

# Extraction d'ions par le CO<sub>2</sub> supercritique

## Apport des simulations de dynamique moléculaire

Rachel Schurhammer

### Abstract

#### Ion extraction to supercritical CO<sub>2</sub>. Contribution from the molecular dynamics simulations

Supercritical fluid carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) with its moderate critical constants, nonflammable nature and low cost provides an attractive alternative for replacing organic solvents traditionally used in liquid/liquid processes. A recently developed technique uses SC-CO<sub>2</sub> as organic phase with suitable complexant molecules to extract metallic cations from water. We illustrate the contribution from molecular dynamics simulations to describe, at the molecular level, the solvation, complexation and migration of various species involved in the supercritical fluid extraction of cesium by calixarene, and of uranyl nitrate by TBP. Both systems are important in the context of nuclear waste partitioning with « green » solvents. The simulations demonstrate the importance of the interfacial phenomena in ion extraction to CO<sub>2</sub>. Water and CO<sub>2</sub> do not mix and display an interface where the ligands adsorb and the complexation takes place. In the case of the uranyl extraction, spontaneous complexation and extraction has been observed in the simulations, which show the importance of the concentration in extractant and nitric acid. At high TBP and acid concentrations, the interface evolves from a well-defined border to a « local third phase » where CO<sub>2</sub>, TBP, acid and complexes mix, allowing the final extraction of uranyl.

### Mots-clés

**Dynamique moléculaire, CO<sub>2</sub> supercritique, extraction liquide/liquide, espèces hydrophobes, interfaces.**

### Key-words

**Molecular dynamics, supercritical CO<sub>2</sub>, liquid/liquid extraction, hydrophobic species, interfaces.**

La séparation sélective d'ions métalliques à partir d'un milieu aqueux est à la base de nombreuses applications comme la récupération de métaux précieux et/ou toxiques dans les processus industriels, la décontamination des eaux ou les traitements des déchets radioactifs. Les préoccupations environnementales devenant de plus en plus importantes, les chimistes essaient de développer des solvants et des méthodes alternatives, notamment dans le cas des réactions organiques, des processus catalytiques ou des processus de séparation, qui nécessitent souvent des quantités importantes de solvants. Le solvant « idéal » devrait être très peu volatil, chimiquement et physiquement stable, facile à utiliser et recyclable. Deux types de tels solvants sont particulièrement à « la mode » actuellement : le CO<sub>2</sub> supercritique (« SC-CO<sub>2</sub> ») (voir *encadré 1*) et les liquides ioniques, dont l'utilisation s'accroît de façon spectaculaire dans de nombreux domaines. Ces milieux non conventionnels peuvent par exemple servir à conduire des réactions chimiques présentant une spécificité et une sélectivité plus élevées que celles obtenues avec des solvants traditionnels. Une facette particulièrement prometteuse concerne la solubilisation d'ions radioactifs, en vue de leur séparation par des voies électrochimiques ou autres. Si les applications dans ces solvants se développent chaque jour, leur compréhension est très limitée et leur développement reste relativement empirique, faute de bien connaître leur structure et leurs propriétés de solvatation.

### Utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique pour l'extraction d'ions

Le CO<sub>2</sub> supercritique est un solvant « vert » utilisé aussi bien dans des applications quotidiennes comme le nettoyage à sec ou l'extraction de produits naturels (caféine du café, arômes des épices), qu'en chromatographie et extraction en phase supercritique, procédés des matériaux, cosmétologie, industrie pharmaceutique, réactions catalytiques et de polymérisation, ou bien encore synthèses organique et organométallique [1].

Des avancées récentes, auxquelles on s'intéresse dans cet article, concernent l'extraction de métaux et d'ions à partir d'une phase aqueuse. Comparé aux solvants organiques classiques (hydrocarbures et leurs dérivés halogénés, composés aromatiques), le SC-CO<sub>2</sub> présente en effet de nombreux avantages comme la minimisation des déchets de solvants et la non-contamination de la phase aqueuse. De plus, son évaporation facile, sa diffusion importante ainsi que sa faible viscosité permettent une extraction rapide. Sa nature inerte permet de l'utiliser dans les applications nucléaires (comme le traitement de l'uranium ou le tri des déchets radioactifs) où les solvants traditionnels risquent d'être dégradés par hydrolyse ou radiolyse. Les ions métalliques contenus dans des matrices solides ou liquides peuvent être extraits par le CO<sub>2</sub> lorsqu'ils sont chélatés par des ligands L appropriés. L'extraction supercritique est un

Encadré 1

Propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique (SC-CO<sub>2</sub>)



Figure A1 - Changement de phase du CO<sub>2</sub> jusqu'au CO<sub>2</sub> supercritique (de gauche à droite). Source : page Internet de l'équipe du Pr W. Leitner et coll., MPI Kohlenforschung, Allemagne.

Un fluide supercritique est un fluide qui a été chauffé et comprimé au-delà de ses température et pression critiques. La figure A2 représente le diagramme de phase du CO<sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression. Le point critique est la limite en température de l'équilibre gaz/liquide et est caractérisé par la température  $T_c$  égale à 31,1 °C, et la pression  $p_c$  égale à 73,8 bars. Au-delà de ce point, il n'existe plus de phases liquide ou gazeuse distinctes, la phase supercritique ayant les propriétés intermédiaires entre les états liquide et gazeux.

Comme les gaz, le CO<sub>2</sub> supercritique possède en effet une très faible tension de surface, une faible viscosité, ainsi qu'une vitesse de diffusion importante. La densité du CO<sub>2</sub> au point critique ( $d_c = 0,466 \text{ g.mL}^{-1}$ ) est la moyenne des densités des phases liquide et gazeuse juste avant d'entrer dans le domaine supercritique. En modifiant la température et la pression, on peut ajuster sa densité à celle d'un liquide. Cependant, la densité locale peut fluctuer énormément, notamment autour des solutés.

De nombreuses propriétés du CO<sub>2</sub> supercritique varient avec sa densité, notamment la constante diélectrique, ce qui influence

directement ses propriétés de solvation. Celles-ci peuvent aussi être modifiées par l'ajout de co-solvant comme le méthanol ou l'éthanol. Des molécules « CO<sub>2</sub>-philes » portant des groupements perfluorés ou polysiloxanes sont connues pour avoir la propriété de « comprimer » le CO<sub>2</sub>, augmentant ainsi sa constante diélectrique et permettant d'y solubiliser des espèces polaires comme des polymères ou des complexes d'ions métalliques. Ces agents jouent également le rôle de surfactants ou d'agents de dispersion, et peuvent être utilisés pour générer des microémulsions, ou des émulsions, du SC-CO<sub>2</sub> avec des liquides organiques non miscibles, voire même avec l'eau.

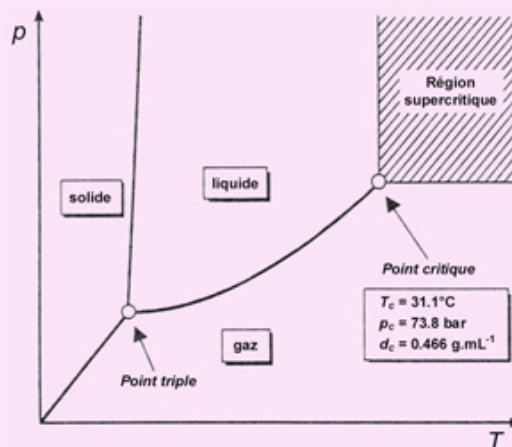


Figure A2 - Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>.

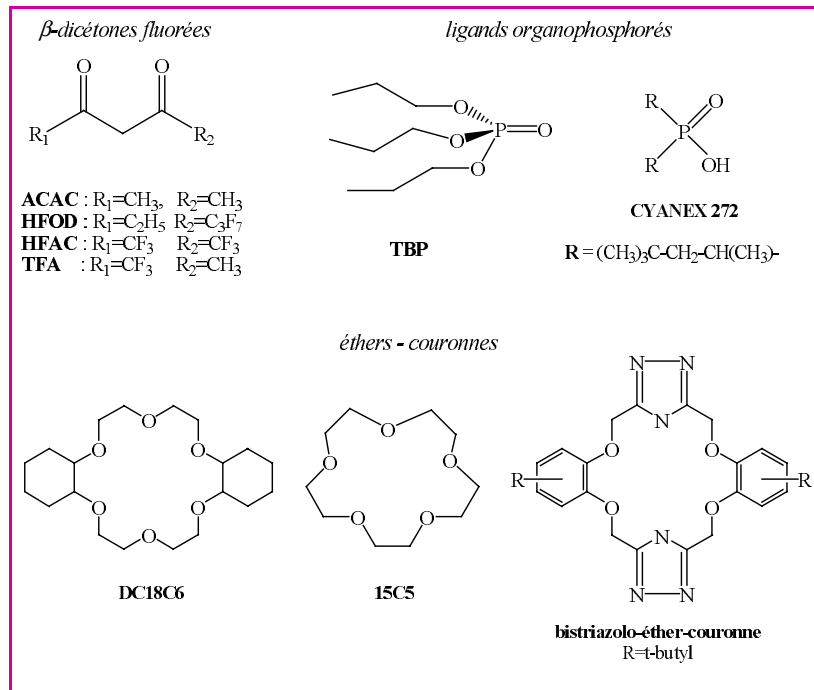


Figure 1 - Exemples de différents ligands utilisés pour l'extraction de cations métalliques par le CO<sub>2</sub> supercritique.

la température, la forme chimique du métal (espèces ioniques, composés inorganiques) et, éventuellement, la nature de la matrice solide.

Ligands utilisés pour l'extraction d'ions par CO<sub>2</sub> supercritique

De nombreux ligands efficaces pour l'extraction classique d'ions le sont également pour l'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique (voir figure 1). L'article de revue de Erkey donne des références concernant plus d'une quarantaine d'ions et de nombreux ligands [2]. Par exemple, les ligands β-dicétonates fluorés extraient les cations « durs » tels que Ni<sup>2+</sup> ou Cr<sup>3+</sup> et des cations lanthanides ou actinides, alors que les ligands organophosphorés, comme le TBP (acronyme anglais de « tributylphosphate ») extraient des cations UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Th<sup>4+</sup> ou lanthanides à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique [3-4]. L'extraction des cations alcalins K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et du Sr<sup>2+</sup> par des éthers-couronnes (DC18C6 ou 15C5) [5] ou des glymes, en présence d'acide carboxylique perfluoré (qui modifie la nature du CO<sub>2</sub>) a également été étudiée, tout comme l'extraction de Hg<sup>2+</sup> ou de Au<sup>3+</sup> par des bistrizolo-éthers-couronnes.

Pourquoi des simulations ?

processus complexe qui dépend d'un grand nombre de facteurs comme la stabilité et la solubilité des complexes L·M<sup>n+</sup> dans le CO<sub>2</sub>, la quantité d'eau et le pH, la pression et

L'extraction liquide/liquide « classique » est généralement effectuée en mettant en contact une solution aqueuse contenant les ions à extraire avec une solution organique non

**Encadré 2****Principe de l'extraction liquide/liquide**

L'extraction liquide/liquide consiste à mélanger une solution aqueuse contenant les espèces à séparer (ici, des cations métalliques) et une solution organique (« huile ») contenant des molécules extractantes. Ces dernières, en se coordonnant sélectivement aux espèces à extraire, forment un complexe hydrophobe soluble dans la phase organique. Le complexe peut ensuite être récupéré par décantation, centrifugation ou évaporation du solvant (dans le cas d'un fluide supercritique).

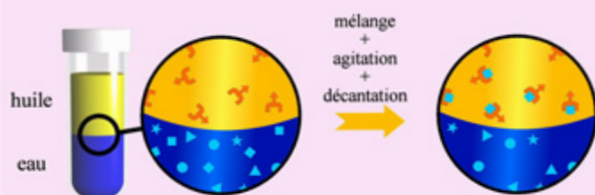


Figure B - Schéma du principe de l'extraction liquide/liquide.

miscible contenant des molécules extractantes. Le mélange est réalisé mécaniquement par agitation. Puis, lors de la relaxation du système, les ions complexés sont extraits dans la phase organique (voir encadré 2). La plupart des informations expérimentales dans ce domaine proviennent de mesures électrochimiques et thermodynamiques, de modèles cinétiques ou de spectroscopies de surface effectuées à des interfaces eau/air, qui présentent des analogies avec les interfaces liquide/liquide. De telles études spectroscopiques et physicochimiques sont cependant difficiles à mettre en œuvre dans le cadre de conditions supercritiques devant être bien contrôlées.

Depuis une dizaine d'années, les simulations moléculaires (voir encadré 3) ont permis d'apporter des informations nouvelles en produisant des vues microscopiques des phénomènes complexes qui ont lieu en solution, notamment lors des processus d'extraction liquide/liquide (solvatation, complexation, transfert de phase). Afin d'étudier leur comportement et leur solvation, les différents partenaires peuvent être simulés dans leurs environnements avant (ions dans la phase aqueuse, ligands dans la phase organique) ou après extraction. Il est également possible de considérer simultanément les deux liquides (eau + solvant organique) et d'y placer les solutés pour simuler leur évolution en fonction des forces qu'ils subissent. La taille des systèmes simulés (de l'ordre de 10 nm) permet aujourd'hui d'étudier des systèmes complexes et de suivre leur composition (mélange, phases séparées, micelles, microémulsion) à des échelles de temps de 0,1 à quelques nanosecondes ( $10^{-12}$  s). Ces calculs permettent de décrire des processus rapides, à ces échelles de temps, comme la solvation, mais aussi des phénomènes plus collectifs de diffusion, de transfert ou de séparation de phase.

Plusieurs types « d'expériences sur ordinateur » ont été développées au laboratoire du Pr G. Wipff dans le cadre de l'extraction liquide/liquide. L'une d'elles consiste à placer les solutés à l'interface entre deux boîtes de liquides purs et à laisser évoluer le système, les molécules pouvant ainsi migrer, en principe, « au choix » dans la phase où elles sont le plus soluble. Une autre expérience consiste à simuler la démixtion d'un mélange eau/« huile » parfaitement homogène contenant les molécules de solvant et de solutés réparties de manière aléatoire. De nombreux exemples ont

**Encadré 3****Simulations sur ordinateur de la dynamique moléculaire**

La dynamique moléculaire permet de simuler, à partir des lois de la mécanique classique ( $F_i = m_i \gamma_i = - \text{grad } U$ ), les trajectoires des atomes au cours du temps. Une résolution numérique des équations classiques du mouvement conduit aux trajectoires atomiques et aux énergies cinétique et potentielle à une température donnée. L'énergie potentielle est calculée avec un modèle empirique (« champ de forces ») où le système est constitué d'un ensemble de « boules » (atomes) et de « bâtonnets » (liaisons). Les interactions entre les atomes se décomposent en une composante intramoléculaire (énergies de déformation harmoniques des liaisons, des angles et dièdres) et une composante « intermoléculaire » décrivant les interactions entre atomes « non liés » (c'est-à-dire séparés par plus de deux liaisons), comme l'indique la figure C1. Les interactions « non liées » sont décrites par un terme coulombien (en  $q_i q_j / r_{ij}$ ) et un terme de van der Waals (potentiel en 6-12). La distribution des électrons, considérée comme implicite, est localisée sur les liaisons et représentée par des charges atomiques. Ces charges peuvent être ajustées de façon à reproduire le moment dipolaire de la molécule ou la surface de potentiel électrostatique obtenue par des calculs *ab initio*. En pratique, la trajectoire de chacun des atomes  $i$  est obtenue en résolvant pas à pas (à environ chaque femtoseconde, soit  $10^{-15}$  s) les équations du mouvement, ce qui limite, pour des systèmes contenant quelques dizaines de milliers d'atomes, les durées de simulations de quelques centaines de ps à quelques ns. Après calcul des trajectoires, la représentation infographique du système permet d'analyser les interactions entre les solutés et les solvants en simplifiant le système à souhait (couches de solvation, tranches de solvant) ainsi que les propriétés structurales et énergétiques.

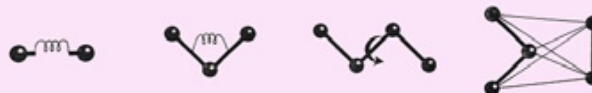


Figure C1 - Composantes du champ de force. De gauche à droite : déformations des liaisons, angles, dièdres et interactions entre atomes non liés.

En pratique, les simulations décrites ici sont effectuées sur une boîte d'environ  $50 \times 50 \times 100 \text{ \AA}^3$  contenant environ 800 molécules de solvant organique ( $\text{CO}_2$  ou chloroforme) et 2 500 molécules d'eau (voir figure C2). Pour plus de détails, voir les références [6-12].

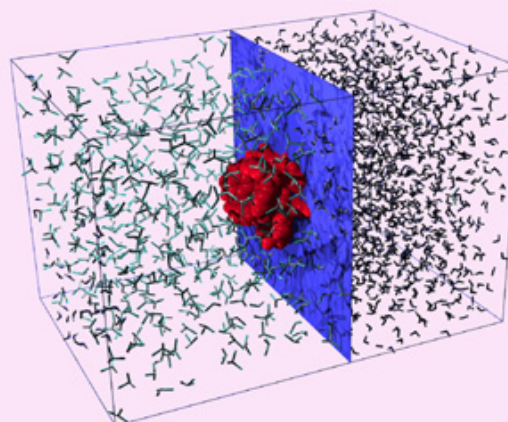


Figure C2 - Boîte de simulation d'une interface liquide/liquide.

ainsi été étudiés avec un solvant organique classique (le chloroforme) : la complexation et l'extraction de cations alcalins par des éthers-couronne [6], des calixarènes [7] ou des cryptands [8], l'extraction d'anions halogénures par des cages tétrammonium [9], d'ions lanthanides et actinides par des ligands phosphorylés comme le TBP [10] ou par des molécules plus élaborées développées dans le cadre du tri des déchets radioactifs [11]. Ces « expériences » ont mis en évidence le rôle primordial de l'interface entre les deux liquides. Dans cet article, nous montrons l'apport de telles simulations étendues au cas de l'extraction « supercritique ». Après la question de la nature de l'interface entre l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique, nous illustrerons deux exemples d'extraction d'ions : celle du césium par un calixarène [12], puis celle du nitrate d'uranyle par le TBP [10, 13]. Ces deux exemples sont intéressants du point de vue fondamental, mais aussi pour leurs applications potentielles en chimie « verte » (séparation d'ions radioactifs en utilisant un solvant écologique).

### Propriétés de l'interface eau/CO<sub>2</sub> supercritique

La figure 2 nous montre une vue instantanée de la surface de l'interface entre l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique. Elle indique que celle-ci n'est pas plane, mais rugueuse et présente des creux et des bosses qui s'échangent de manière dynamique pendant la simulation. L'interface est plus épaisse que dans le cas des solvants classiques (comme le chloroforme), ce qui est dû à un mélange de solvants plus important, l'eau et le CO<sub>2</sub> supercritique étant légèrement miscibles. Il en résulte une tension de surface plus faible dans le cas du CO<sub>2</sub> supercritique, ce qui devrait être favorable pour l'extraction, la surface pouvant être plus facilement franchie par les solutés que l'on désire extraire.

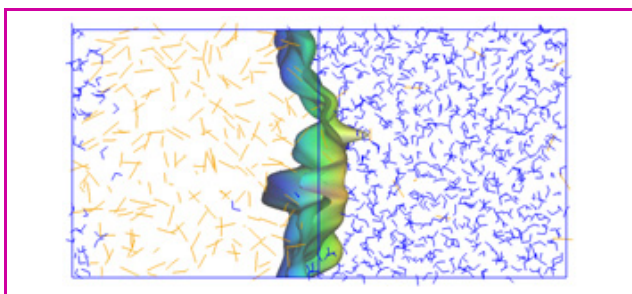


Figure 2 - Surface « séparant » le CO<sub>2</sub> (à gauche) et l'eau (à droite).

### Extraction du césium par des calixarènes : des calculs prospectifs...

Dans les solvants organiques « classiques », l'extraction sélective du Cs<sup>+</sup> est effectuée par des ligands de type calixarène comme le « calixC6 » (Calix[4]arène-couronne-6 de conformation 1,3-alternée, voir figure 3) dont l'éther-couronne et les cycles aromatiques piègent le cation de façon très efficace et sélective. Aucune expérience sur ce type de système n'a encore été effectuée en condition supercritique. Cependant, il est intéressant de simuler leur comportement dans un but prospectif et de comparer les résultats obtenus aux interfaces CO<sub>2</sub>/eau et chloroforme/eau.

La simulation d'une solution concentrée de ligands calixC6 libres à l'interface CO<sub>2</sub>/eau montre que ce sont des

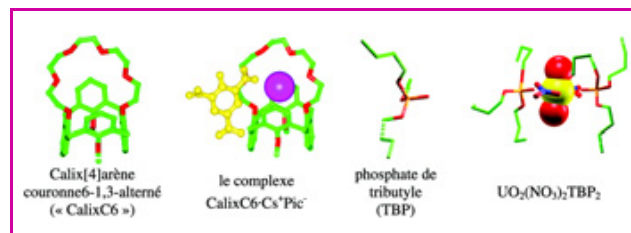


Figure 3 - Ligands et complexes simulés.

tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface entre les deux liquides (voir figure 4). Au cours de la dynamique, ils oscillent à l'interface tout en restant du côté de la phase organique. Malgré leur caractère hydrophobe, tous les calixC6 sont restés adsorbés à l'interface. Au début de la simulation, tous étaient orientés avec leur partie hydrophile (couronne polyéther) pointant vers l'eau et leur partie hydrophobe (cycles aromatiques) dans la phase organique. Après 1 ns, certains ont gardé leur orientation initiale, tandis que d'autres se sont retournés de 180° de façon à complexer une molécule d'eau du côté CO<sub>2</sub>, liée à l'eau massive par un cône d'eau (« doigt d'eau », voir figure 4). Ce réseau d'eau conduit à des interactions attractives par liaisons hydrogène. Le fait que ces ligands ne migrent pas dans l'eau, mais restent adsorbés à l'interface, résulte d'un compromis entre cette attraction et l'énergie qu'il faudrait fournir pour « faire un trou » dans l'eau (énergie de cavitation).

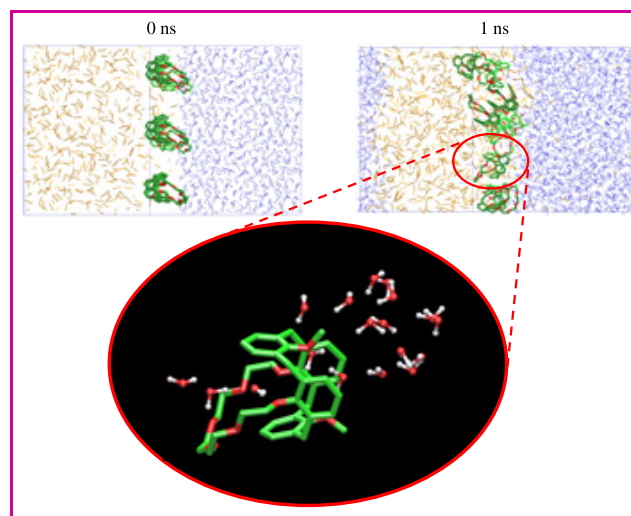


Figure 4 - Simulation d'une monocouche de 9 calixC6 à l'interface CO<sub>2</sub>/eau.

En haut : vues initiale (à 0 ns) et finale (après 1 ns de dynamique moléculaire).  
En bas : vue agrandie d'un calixarène en interaction avec un « doigt d'eau ».

Nous avons ensuite simulé 9 complexes de calixC6-Cs<sup>+</sup>Pic<sup>-</sup> placés initialement en « monocouche » à l'interface. En se basant sur les résultats d'extraction classique, on s'attendrait à les voir migrer vers le CO<sub>2</sub>, mais ce n'est pas le cas. En effet, après 1 ns de simulation, tous ces complexes restent adsorbés à l'interface entre les deux liquides qui forment à nouveau deux phases bien distinctes (voir figure 5). Les complexes calixC6-Cs<sup>+</sup>, plus hydrophiles que les ligands libres calixC6, se situent plus profondément du côté eau de l'interface, les cations Cs<sup>+</sup> étant hydratés par des molécules d'eau interfaciale. Les contre-ions picrate (Pic<sup>-</sup>) se trouvant aussi à l'interface, ils forment avec les complexes une monocouche insaturée quasiment neutre.

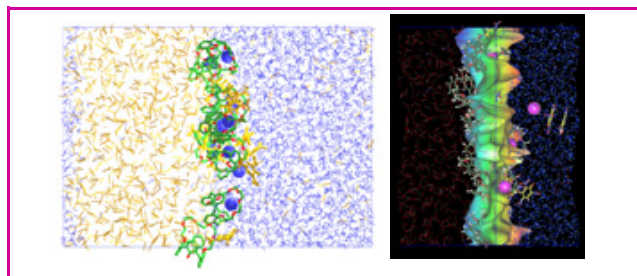


Figure 5 - Simulation d'une monocouche de 9 complexes calixC6·Cs<sup>+</sup>Pic<sup>-</sup> à l'interface CO<sub>2</sub>/eau.

A gauche : vue finale après 1 ns de simulation. A droite : surface de l'eau où s'adsorbent complexes et contre-ions.

Ces anions ont un caractère tensioactif et ont tendance à s'empiler par interactions  $\pi$ - $\pi$ , du côté eau de l'interface (comme dans l'eau massique), pour former des oligomères de 2 à 5 anions. D'autres simulations ont montré que les anions picrates (dans des sels CsPic) et les complexes calixC6·Cs<sup>+</sup> (sans contre-ions), étaient intrinsèquement tensioactifs. Ce caractère tensioactif est donc renforcé ici par leurs interactions mutuelles à l'interface.

### Extraction du nitrate d'uranyle par le TBP : des simulations de démixtion de mélanges binaires en lien direct avec l'expérience

La complexation et l'extraction des ions uranyle et plutonyl par le TBP sont les processus clés du procédé industriel PUREX utilisé pour séparer ces ions des déchets radioactifs. Dans ce procédé, on part des combustibles irradiés dissous dans une solution concentrée d'acide nitrique (environ 6 à 7 M), et l'on procède à l'extraction des ions en utilisant un mélange de solvants organiques (kérosène, dodécane) contenant 30 % de TBP en volume. L'uranium (VI) est extrait sous forme du complexe UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> à cause des fortes concentrations en acide nitrique. Il a été montré par Wai *et coll.* que l'on pouvait de même extraire l'ion uranyle par du TBP à partir d'une solution aqueuse vers le CO<sub>2</sub> supercritique. Un nouveau procédé permet même de traiter directement l'oxyde d'uranyle solide par un mélange d'acide nitrique et de TBP, en solution dans le CO<sub>2</sub>, ce qui évite de le dissoudre dans une solution acide aqueuse comme dans le cas du procédé PUREX [14-15].

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu lors de ces expériences d'extraction supercritique, nous avons simulé, par dynamique moléculaire, différents systèmes contenant des sels d'uranyle, du TBP et de l'acide nitrique, et étudié l'influence de la concentration en TBP et en acide nitrique sur la complexation et l'extraction de cations uranyle vers le CO<sub>2</sub>. Nos interrogations majeures ont concerné la nature de l'interface entre l'eau et le CO<sub>2</sub> et la façon dont les complexes se forment et sont extraits.

Les simulations montrent que pour des solutions faiblement concentrées en TBP (30 molécules de TBP dans la boîte de simulation, soit une concentration de 0,7 M, voir figure 6), l'eau et CO<sub>2</sub> se séparent complètement et forment une interface qui est plus ou moins couverte par les molécules extractantes. Comme les deux phases, totalement mélangées à 0 ns, se sont séparées rapidement (en environ 1 ns), on peut considérer qu'en réalité l'eau et le CO<sub>2</sub> ne sont jamais mélangés au niveau microscopique, mais qu'ils

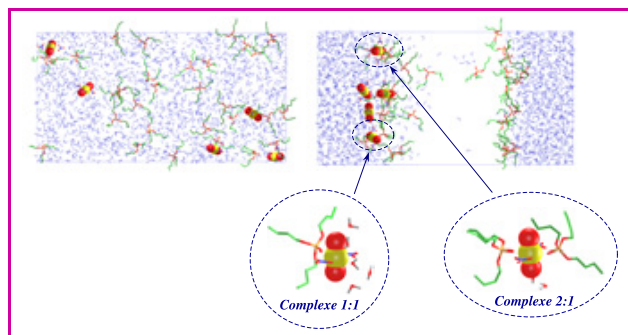


Figure 6 - Séparation de phases d'un système binaire CO<sub>2</sub>/eau contenant 5 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 30 TBP.

Vues initiale (à gauche) et finale (à droite) ; seule l'eau est montrée pour plus de clarté.

forment des microphases distinctes séparées par des interfaces « abruptes » où s'adsorbent molécules extractantes et complexes. Le résultat le plus important concerne la complexation spontanée « sur ordinateur » des cations uranyle par une ou deux molécules de TBP, conduisant aux espèces UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP) et UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub>. C'est cette dernière qui est extraite expérimentalement, mais d'après les simulations (figure 6), on n'observe pas d'extraction de ces complexes, ceux-ci s'adsorbent à l'interface.

Quand la concentration en TBP est doublée ou quadruplée (voir figure 7), on n'observe plus d'interface bien définie entre les deux solvants mais des « bulles » d'eau entourées d'une phase mixte TBP/CO<sub>2</sub>. Ainsi, à des concentrations élevées (environ 1,5 M), le TBP ne se comporte plus comme un tensioactif, mais comme un co-solvant hydrophobe de la phase CO<sub>2</sub>. Il joue également le rôle de complexant du nitrate d'uranyle et, en accord avec le principe de Le Chatelier, quand sa concentration augmente, celle de ses complexes avec l'uranyle et celle du complexe UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub> augmentent également.

Les simulations du même système dans lequel on a ajouté de l'acide nitrique (voir figure 7) montrent l'importance de l'acidité. En effet, on observe également la formation des complexes d'uranyle, mais ceux-ci sont maintenant extraits vers la phase supercritique ! L'acide nitrique (représenté par les espèces HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) est en compétition avec le

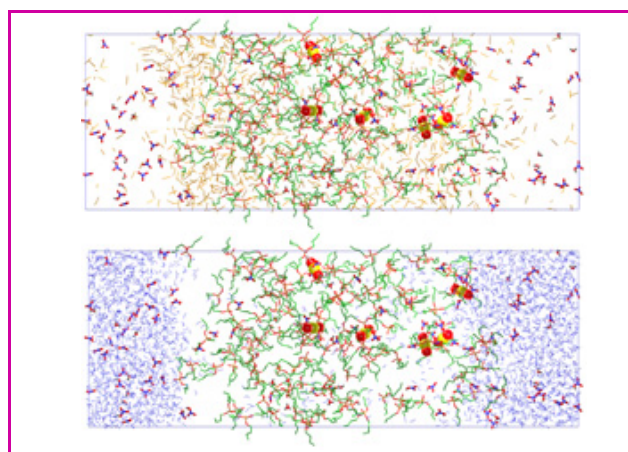


Figure 7 - Résultat de la simulation de la séparation de phase d'un mélange binaire CO<sub>2</sub>/eau contenant 6 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 120 TBP + 36 (HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>).

Le CO<sub>2</sub> (en haut) et l'eau (en bas) sont montrés séparément pour plus de clarté.

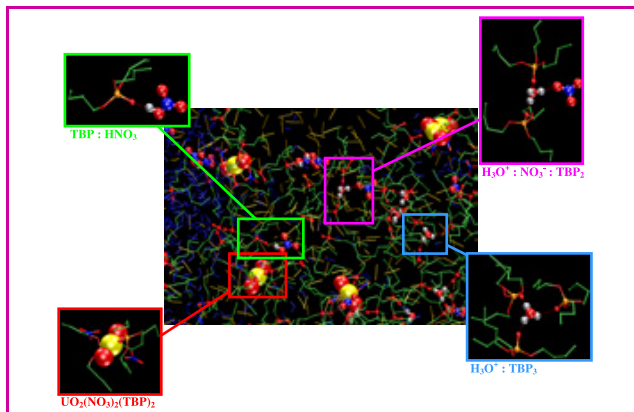


Figure 8 - Vue agrandie du système de la figure 7, montrant les différents « complexes » formés spontanément au cours de la simulation.

nitrate d'uranyle pour complexer le TBP. A l'interface, les espèces  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  effectuent des liaisons hydrogène avec des molécules de TBP, formant des complexes  $\text{HNO}_3(\text{TBP})$  et  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{TBP})_3$  dont certains sont extraits dans la phase organique (figure 8). Pour former et extraire des complexes  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ , il faut donc utiliser une concentration élevée en TBP, en excès par rapport à l'acide. On observe un effet de synergie entre les molécules de TBP et d'acide, qui facilite l'extraction du nitrate d'uranyle. En effet, les interactions acide/TBP accroissent la concentration de TBP à l'interface, ce qui réduit la tension de surface et conduit à la formation d'une phase mixte où la complexation est facilitée par la forte concentration locale en eau.

Ces simulations avec des concentrations croissantes en TBP montrent l'évolution d'une interface  $\text{CO}_2$ /eau bien définie vers des microémulsions, ce qui favorise la capture et l'extraction des ions métalliques. En effet, sans agent de synergie, la concentration en ions « durs » comme les lanthanides ou les actinides à l'interface est très faible ; ces ions sont en effet « repoussés » par l'interface, ce qui rend difficile leur complexation par des molécules extractantes qui se trouvent à l'interface. Lorsque la concentration en agents de synergie, comme le TBP et l'acide, augmente, la tension de surface diminue, ce qui facilite l'approche des ions à l'interface, où ils peuvent être complexés. Nous pensons que des agents perfluorés utilisés en extraction pour « modifier » le  $\text{CO}_2$  changent également les propriétés de l'interface avec l'eau et induisent la formation d'assemblages supramoléculaires de type microémulsions ou micelles. Des études récentes ont montré que l'extraction de lanthanides est particulièrement facilitée par le CMPO (dérivé de carbamoylphosphine oxyde) à la surface de micelles anioniques [16]. Cette tendance est en accord avec nos simulations.

### Apport des simulations... importance de l'expérience

Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'obtenir des vues microscopiques des phénomènes mis en jeu lors de l'extraction par un fluide supercritique et de comprendre les interactions moléculaires multiples dans ces mélanges complexes.

Ces résultats, comparés à ceux obtenus avec des solvants organiques classiques, montrent beaucoup d'analogies : eau et « huile » (chloroforme ou  $\text{CO}_2$  supercritique) forment des phases distinctes séparées par une interface bien définie

où molécules extractantes et complexes s'adsorbent. Dans le cas du  $\text{CO}_2$ , les interfaces entre liquides purs sont néanmoins moins abruptes et plus « épaisses », ce qui est dû à une plus grande mobilité des molécules de  $\text{CO}_2$  et à une plus grande miscibilité du  $\text{CO}_2$  avec l'eau.

Les résultats des simulations ont des implications importantes en ce qui concerne le mécanisme d'extraction : comme la majorité des ligands et des complexes étudiés se trouvent à l'interface, il est clair que *la capture de l'ion et sa sélection (reconnaissance) par le ligand doivent avoir lieu à l'interface*. Sur le plan méthodologique, les calculs effectués sur des systèmes qui tiennent compte des effets de concentration, d'acidité et de co-solvant (voir figure 6) indiquent qu'il faut tenir compte de *la complexité et de l'hétérogénéité des systèmes lors des simulations*.

Ces simulations ont été motivées par des études expérimentales en phases organique classique et supercritique. Les résultats doivent stimuler de nouvelles études expérimentales, en particulier sur les problèmes interfaciaux et sur la nature des solutions liquides hétérogènes. En ce qui concerne les simulations, il s'agira de passer du microscopique au mésoscopique pour étudier, par exemple, les interactions entre des microgouttelettes d'eau formées dans un milieu organique, ou bien des micelles constituées de molécules extractantes complexant des ions métalliques. On passe ainsi à des échelles de temps plus longues mais, avec le développement de l'informatique et des outils théoriques, la mise en œuvre de ces simulations devient envisageable.

### Remerciements

Je remercie l'équipe du laboratoire MSM, particulièrement son directeur Georges Wipff pour son soutien permanent et Étienne Engler sans qui ces calculs n'auraient jamais pu être effectués, et tous les membres de l'UMR 7551 (dirigée par Alain Dedieu), notamment Chantal Daniel pour ses bons conseils.

Je tiens également à remercier la division Chimie physique pour m'avoir décerné le prix de thèse en 2002.

### Références

- [1] Hauthal W.H., *Chemosphere*, **2001**, *43*, p. 123.
- [2] Erkey C., *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, *17*, p. 259.
- [3] Smart N.G., Carleson T.E., Elshani S., Wang S., Wai C.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, p. 1819.
- [4] Wai C.M., Wang S., *J. Chromatogr. A*, **1997**, p. 369.
- [5] Wai C.M., Kulyako Y., Yak H.-K., Chen X., Lee S.-J., *Chem. Comm.*, **1999**, p. 2533.
- [6] Troxler L., Wipff G., *Anal. Sci.*, **1998**, *14*, p. 43.
- [7] Muzet N., Engler E., Wipff G., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 10772.
- [8] Jost P., Galand N., Schurhammer R., Wipff G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, p. 335.
- [9] Chaumont A., Wipff G., *J. Comput. Chem.*, **2002**, *23*, p. 1532.
- [10] Baaden M., Schurhammer R., Wipff G., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 434.
- [11] Coupez B., Boehme C., Wipff G., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 9484.
- [12] Schurhammer R., Berny F., Wipff G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, p. 647.
- [13] Schurhammer R., Wipff G., *Separations and Processes using supercritical Carbon Dioxide*, A.S. Gopalan, C. Wai, H. Jacobs (eds), ACS, **2003**, vol. 860, Chap. 15, p. 223-244.
- [14] Wang S.F., Lin Y.H., Wai C.M., *Separ. Sci. Technol.*, **2003**, *38*, p. 2279.
- [15] Enokida Y., Yamamoto I., Wai C.M., *Acs Sym. Ser.*, **2003**, *860*, p. 10.
- [16] Naganawa H., Suzuki H., Tachimori S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *270*, p. 3247.



#### Rachel Schurhammer

est maître de conférences au Laboratoire de modélisation et simulations moléculaires\* dirigé par le professeur Georges Wipff. Elle a reçu le prix thèse 2002 de la division Chimie physique de la SFC.

\* Laboratoire MSM-UMR 7551, Université Louis Pasteur, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Courriel : rschurhammer@chimie.u-strasbg.fr