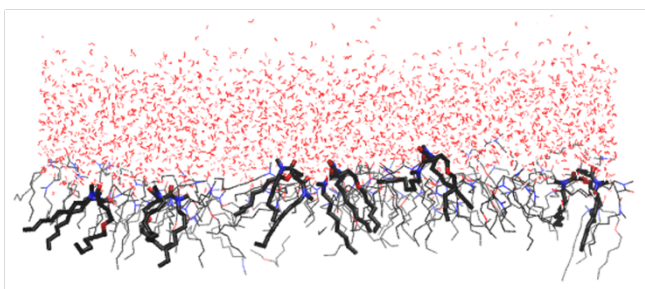


**Thèse de doctorat à**  
**Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Bagnols-sur-Cèze, France**  
**Ecole doctorale 459 Sciences Chimiques Balard (Université de Montpellier)**

**Extraction par solvant :**  
**Etude de la cinétique de transfert ionique aux interfaces eau/huile**  
**contenant des ligands de type mono- ou diamides en couplant des**  
**techniques sondant le domaine interfacial.**

**Date de début : Septembre 2023**



Un des moyens présentés pour ralentir la demande primaire en matières premières minérales est d'optimiser leur recyclage à partir des biens et matériaux en fin de vie. Ce recyclage passe généralement par des étapes de broyage, dissolution sous forme d'ions en solutions et enfin la séparation des ions le plus souvent par extraction liquide-liquide (LL) ou extraction par solvant. Cette extraction liquide-liquide est le procédé clé utilisé dans diverses applications industrielles d'hydrométallurgie, en particulier dans le processus de retraitement du combustible nucléaire et des matériaux ou assemblages contenant des métaux stratégiques. Le terme « extraction par solvant » fait référence à la répartition d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles en contact l'une avec l'autre, c'est-à-dire à une répartition biphasique d'un soluté.

Afin de mieux comprendre le transfert d'ions entre ces deux phases, il est important de comprendre :

1. les spéciations des différentes espèces ioniques et moléculaires respectivement dans chacune des deux phases en contact, qui définissent les différences de potentiel chimique entre les deux phases.
2. tous les phénomènes d'interactions moléculaires et supramoléculaires à l'interface qui sont à l'origine des barrières de potentiel pouvant influencer les cinétiques de transfert ionique.<sup>1</sup> Nos travaux de ces 10 dernières années<sup>2-8</sup> ont démontré tout l'intérêt et la complexité d'appréhender les interfaces LL aux échelles moléculaires pour comprendre les phénomènes de transfert ionique dans les cas où l'agrégation en phase organique impacte leur cinétique.

De nombreux résultats d'expériences sur la spéciation et l'organisation moléculaire dans chacune des phases existent et peuvent être maintenant interprétés structurellement à partir de simulations par dynamique moléculaire. Par contre, cette même approche expérience/simulation corrélée au niveau de l'interface contenant des ligands et en équilibre avec les volumes adjacents n'a que très peu été explorée. En effet, sonder par des méthodes innovantes les interfaces liquide/liquide (LL) impliquées dans l'extraction assistée d'ions et de l'eau vers une phase organique « huile » et vice versa reste un challenge. Bien que le procédé biphasique d'extraction par solvant soit à la base d'un grand nombre d'applications hydrométallurgiques de recyclage de métaux stratégiques mises en œuvre à grande échelle au niveau industriel, les mécanismes moléculaires et supramoléculaires pouvant être déterminant dans les cinétiques de transfert sont toujours relativement méconnus et ce malgré des décennies de recherche. Cela vient du fait que sonder des interfaces nanométriques enfouies et fluides, donc dynamique reste un défi.

Nous avons démontré par des techniques de réflectivité du rayonnement, qu'il était possible d'analyser les structures interfaciales riches en ligands de type diamides et de décrire leur organisation sous forme de monocouches interfaciales ou d'interphases. Nous avons pu montrer comment ces différentes structures interfaciales permettent d'expliquer les différents régimes de transfert ionique qualifiés soit de diffusif ou de cinétique. Enfin, nous avons pu expliquer pourquoi la barrière énergétique pour un système comportant du DMDOHEMA est plus élevée que pour le DMDBDMA, deux diamides associées à des mécanismes de transfert ionique très différents<sup>9</sup>. La structure interfaciale

peut, en effet, impacter fortement le gain entropique à la formation d'agrégats inverses de ligands, agrégats qui permettent de solvater les paires d'ions hydratées en phase organique. Des mesures de microscopie à force atomique (AFM) sur ces mêmes interfaces ont récemment révélé des sauts de force au contact et au cours de cinétique de transfert ionique, caractéristiques physiques pouvant être corrélées à des inhomogénéités latérales (ou raft) réponses déjà observé sur des membranes biologiques immergées. Enfin des analyses par optique non-linéaire, de génération de seconde harmonique (SHG), une technique appropriée pour sonder des interfaces fluides enfouies, suggèrent des fluctuations d'orientation moléculaires caractérisées par des longueurs de corrélation. Ces nombreuses observations manquent cruellement de statistique et la variété des paramètres chimiques en termes de nature de ligands ou de solvant n'a pas encore été explorée pour en définir des corrélations fiables.

C'est l'objet de cette thèse autour de familles de malonamides et monoamides sur lesquelles nous avons collecté au CEA et à l'ICSM un grand nombre de données macroscopiques et de réponses interfaciales moyennes et pour lesquelles nos approches doivent être systématisées. Des mesures de cinétique de transfert d'acide et d'ions trivalents seront corrélées à des mesures d'AFM, des mesures de rhéologie de l'interface (méthode de la goutte oscillante), des mesures de réflectivité de neutron (possibilité d'expériences au Japon), des mesures de SHG sur des systèmes sans chromophores mais aussi sur des ligands de la même famille comportant des chromophores (travaux s'appuyant sur les résultats de J. Wang) et ce, en faisant, varier les concentrations de part et d'autres des concentrations critiques d'agrégation. Il est, en effet, reconnu que la structure de ces interfaces doit être étudiée en fonction de plusieurs paramètres thermodynamiques pour pouvoir déterminer le paysage énergétique associée<sup>10</sup>. Enfin, l'aspect « stripping » c'est-à-dire le transfert ionique de la phase organique vers la phase aqueuse sera aussi spécifiquement étudié, un point quasiment jamais développé d'un point de vue structural au niveau des interfaces LL.

1. Zemb, T. et al. Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids: en route to "ienatics". *Colloid and Polymer Science* **293**, (2014).
2. Diat, O. et al. Structure of a liquid/liquid interface during solvent extraction combining X-ray and neutron reflectivity measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 15093–15097 (2015).
3. Scoppola, E. et al. Solvent Extraction: Structure of the Liquid-Liquid Interface Containing a Diamide Ligand. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, (2016).
4. Pham, T. T. et al. Analysis of the second harmonic generation signal from a liquid/air and liquid/liquid interface. *J. Chem. Phys.* **146**, (2017).
5. Martin-Gassin, G. et al. Second harmonic generation monitoring of nitric acid extraction by a monoamide at the water-dodecane interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19580–19586 (2011).
6. Malloggi, F. et al. X-ray standing waves and molecular dynamics studies of ion surface interactions in water at a charged silica interface.
7. Paquet, A. et al. P. Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations. *J. Mol. Liq.* **277**, 22–35 (2019).
8. Wang, J. et al. Synthesis and Characterization of a Chromo-Extractant to the Probe Liquid-Liquid Interface in a Solvent Extraction Process. *J. Phys. Chem. C* **124**, 10916–10923 (2020).
9. Simonin, J.-P. et al. Kinetics of Liquid/Liquid Extraction of Europium(III) Cation by Two Malonic Diamides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **32**, 365–377 (2014).
10. Luo, G. et al. Ion distributions near a liquid liquid interface. *Science (80-)*, **311**, 216–218 (2006).

**Financement :** La thèse est financée par le CEA DES (Direction des Energies).

Salaire net : ~1650 € / mois (Salaire brut : ~2100 € / mois)

**Informations complémentaires :** Le/La candidat(e) rejoindra le groupe L2IA de l'ICSM et sera inscrit(e) à l'école doctorale ED459 Sciences Chimiques Balard de l'Université de Montpellier (France).

**Formation et compétences recherchées :** Master Matière condensée, physique optique, Physico-chimie des solutions ou Chimie séparative

**Contact :** Pour postuler, veuillez envoyer une lettre de motivation et un CV détaillé à Pr. Luc Girard ([luc.girard@cea.fr](mailto:luc.girard@cea.fr)) et Dr. Olivier Diat ([olivier.diat@cea.fr](mailto:olivier.diat@cea.fr)).

Laboratoire des Ions aux Interfaces Actives  
(L2IA)  
ICSM UMR 5257 – BP 17171  
Site de Marcoule  
F-30207 Bagnols sur Cèze  
<https://www.icsm.fr/l2ia.html>