

Departement Sciences Analytiques

Equipe « Reconnaissance Ionique et Procédés de Séparation »

F. ARNAUD, DR M. BURGARD, PR
B. ERNST, MC, V. HUBSCHER, MC, D. TREBOUET, MC
S. MICHEL, AI CNRS, M. KRAEMER, T ULP

B. GEIN, T CNRS , P. GUTERL, IR2 CNRS

5 doctorants: J. ROESER, M. KARAVAN, D. AMER (ATER), Z. ALBARAKA, T. H. VU

THEMATIQUES

Aux interfaces chimie analytique / chimie physique / sciences séparatives

I - Etude des interactions en solution entre de nouveaux ligands et des cations métalliques ou des anions

- Caractérisation fine des équilibres en solution :
paramètres thermodynamiques et cinétiques de la complexation
- Transfert biphasique
- Transport membranaire

↪ **Facteurs de la sélectivité des nouveaux ligands**

↪ **Potentiel de valorisation: traitement des déchets et/ou outils analytiques (préconcentration, séparation, capteurs)**

Thématiques (suite)

II - Développement de techniques membranaires et de matériaux innovants pour la séparation

- Elaboration de membranes spécifiques
- Mise en œuvre
- Modélisation des procédés

Champs d'application :

- Dépollution
- Outils analytiques
- La séparation préparative
- amélioration des rendements de réactions
- problèmes énergétiques (hydrogène)

Projets & Collaborations

- Universités européennes (Mayence, Parme, Twente, Liège, Lisbonne, Porto, Moscou, Gdansk)
- Institute für Nukleare Entsorgung (INE) Karlsruhe
- Institut Khlopin du Radium de Saint Petersburg
- CEA / DEN
- IPCMS
- Au sein du DSA : Equipes de spectrométrie de masse et des Sciences séparatives (groupes de synthèses)

Projets : Projets Européens CALIXPART, EUROPART, INTAS
Projets ISTC – STCU
Accord bilatéral CNRS-DFG
Contrat ERASMUS-Socrates

Membre du GDR « Practis-Paris » et du GDRE « SupraChem »

Reconnaissance de cations métalliques

- **Propriétés de calixarènes fonctionnalisés:**
 - Calix[4]arènes carbonylés (amides, esters, acides carboxyliques)
 - Calix[4]arènes phosphorylés
 - Oxa-, aza- et thiacalix[n]arènes
- **Ligands polyazotés aromatiques**
- **Polymères dendronisés**

Reconnaissance d'anions

Place importante des anions dans les processus chimiques et biologiques



Nécessité de détecter et d'extraire les anions de différentes matrices

- Dépollution
- Dosages (préconcentration, capteurs)
- Connaissance des mécanismes de reconnaissance biologique (sondes fonctionnelles)

Ligands chargés positivement : interactions électrostatiques

- Calixarènes ammoniums et phosphoniums

Ligands neutres : liaisons hydrogène

- Polyurées macrocycliques

« Reconnaissance ionique »

F. ARNAUD-NEU (DR CNRS), V. HUBSCHER (MC), S. MICHEL (AI CNRS)

RESULTATS

Reconnaissance de cations métalliques

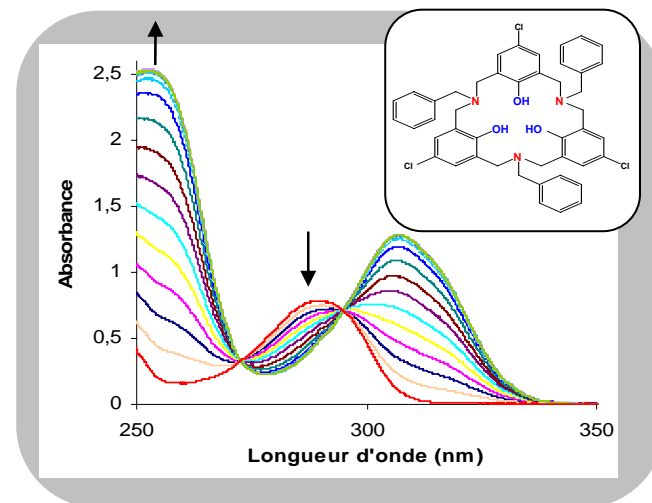
- Interactions lanthanides et actinides / aza calixarènes et ligands polyazotés aromatiques : élucidation des mécanismes de complexation

- Sélectivité pour Ag^+ des thiacalixarènes synthétisés au DSA (collaboration avec J. Vicens)

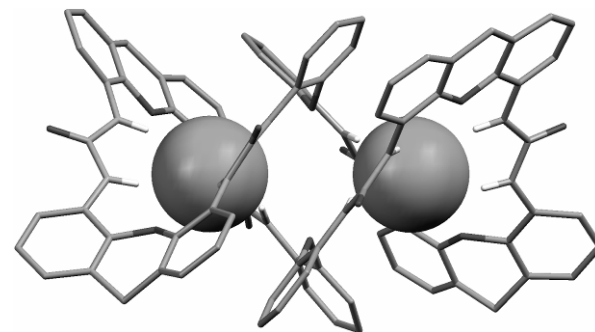
Reconnaissance d'anions par des macrocycles (calixarènes modifiés, macrocycles polyurées)

Projets

Sélectivité et potentialités de nouveaux ligands pour le traitement des déchets radioactifs, l'élaboration de capteurs, l'imagerie moléculaire...



Complexation de Eu(III)



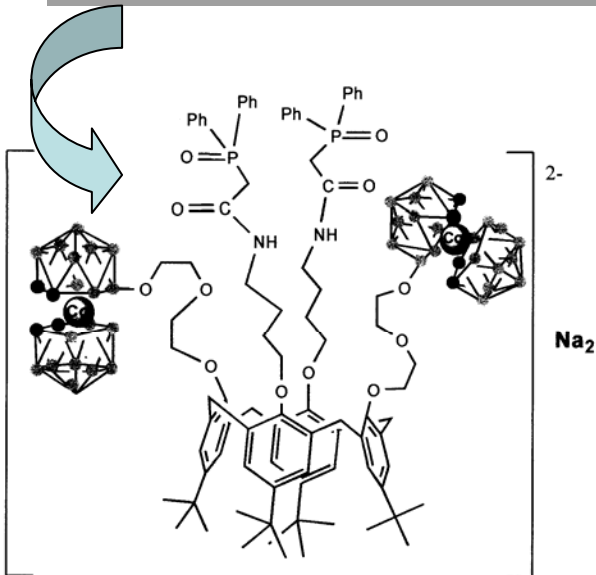
Complexe dinucléaire LCl_2^{2-}

Séparation des actinides et des lanthanides en vue de leur transmutation ou de leur stockage

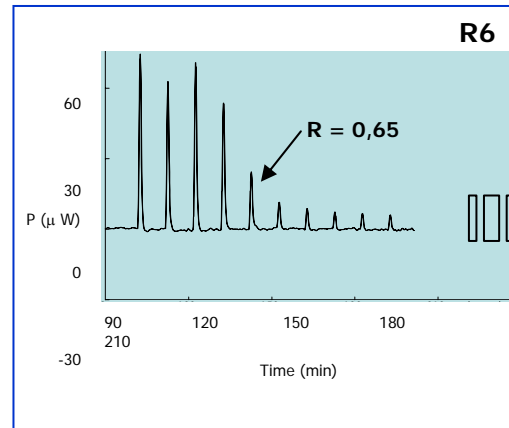
F. Arnaud, V. Hubscher, S. Michel, J. Haddaoui

Objectifs

Données fondamentales sur les interactions en solution entre lanthanides et actinides et de nouveaux ligands

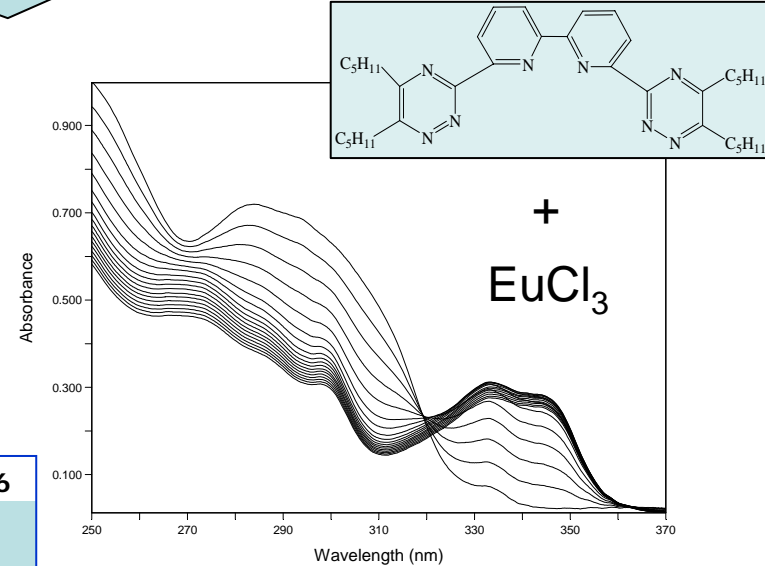


Calix-CMPO-Cosan



Microcalorimétrie

Bis-Triazine-Bipy



- Identification et stabilité des espèces
- Origine de la sélectivité

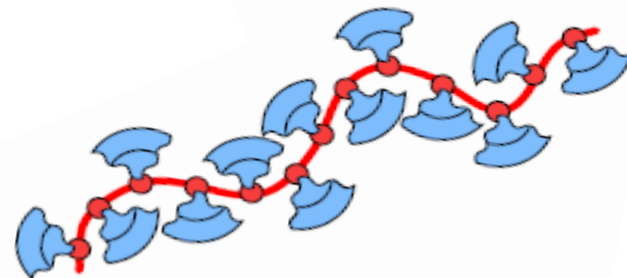
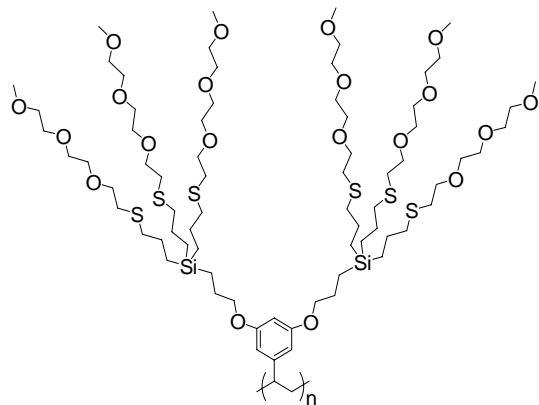
Projet : ACSEPT

(Actinide Recycling by Separation and Transmutation)

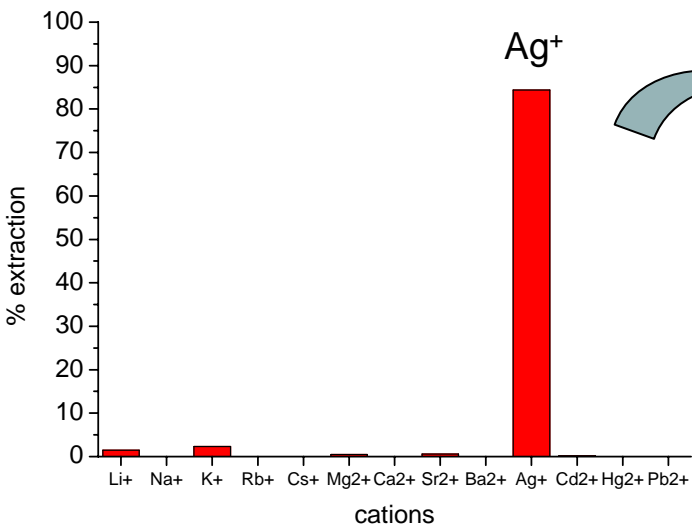
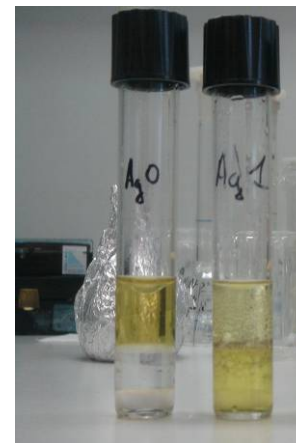
Etude de la complexation sélective
Mécanismes de complexation

Synthèse de polymères dendronisés pour la reconnaissance ionique

J. Roeser (DSA: F. Arnaud, V. Hubscher, S. Michel / IPCMS: S. Mery)



Extraction de phase aqueuse vers phase organique.

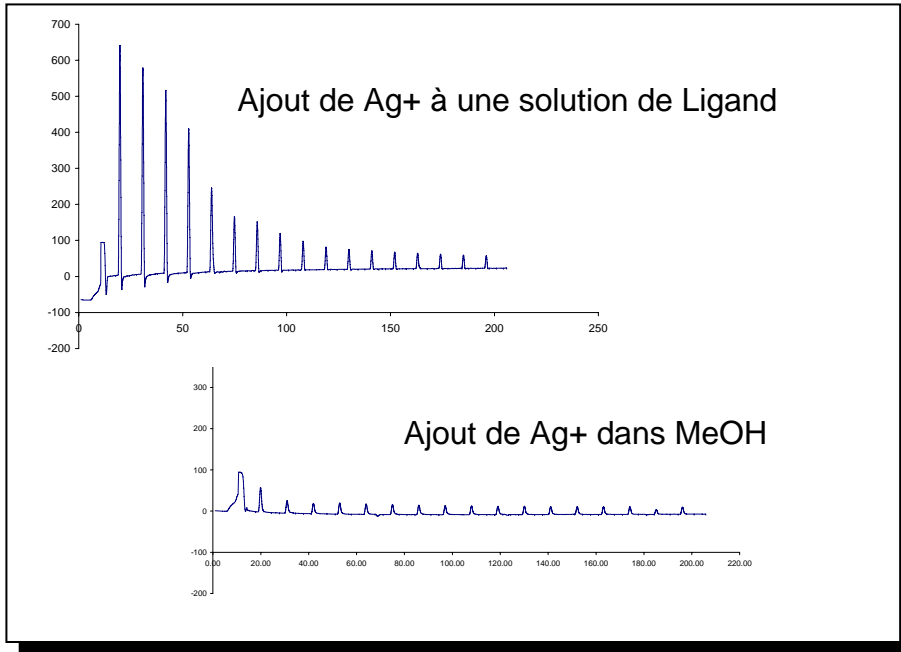


Résultats

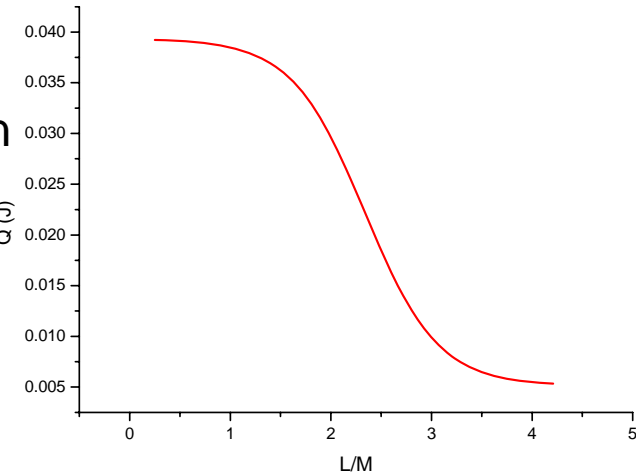
extraction sélective de Ag⁺

Synthèse de polymères dendronisés pour la reconnaissance ionique

J. Roeser (DSA: F. Arnaud, V. Hubscher, S. Michel / IPCMS: S. Mery)

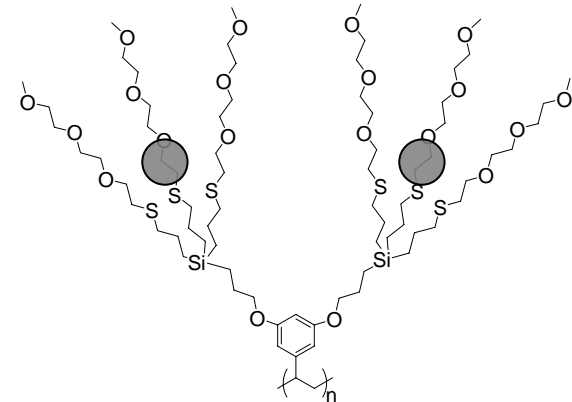


Modélisation



Résultats

Données fondamentales sur les interactions en solution entre l'argent et le polymère.
Modélisation des complexes formés et accès aux paramètres thermodynamiques.



Complexation de 2 cations par unité répétitive

Développement de procédés membranaires sélectifs

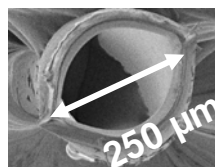
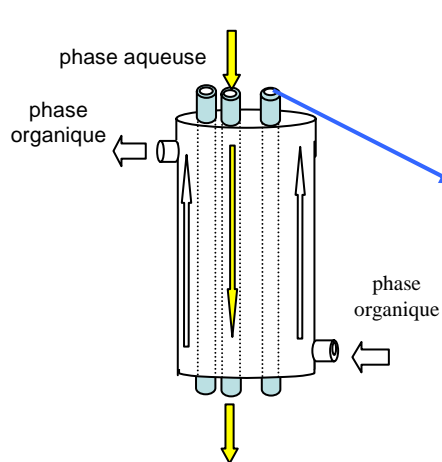
- **Extraction liquide non-dispersée (fibres creuses)**

- **Membranes composites pour la séparation de l'hydrogène**

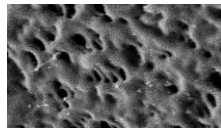
Développement de l'extraction liquide non dispersée de cations alcalins par des systèmes macrocycliques

Principe du procédé

Description d'un contacteur membranaire



Extrémité d'une fibre

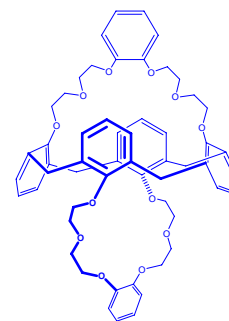


Surface d'une fibre
Diamètre des pores : 0,05 µm

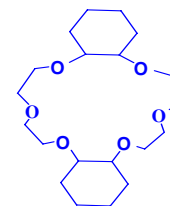
surface d'échange
connue et élevée

efficacité

+



calix[4]arène
bis-benzo-couronne-6
(BC6)



dicyclohexano 18
couronne-6
(DC18C6)

Propriétés
ionophores

Sélectivité

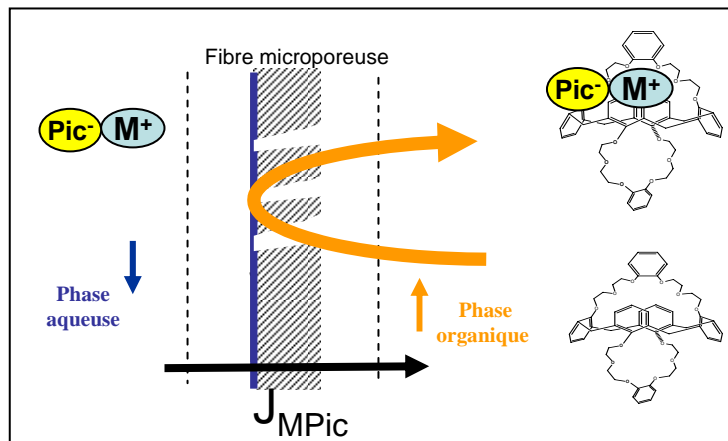
transport

$$J = K \Delta C$$

J_{MPic} : Flux de matière traversant la membrane ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

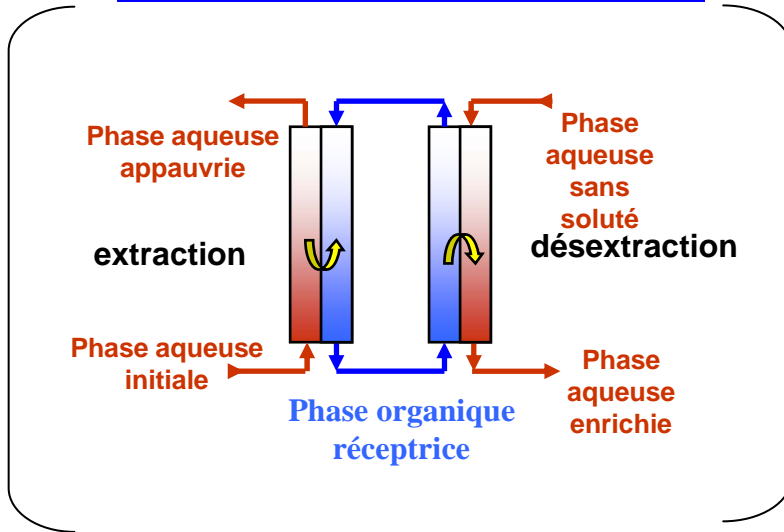
ΔC : gradient de concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

K coefficient transfert global ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

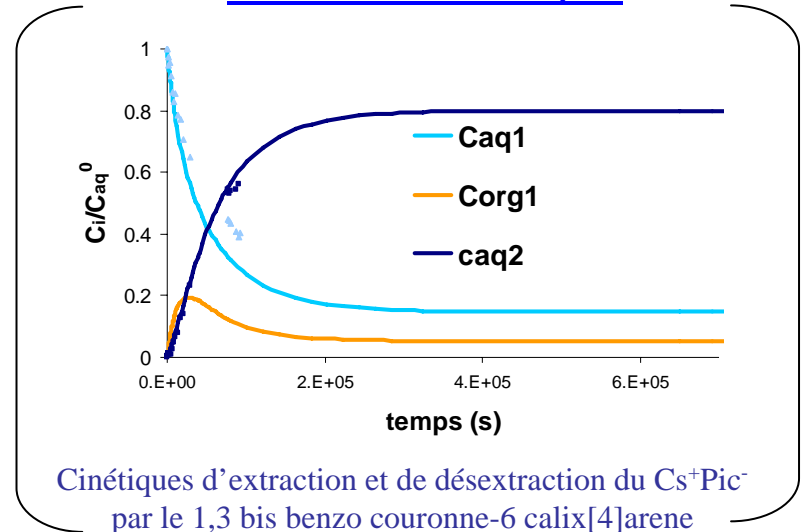


Extraction - désextraction simultanée = isolation des cations métalliques

Contacteurs de fibres creuses en série



Simulation des cinétiques



- Récupération de l'extractant macrocyclique
- Faible volume de phase organique

- Collaboration avec l'université de Porto
- Utilisation du Centre de Calcul de l'IN2P3
- Configuration et fonctionnement du contacteur

Perspectives:

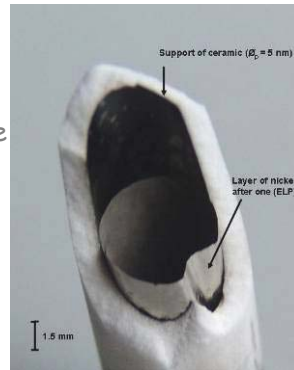
- Réduire les phénomènes limitant (solubilité des complexes, la nature du ligand).
- Développer l'extraction et la désextraction simultanée
- Appliquer à d'autres systèmes !!

Développement de membranes métalliques de nickel déposées sur supports céramiques par *electroless plating*. Etude des propriétés particulières de permsélectivité à l'hydrogène à hautes températures.

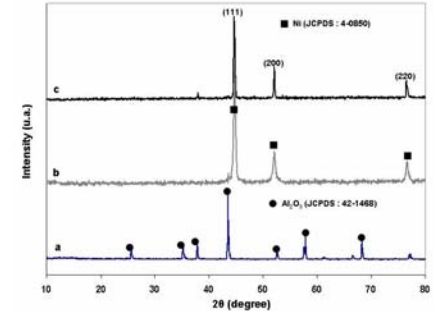
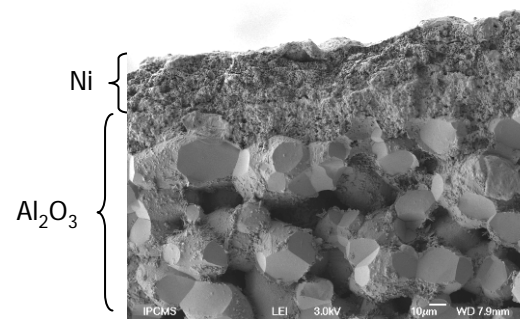
Jamal AMER - Groupe Reconnaissance Ionique et Procédés de Séparation (DSA)

* Dépôt de nickel sur des supports céramiques

Electroless plating =
Réduction catalytique d'un complexe métastable du Ni sur une surface d'alumine ou de zirconne.



* Caractérisation de la couche par MEB - DRX



Pureté de la couche de nickel (EDS) : 99.9%

Phase cristalline Ni (cfc)

➡ Effet de la porosité du support céramique sur la qualité d'adhérence de la couche de nickel

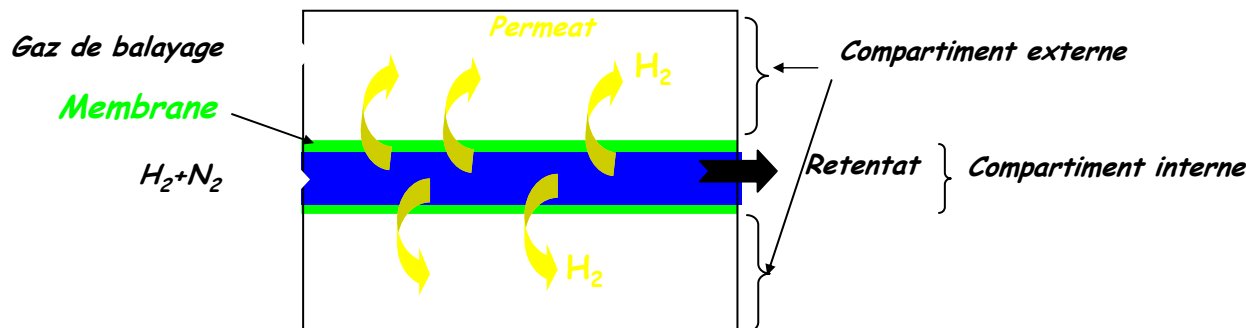
* Efficacité de la séparation membranaire hydrogène/azote

- perméabilité de la membrane
- sélectivité (facteur de séparation)

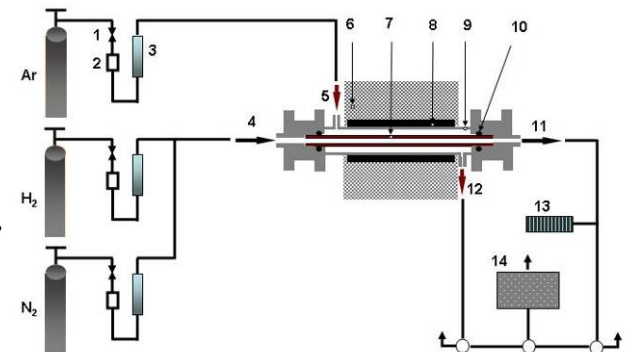
Diamètre cinétique (nm)

H₂ 0,289

N₂ 0,364



Dispositif expérimental

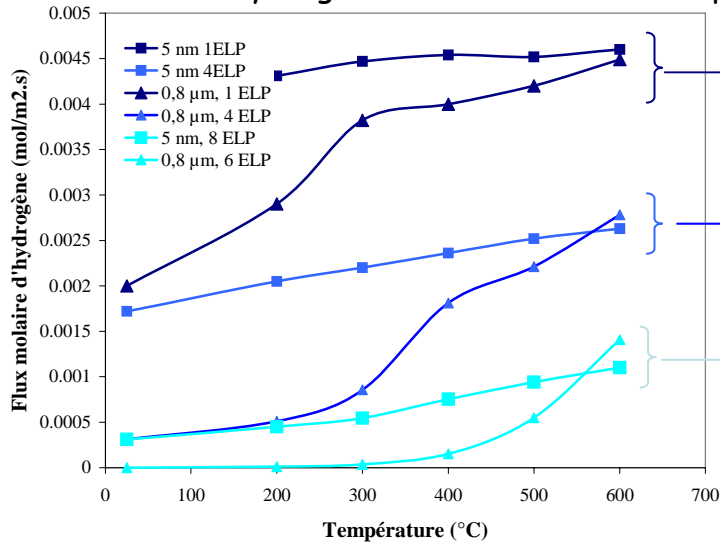


1. Stop valve
2. Mass flow controller
3. Flow meter
4. Feed
5. Sweep gas (Ar) entry

6. Isolation
7. Ni/ceramic composite membrane
8. Furnace
9. Stainless-steel tube
10. Joint

11. Retentate
12. Sweep gas exit (permeat)
13. Pressure regulator
14. µ-GC

Flux molaire d'hydrogène en fonction de la température



1 traitement ELP

4 traitements ELP

6-8 traitements ELP

Facteur de séparation (600°C)
 Supports : 5 nm Al₂O₃-γ 0,8μm Al₂O₃-α
 1.0 1.3

2.6

3

4.1

106.0

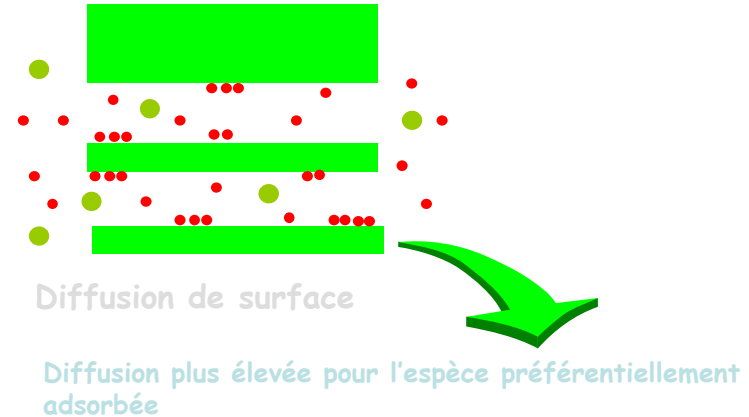
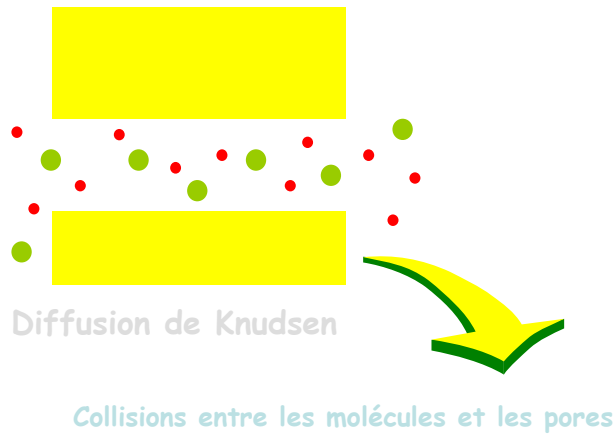
Flux d'hydrogène

nombre de traitements

Sélectivité H₂/N₂

nombre de traitements

* Nature des mécanismes de transport à travers les pores de la membrane



Synthèse de couches de nickel micrométriques sélectives à l'hydrogène avec une stabilité thermique élevée