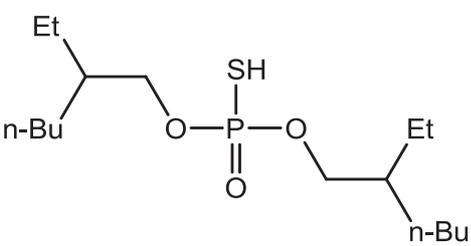
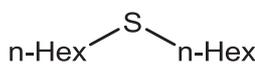
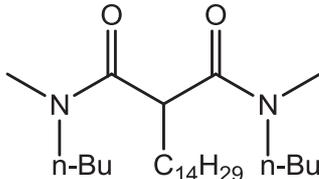
RMN ^1H , δ (ppm, CDCl_3) : 7,28-7,19 (m, 5H, Ar-H); 3,92 (t, 1H, $J = 7,2$ Hz, H-1); 3,24 (d, 2H, $J = 7,2$ Hz, H-2); 2,93 (s, 3H, NCH_3), 2,76 (s, 3H, NCH_3). IR (ATR) ν (cm^{-1}): 1612 (CO amide).

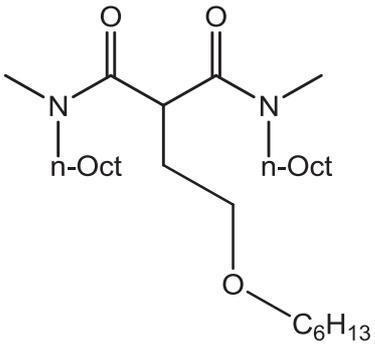
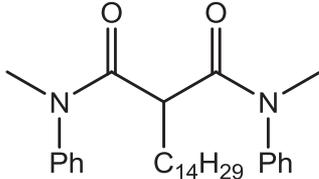
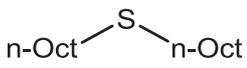
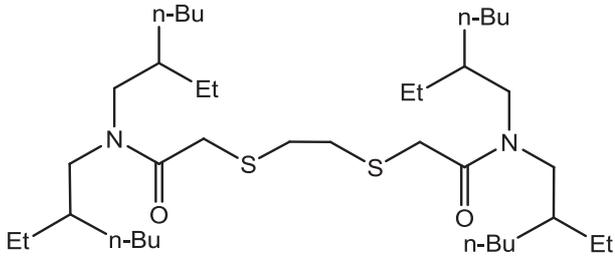
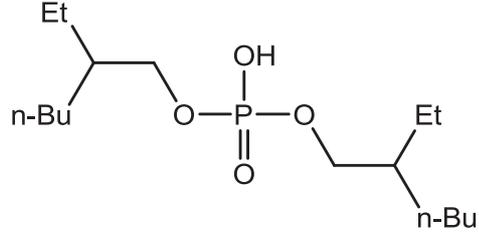
C. Préparation des monocristaux $\text{Pd}(\text{TMBnMA})(\text{NO}_3)_2$

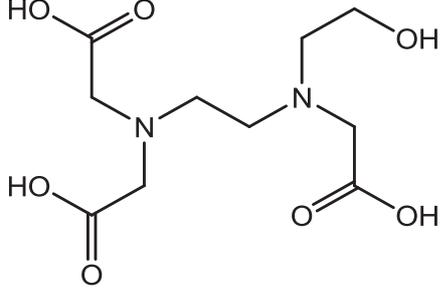
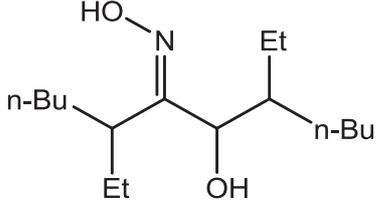
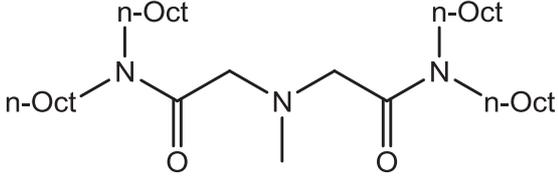
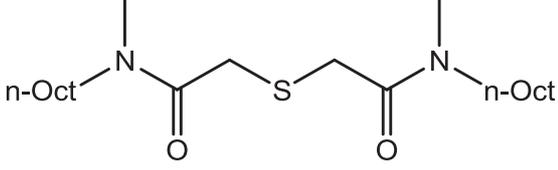
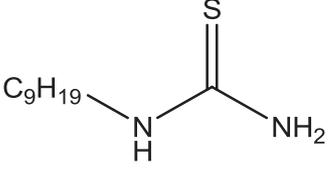
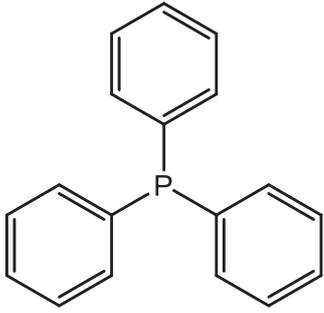
Dans un pilulier de 1 mL, du nitrate de palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (26 mg, 0,1 mM) et du DMDOHEMA (48 mg, 0,1 mM) sont placés dans 500 μ L d'acétonitrile. Ce pilulier est placé dans un pilulier de 10 mL dans lequel 1 mL de diéthyléther (Et_2O) a été préalablement ajouté. Le pilulier est couvert d'un film puis stocké. Au bout de 2 semaines, les cristaux sont formés et analysés par DRX. Dans le cas des monocristaux de lanthanides, un mélange $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 - \text{DMDOHEMA}$ est placé dans de l'éthanol (EtOH) puis les cristaux sont obtenus après évaporation du diluant.

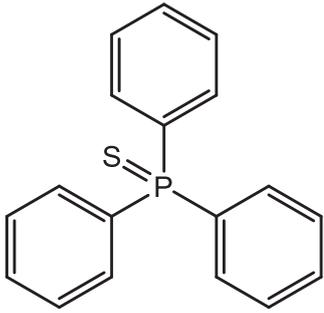
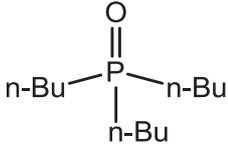
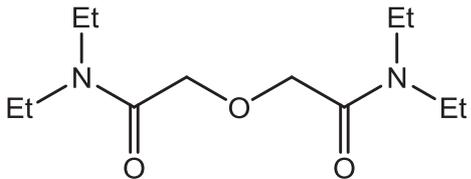
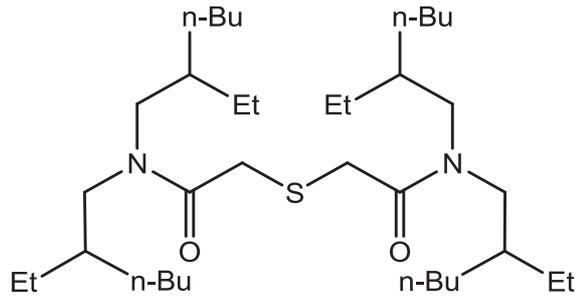
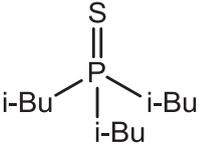
**Annexe : Noms et figures
des molécules extractantes
citées**

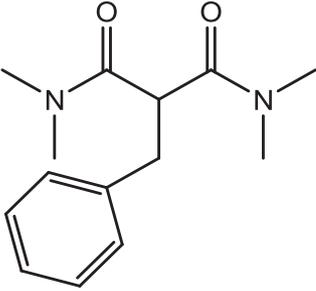
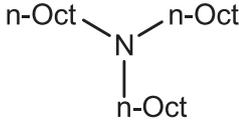
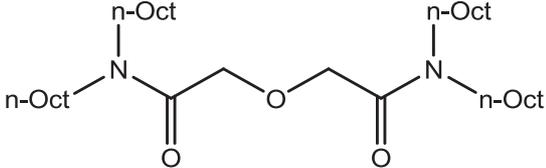
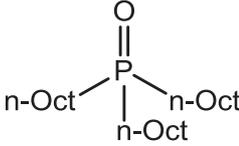
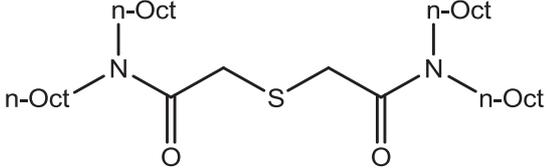
Noms et figures des molécules extractantes citées

Acronyme ou nom commercial	Nom	Formule
ABO	α -benzoin-oxime	
CMPO	Oxyde d'octyl(phenyl)- <i>N,N</i> -diisobutyl-carbamoyl-méthylphosphine	
DEHTPA	Acide di-2-éthylhexylthiophosphorique	
DHS	Dihexylsulfure	
DMDBTDMA	<i>N,N'</i> -diméthyl- <i>N,N'</i> -dibutyltétradécylmalonamide	

DMDOHEMA	<i>N,N'</i> -diméthyl- <i>N,N'</i> -dioctylhexyléthoxymalonamide	
DMDPhTDMA	<i>N,N'</i> -diméthyl- <i>N,N'</i> -diphényltétradécylmalonamide	
DOS	Dioctylsulfure	
DTDGA	<i>N,N,N',N'</i> -tétra(2-éthylhexyl)-dithiodiglycolamide	
HDEHP	Acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique	

HEDTA	Acide hydroxy-éthylène-diamine-triacétique	
LIX 63	5,8-diéthyl-7-hydroxydodécanone-6-oxime	
MIDOA	Méthylimino-bis(<i>N,N</i> -dioctylacétamide)	
MOTDA	<i>N,N'</i> -diméthyl- <i>N,N'</i> -dioctylthiodiglycolamide	
NTH	Nonylthiourée	
PPh ₃	Triphenyl phosphine	

SPP ₃	Sulfure de triphenylphosphine	
TBP	Tributylphosphate	
TEDGA	Tétraéthyl diglycolamide	
T(2EH)TDGA	<i>N,N,N',N'</i> -tétra (2-éthylhexyl)-thiodiglycolamide	
TIBPS	Sulfure de triisobutylphosphine	

TMBnMA	<p style="text-align: center;"><i>N,N,N',N'</i>- tétraméthylbenzylmalonami de</p>	
TOA	<p style="text-align: center;">trioctylamine</p>	
TODGA	<p style="text-align: center;"><i>N,N,N',N'</i>- tétraoctyldiglycolamide</p>	
TOPO	<p style="text-align: center;">Oxyde de trioctylphosphine</p>	
TOTDGA :	<p style="text-align: center;"><i>N,N,N',N'</i>- tétraoctylthiodiglycolamide</p>	

Références

- ¹ *Energy, Electricity and nuclear power estimates for the period up to 2050*, IAEA, Vienna, **2013**, ISBN-978-92-0-111910-0, 13-14.
- ² World Nuclear Association, www.world-nuclear.org/info/Country-Profiles/Countries-A-F/France/, information recueillie le 03/09/14.
- ³ L. F. Durret, G. Capus, *Revue Générale Nucléaire*, **1998**, 4,73-86.
- ⁴ *Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé*, CEA, **2008**, 101-132 et 147-153.
- ⁵ Brevet français n°2 948 385, 23/09/2011.
- ⁶ G. Cote, *Techniques de l'Ingénieur, Extraction liquide-liquide – Présentation générale*, **1998**, J 2 760,1-8.
- ⁷ T. H. Siddall, M. L. Good, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1967**, 29, 149-158.
- ⁸ L. Lefrançois, M. Hébrant, C. Tondre, J. J. Delpuech, C. Berthon; C. Madic, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1999**, 1149–1158.
- ⁹ G. M. Gasparini, G. Grossi, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1986**, 4, 1233-1271.
- ¹⁰ Thèse L. Nigond, CEA Fontenay aux Roses, Université de Clermont-Ferrand II, **1992**, rapport CEA-R 5610.
- ¹¹ A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Fifth edition, edited by Wiley & S., **1990**, 508.
- ¹² M. J. Hou, D.O. Shah, *Langmuir*, **1987**, 3, 1086-1096.
- ¹³ M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third edition, edited by Wiley & S., **2004**, 157.
- ¹⁴ H. Dozol, C. Berthon, *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, 9, 556-563.
- ¹⁵ S. Nave, C. Mandin, L. Martinet, L. Berthon, F. Testard, C. Madic, T. Zemb, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2004**, 6, 799-808.
- ¹⁶ K. Osseo-Asare, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1991**, 37, 123-173.
- ¹⁷ T. Yaita, A. W. Herlinger, P. Thiyagarajan, M. P. Jensen, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2004**, 22, 553-571.
- ¹⁸ Thèse Y. Meridiano, CEA Valrho, Université de Paris XI – Orsay, **2009**, rapport CEA-R-6228.
- ¹⁹ Thèse B. Gannaz, CEA Valrho, Université de Paris XI – Orsay, **2007**, rapport CEA-R-6159.
- ²⁰ C. Erlinger, L. Belloni, T. Zemb, C. Madic, *Langmuir*, **1999**, 15, 2290-2300.
- ²¹ Thèse L. Martinet, CEA Valrho, **2006**, rapport CEA-R-6105, 91-125.
- ²² F. L. Bernardis, R. A. Grant, D. C. Sherrington, *Reactive & Functional Polymers*, **2005**, 65, 205-217.
- ²³ C. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Second edition, edited by Prentice Hall, **2004**, 671-688.
- ²⁴ F. K. Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. G. Robinson, W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*, edited by Elsevier, **2011**, 395-409.
- ²⁵ C. R. M. Rao, G. S. Reddi, *Trends in Analytical Chemistry*, **2000**, 19, 565-586.
- ²⁶ R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, **1976**, 32,751-767.
- ²⁷ Thèse L. Chahen, Université de Neuchâtel, **2007**, 1-4.
- ²⁸ R. G. Pearson, *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 240, 93-98.
- ²⁹ G.R. Choppin, *Principles and practices of solvent extraction*, Second Edition, edited by M. Dekker, **1992**, 97-98.
- ³⁰ USGS, Mineral Commodity Summaries , Platinum-Group Metals, **2014**,120-121.
- ³¹ *Les Echos*, bourse.lesechos.fr, chiffres du 25/07/**2014**.
- ³² P. Landais, BRGM, « *Les enjeux de la R&D pour l’approvisionnement en métaux stratégiques* » - Présentation JSM **2014**.
- ³³ D.S. Flett, *Hydrometallurgy, Research, Development and Plant Practice*, Proceedings of 3rd International Symposium on Hydrometallurgy, Atlanta, Georgia, **1983**, 39-64
- ³⁴ H. Kleykamp, *Nuclear Technology* **1988**, 80, 412-422.
- ³⁵ S. K. Sundaram, J. M. Perez Jr., PNNL-13347, Pacific Northwest National Laboratory: Richland, **2000**, 2-4.
- ³⁶ Z. Kolarik, E. V. Renard, *Platinum Metals Review* **2003**, 47, 74-87.
- ³⁷ *Technical reports series No 308*, IAEA, Vienna, **1989**, ISBN-92-0-145089-3, 35.
- ³⁸ M. Cox, *Principles and practices of solvent extraction, Revised and Expanded*, **2004**, 455.
- ³⁹ C. D. Tait, D. R. Janecky, P. S. Z. Rogers, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1991**, 55, 1253-1264.
- ⁴⁰ J. M. van Middlesworth, S. A. Wood, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1999**, 63, 1751-1765.
- ⁴¹ N. A. Polotnyanko, I. L. Khodakvskii, *Geochemistry International*, **2014**, 52, 46-56.
- ⁴² S. J. Albazi, H. Freiser, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1987**, 5, 265-275.
- ⁴³ G. Cote, D. Bauer, S. Daamach, *Comptes Rendus De l'Academie Des Sciences Serie II*, **1988**, 306, 571-574.
- ⁴⁴ Y. Baba, M. Ohshima, K. Inoue, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1986**, 59, 3829-3833.
- ⁴⁵ C. Foulon, D. Pareau, G. Durand, *Hydrometallurgy*, **1999**, 51, 139-153.
- ⁴⁶ V. S. Kislik, *Solvent extraction: Classical and Novel Approaches*, First edition, edited by Elsevier, **2012**, 202.
- ⁴⁷ A. Uheida, Y. Zhang, M. Muhammed, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2002**, 20, 717-733.
- ⁴⁸ M. Rovira, J. L. Cortina, A. M. Sastre, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1999**, 17, 351-366.

- ⁴⁹ V.S. Shmidt, E.A. Mezhev, V.N. Rubisov, L.V. Troyanovskii, N.A. Shorokhov, *Radiochemistry*, **1985**, 28, 311.
- ⁵⁰ E. C. Frias, H. Pitsch, J. Ly, C. Poitrenaud, *Talanta*, **1995**, 42, 1675-1683.
- ⁵¹ T. Fujii, S. Egusa, A. Uehara, A. Kirishima, I. Yamagishi, Y. Morita, H. Yamana, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2011**, 290, 475-478.
- ⁵² C. K. Jorgensen, V. Parthasarathy, *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry*, **1978**, 32, 957-962.
- ⁵³ P. Tarapcik, *Radiochemical and Radioanalytical Letters* **1981**, 49, 353-360.
- ⁵⁴ A. B. Venediktov, S. V. Korenev, S. P. Khrenenko, S. V. Tkachev, P. E. Plyusnin, S. N. Mamonov, L. V. Ivanova, V. A. Vostrikov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2007**, 80, 695-704.
- ⁵⁵ N. Torapava, L. I. Elding, H. Mandär, K. Roosalu, I. Persson, *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 7755-7760.
- ⁵⁶ S. Hlushak, J. P. Simonin, S. De Sio, O. Bernard, A. Ruas, P. Pochon, S. Jan, P. Moisy, *Dalton Transactions*, **2013**, 42, 2853-2860.
- ⁵⁷ T. Fujii, H. Yamana, M. Watanabe, H. Moriyama, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2001**, 247, 435-437.
- ⁵⁸ S. A. Elreefy, J. A. Daoud, H. F. Aly, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, **1992**, 158, 303-312.
- ⁵⁹ J. A. Daoud, S. A. Elreefy, H. F. Aly, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, **1992**, 166, 441-449.
- ⁶⁰ K. Kirishima, *et al.*, Proc. International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Prague, Czech Rep., ASME, **1993**, 1, 667.
- ⁶¹ G. H. Rizvi, J. N. Mathur, M. S. Murali, R. H. Iyer, *Separation Science and Technology*, **1996**, 31, 1805-1816.
- ⁶² M. Wisniewski, J. Szymanowski, G. Cote, E. Meissner, *Chemical Technology and Biotechnology*, **1994**, 60, 31-37.
- ⁶³ A. Dakshinamoorthy, P. S. Dhami, S. K. Munshi, P. K. Dey, V. Venugopal, *BARC newsletter*, **2008**, 292, 7-16.
- ⁶⁴ V. Guyon, J. Foos, A. Guy, T. Moutarde, R. Chomel, M. Draye, M. Lemaire, *Separation Science and Technology*, **1995**, 30, 1961-1980.
- ⁶⁵ N. T. Hung, M. Watanabe, T. Kimura, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, 25, 407-416.
- ⁶⁶ K. L. Nash, G. J. Lumetta, (Chapter 11, C. Hill), *Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment*, Woodhead Publishing, **2011**, 311-362.
- ⁶⁷ P. Malik, A. P. Paiva, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2010**, 28, 49-72.
- ⁶⁸ M. Mojski, *Talanta*, **1980**, 27, 7-10.
- ⁶⁹ K. R. Koch, J. E. Yates, *Analytica Chimica Acta*, **1983**, 147, 235-245.
- ⁷⁰ Y. Sasaki, Z. X. Zhu, Y. Sugo, T. Kimura, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2007**, 44, 405-409.
- ⁷¹ Y. Sasaki, M. Ozawa, T. Kimura, K. Ohashi, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, 27, 378-394.
- ⁷² H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe, *Chemistry Letters*, **2004**, 33, 1144-1145.
- ⁷³ H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, *Minerals Engineering*, **2008**, 21, 438-488.
- ⁷⁴ R. Ruhela, J. N. Sharma, B. S. Tomar, M. S. Murali, R. C. Hubli, A. K. Suri, *Tetrahedron Letters*, **2011**, 52, 3929-3932.
- ⁷⁵ R. Ruhela, J. N. Sharma, B. S. Tomar, K. K. Singh, M. Kumar, P. N. Bajaj, R. C. Hubli, A. K. Suri, *Radiochimica Acta*, **2012**, 100, 37-44.
- ⁷⁶ Thèse J. H. Brits, University of Cape Town, **2005**, 52-55.
- ⁷⁷ J. H. Brits, D.A. Deglon, *Hydrometallurgy*, **2007**, 89, 253-259.
- ⁷⁸ K. N. Vidhate, S. S. Katkar, B. R. Arbad, M. K. Lande, *Advances in Applied Science Research*, **2012**, 3, 713-719.
- ⁷⁹ G. H. Rizvi, P. R. Natarajan, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1990**, 6, 498-500.
- ⁸⁰ J. P. Shukla, R. K. Singh, S. R. Sawant, N. Varadarajan, *Analytica Chimica Acta*, **1993**, 276, 181-187.
- ⁸¹ T. Kakoi, M. Goto, F. Nakashio, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **1994**, 12, 541-555.
- ⁸² B. Swain, J. Jeong, S. Kim, L. Lee, *Hydrometallurgy*, **2010**, 104, 1-7.
- ⁸³ V. S. Kislik, *Solvent extraction: Classical and Novel Approaches*, First edition, edited by Elsevier, **2012**, 208-212.
- ⁸⁴ V. Kumar *et al.*, *Separation and Purification Technology*, **2012**, 98, 118-122.
- ⁸⁵ M. Cox, *Principles and practices of solvent extraction*, ISBN: 0-8247-5063-2, **1992**, 491.
- ⁸⁶ J. N. Mathur, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1983**, 2, 349-412.
- ⁸⁷ B. F. Smith, K. V. Wilson, R. R. Gibson, M. M. Jones, G. V. Jarvinen, *Separation Science and Technology*, **1997**, 32, 149-173.
- ⁸⁸ B. Gannaz, R. Chiarizia, M. R. Antonio, C. Hill, G. Cote, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, 25, 313-337.

- ⁸⁹ C. Dejugnat *et al.*, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2014**, *32*, 601-619.
- ⁹⁰ Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. R. Antonio, R. Chiarizia, T. Zemb, *Solvent Extraction Ion Exchange*, **2009**, *27*, 607-637.
- ⁹¹ B. F. Smith, *Separation Science and Technology*, **1997**, *32*, 149-173.
- ⁹² P. R. V. Rao, Z. Kolarik, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1996**, *14*, 955.
- ⁹³ Thèse C. Verdier-Erlinger, CEA Valrhô, Université Paris XI - Orsay, **1999**, rapport CEA-R-5834.
- ⁹⁴ K. Osseo-Asare, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1991**, *37*, 123-173.
- ⁹⁵ S. Kumar, S. Kogandi, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2003**, *21*, 423-433.
- ⁹⁶ R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, J. R. Ferraro, P. Thiyagarajan, K. C. Littrell, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2003**, *21*, 1-27.
- ⁹⁷ R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, J. R. Ferraro, P. Thiyagarajan, K. C. Littrell, *Separation Science and Technology*, **2003**, *38*, 3313-3331.
- ⁹⁸ M. Borkowski, R. Chiarizia, M.P. Jensen, J.R. Ferraro, P. Thiyagarajan, K.C. Littrell, *Separation Science and Technology*, **2003**, *38*, 3333-3351.
- ⁹⁹ R. Chiarizia, K. L. Nash, M. P. Jensen, P. Thiyagarajan, K. C. Littrell, *Langmuir*, **2003**, *19*, 9592-9599.
- ¹⁰⁰ R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, P. Thiyagarajan, K. C. Littrell, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2004**, *22*, 325-351.
- ¹⁰¹ R. Chiarizia, M. P. Jensen, P. G. Rickert, Z. Kolarik, M. Brokowski, P. Thiyagarajan, K. C. Littrell, *Langmuir*, **2004**, *20*, 10798-10808.
- ¹⁰² L. Berthon, L. Martinet, F. Testard, C. Madic, T. Zemb, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, *25*, 545-576.
- ¹⁰³ F. McLachlan, *Extraction studies of potential solvent formulation for the GANEX process*, 1st Acsept International Workshop, **2010**, Lisbonne.
- ¹⁰⁴ R. J. Baxter, *Journal of Chemical Physics*, **1968**, *49*, 2770-2774.
- ¹⁰⁵ C. Erlinger, L. Belloni, T. Zemb, C. Madic, *Langmuir*, **1999**, *15*, 2290-2300.
- ¹⁰⁶ R. J. Ellis, M. Audras, M. R. Antonio, *Langmuir*, **2012**, 15498-15504.
- ¹⁰⁷ P. R. V Rao, T. G. Dhamodaran, T. G. Srinivasan, C. K. Mathews, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1993**, *11*, 645-662.
- ¹⁰⁸ B. Abécassis, F. Testard, T. Zemb, L. Berthon, C. Madic, *Langmuir*, **2003**, *19*, 6638-6644.
- ¹⁰⁹ S. J. Chen, D. F. Evans, B. W. Ninham, D. J. Mtchell, F. D. Blum, S. Pickup, *Journal of Physical Chemistry*, **1986**, *90*, 842-847.
- ¹¹⁰ B. A. Moyer, W. J. Mc Dowell, *Separation Science and Technology*, **1987**, *22*, 417-445.
- ¹¹¹ V. Vidyalakshmi, M. S. Subramanian, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, *19*, 37-49.
- ¹¹² A. Suresh, R. Deivanayaki, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, *Radiochimica Acta*, **2006**, *94*, 319-324.
- ¹¹³ Thèse L. Bosland, CEA Valrhô, Ecole Centrale de Paris, **2005**, rapport CEA-R-6099.
- ¹¹⁴ Q. Tian, M. A. Hughes, *Hydrometallurgy*, **1994**, *35*, 315-330.
- ¹¹⁵ Pour une table de référence complète, voir par exemple www.lasurface.com/database/elementxps.php.
- ¹¹⁶ F. Testard, P. Bauduin, L. Martinet, B. Abécassis, L. Berthon, C. Madic, T. Zemb, *Radiochimica Acta*, **2008**, *96*, 265-272.
- ¹¹⁷ R. Ruhela, B. S. Tomar, A. K. Singh, R. C. Hubli, A. K. Suri, *Dalton Transactions*, **2013**, *42*, 7085-7091.
- ¹¹⁸ P. H. Phua, S. P. Mathew, A. J. P. White, J. G. de Vries, D. G. Blakmond, K. K. Hii, *Chemistry : A European Journal*, **2007**, *13*, 4602-4613.
- ¹¹⁹ J. S. Jessup, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Inorganica Chimica Acta*, **1983**, *73*, 261-267.
- ¹²⁰ T. H. Noh, S. M. Kim, K. H. Park, O. S. Jung, *Transition Metal Chemistry*, **2012**, *37*, 535-540.
- ¹²¹ R. F. Fedors, *Polymer Engineering & Science*, **1974**, *14*, 147-154.
- ¹²² C. Tanford, *Journal of Physical Chemistry*, **1972**, *76*, 3020-3024.
- ¹²³ C. Musikas, H. Hubert *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1987**, *5*, 151-174.
- ¹²⁴ L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1994**, *12*, 261-296.
- ¹²⁵ M. R. Antonio, R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, N. Zorz, C. Hill, G. Cote, *Separation Science and Technology*, **2008**, *43*, 2572-2605.
- ¹²⁶ L. Spjuth, J. O. Liljenzin, M. Skålberg, *Radiochimica Acta*, **1997**, *78*, 39-46.
- ¹²⁷ L. Spjuth, J. O. Liljenzin, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, P. B. Iveson, C. Madic, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2000**, *18*, 1-23.
- ¹²⁸ Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. R. Antonio, R. Chiarizia, T. Zemb, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, *27*, 607-637.
- ¹²⁹ G. T. Seaborg, *Radiochimica Acta*, **1993**, *61*, 115-122.
- ¹³⁰ N. M. Edelstein, *Journal of Alloys and Compounds*, **1995**, *223*, 197-203.
- ¹³¹ P. T. Moseley, *Lanthanides and actinides*, Press B. U. P. Ed., Butterworths, **1975**, 65-110.

- ¹³² F. H. David, B. Fourest, *New Journal of Chemistry*, **1997**, *21*, 167-176.
- ¹³³ L. Helm, A. E. Merbach, *Chemical Reviews*, **2005**, *105*, 1923-1959.
- ¹³⁴ B. Allard, G. R. Choppin, C. Musikas, J. Rydberg, *Principles and practices of solvent extraction*, edited by M. Dekker, **1992**, 209.
- ¹³⁵ B. Gannaz, R. Chiarizia, M. R. Antonio, C. Hill, G. Cote, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2007**, *25*, 313-337.
- ¹³⁶ R. J. Ellis, M. R. Antonio, *Langmuir*, **2012**, *28*, 5987-5998.
- ¹³⁷ P. Thuery, M. Nierlich, M. C. Charbonnel, C. Den Auwer, J. P. Dognon, *Polyhedron*, **1999**, 3599-3603.
- ¹³⁸ C. Den Auwer *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **1999**, *39*, 1487-1495.
- ¹³⁹ P. Thuery, M. Nierlich, M. C. Charbonnel, J. P. Dognon, *Acta Crystallographica*, **1999**, *55*, 1434-1436.
- ¹⁴⁰ B. Gannaz, M. R. Antonio, R. Chiarizia, C. Hill, G. Côte, *Dalton Transactions*, **2006**, 4553-4562.
- ¹⁴¹ P. B. Iveson, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, C. Madic, *Dalton Transactions*, **1999**, 3605-3610.
- ¹⁴² G. Ionova, R. Guillaumont, S. Ionov, C. Madic, M. J. Hudson, *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, *277*, 785-791.
- ¹⁴³ G. Y. S. Chan, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, J. O. Liljenzin, M. Skalberg, L. Spjuth, C. Madic, *Dalton Transactions*, **1997**, 649-660.
- ¹⁴⁴ M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *Journal of Chemical Crystallography*, **2000**, *30*, 455-458.
- ¹⁴⁵ C. Boheme, B. Coupez, G. Wipff, *Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, *106*, 6487-6498.
- ¹⁴⁶ R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston, M. R. Antonio, *Chemistry: a European Journal*, **2013**, *19*, 2663-2675.
- ¹⁴⁷ E. A. Mowafy, H. F. Aly, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2006**, *24*, 677-692.
- ¹⁴⁸ T. Nakamura, C. Miyake, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1995**, *13*, 235-273.
- ¹⁴⁹ E. Leontidis, *Présentation JSM*, **2014**.
- ¹⁵⁰ R. Rumpold, J. Antrekowitsch, *Platinum 2012: Fifth International Platinum Conference*, Suncity, South Africa, **2012**, 695-713.