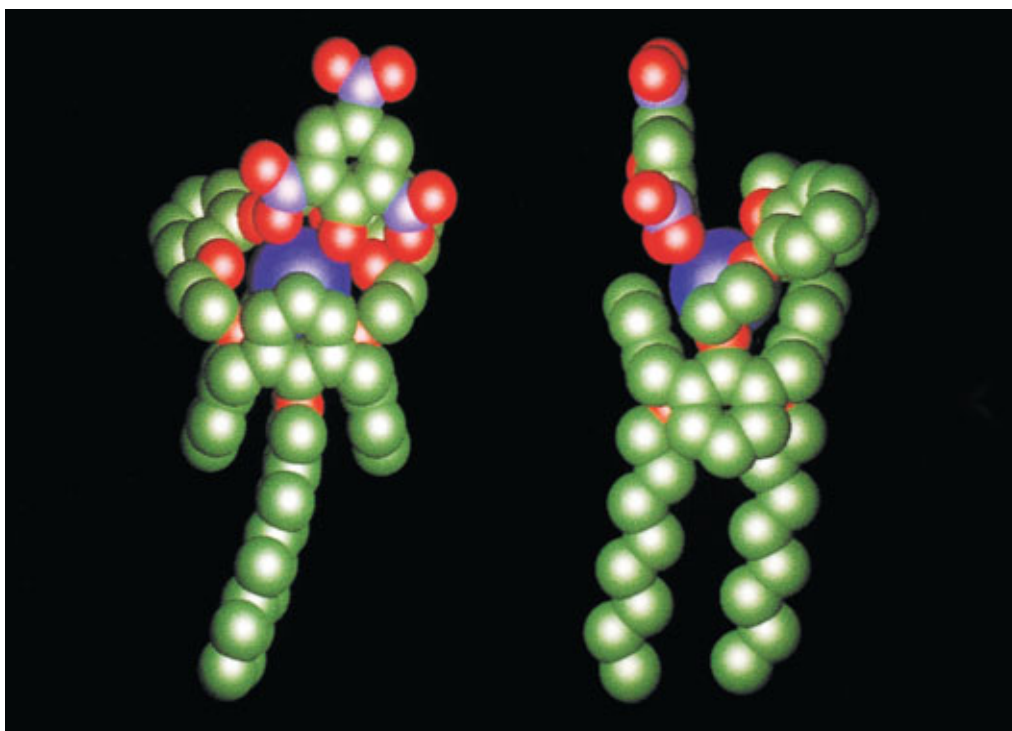


DES “MOLÉCULES-COURONNES” POUR SÉPARER LE CÉSIIUM

À côté des actinides mineurs, la seconde catégorie de radionucléides qu’il faudrait isoler pour réaliser une gestion optimale des déchets nucléaires est celle des produits de fission, en particulier deux isotopes du césium. Extraire son isotope 135 autoriserait sa transmutation ultérieure ou son conditionnement “sur mesure”. Éliminer l’isotope 137 des déchets de traitement et de démantèlement des installations nucléaires permettrait de stocker en surface la plus grande partie de ces déchets et de traiter à part la faible fraction contenant les éléments à vie longue. Les chercheurs du CEA et leurs partenaires internationaux ont su imaginer des “molécules-couronnes” qui pourront faire office de “pinces à césium” afin d’atteindre ces objectifs.

Molécules hautement sélectives et extrêmement résistantes, les calixarènes-couronnes sont de redoutables pièges à césium. Ici, vue de face et de profil d’une molécule de di-octyloxy calixarène-di-benzo-couronne 6 piégeant un atome de césium (en violet foncé).



CEA

Le césium, un produit de fission très mobile

Le césium (Cs) est produit en petite quantité au cours de l’irradiation en réacteur dans les réactions de **fission** de l’uranium 235 (encadré B, *Les déchets du cycle électronucléaire*). Son **isotope** 137 (^{137}Cs) est très **radioactif** et a une **période** de trente ans. Au contraire, son isotope 135 (^{135}Cs) est très peu radioactif et a une très longue durée de vie (2,3 millions d’années). C’est un élément dont la mobilité potentielle dans l’environnement est élevée.

Le CEA a donc consacré des efforts importants pour étudier les moyens d’extraire le Cs des solutions nitriques acides issues du **traitement** du **combustible** nucléaire usé. Ces travaux entrepris à Cadarache visent plusieurs objectifs. Le premier consiste à extraire le ^{135}Cs , opération pouvant se placer immédiatement avant ou après l’étape d’extraction des

actinides mineurs (procédé **Diamex**, voir *Les radionucléides à vie longue triés à volonté*), des solutions acides de **produits de fission**, dans l’optique de sa **transmutation** ultérieure (voir le chapitre II) ou de son conditionnement dans des matrices spécifiques (voir *Des matrices sur mesure pour les radionucléides à vie longue*). Le second est d’éliminer le ^{137}Cs des déchets liquides provenant des opérations de décontamination lors du démantèlement des installations nucléaires ou de déchets auxquels ont été ajoutés des hydroxydes de sodium (NaOH) ou de potassium (KOH) destinés à rendre insolubles les **actinides** et l’ensemble des produits de fission, à l’exception du Cs. Débarrassés de cet isotope très radioactif, les déchets liquides restants auront une faible **activité** et pourront ainsi être stockés en surface. Le ^{137}Cs extrait, sous un faible volume, sera géré avec le flux des éléments à vie longue, en tant que déchet de haute activité.

Les calixarènes, de redoutables pièges à césium

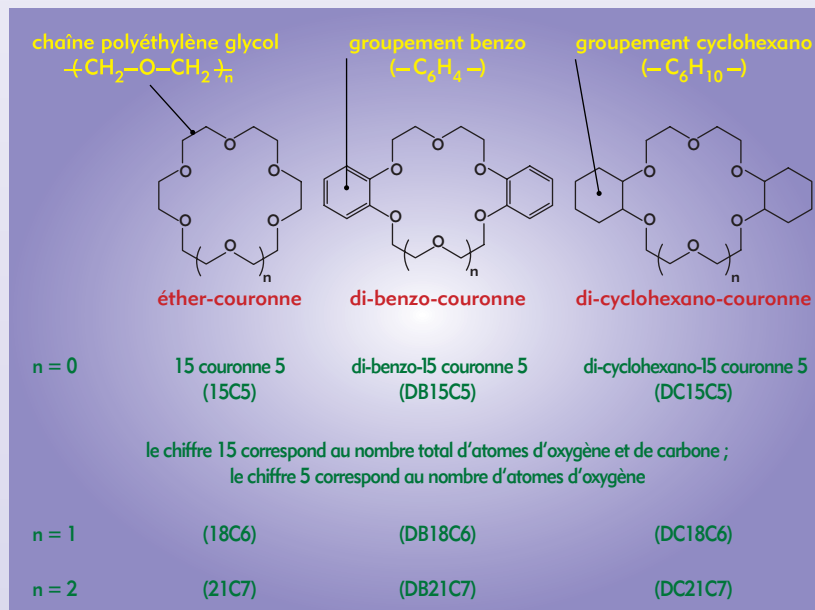
Pour extraire le Cs, des molécules spécifiques, les calixarènes-couronnes, ont été synthétisées à Parme en Italie (Professeur R. Ungaro) et leurs propriétés ont été étudiées à Cadarache. Elles doivent être à la fois hautement sélectives et extrêmement résistantes pour être capables de piéger le Cs parmi les innombrables espèces chimiques, et en particulier les alcalins (éléments de la première colonne de la classification périodique), présentes dans les solutions qui contiennent de l’acide nitrique en concentration élevée.

Des études ont montré que certains calix[4]arènes-couronnes obtenus en greffant une ou deux chaînes polyéthylène glycol sur une structure calixarène (les calixarènes-*mono*-couronnes et *bis*-couronnes) sont performants et sélectifs pour la séparation de l’ensemble

Éthers-couronnes et calixarènes-couronnes

Les éthers-couronnes sont des composés macrocycliques contenant des atomes d'oxygène O (chaîne polyéthylène glycol cyclisée) dans leur structure cyclique et qui présentent la propriété de recevoir des ions de charge électrique positive (cations) à l'intérieur de leur cavité. Leur découverte a été une étape importante dans le domaine de la chimie des alcalins car ces molécules font partie des rares complexants de ces éléments. Les éthers-couronnes, ayant généralement tendance à se dissoudre dans l'eau, ne sont utilisables en extraction liquide-liquide qu'après renforcement de leur caractère hydrophobe par ajout de groupements benzo ou cyclohexano. Leur pouvoir extractant est malgré tout insuffisant pour leur permettre de retirer seuls le Cs d'une solution très acide.

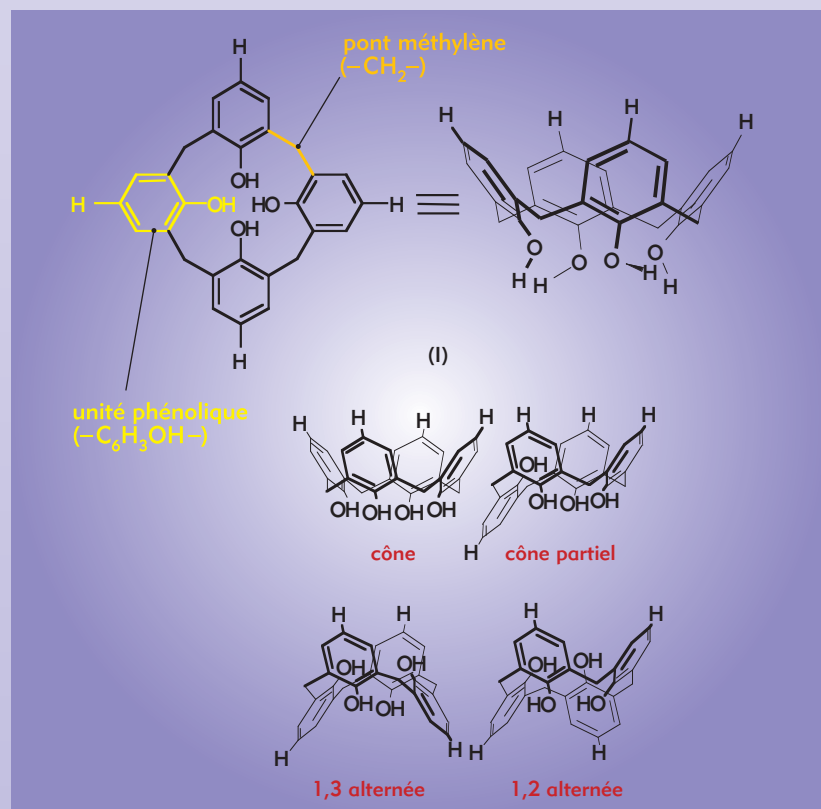
Les calix[n]arènes sont constitués de n unités phénoliques reliées par des ponts méthylène. Les calixarènes les plus usuels sont les calix[4]arènes, les calix[6]arènes et les calix[8]arènes comportant respectivement 4, 6 et 8 unités phénoliques. La mobilité des unités phénoliques autour des groupes méthylène pontants permet aux calixarènes d'adopter différentes conformations en solution. Quatre ont été identifiées pour les calix[4]arènes. À partir de la conformation "cône", la conformation "cône partiel" est obtenue par inversion d'une des unités phénoliques et les confor-



mations "1,2 alternée" et "1,3 alternée" par celle de deux unités phénoliques respectivement adjacentes ou opposées.

Les calixarènes-*mono*-couronnes et *bis*-couronnes sont bloqués en conformation 1,3 alternée en reliant les atomes d'oxygène phénoliques de la cavité du calixarène respectivement par une ou deux chaînes polyéthylène glycol $-(CHOH-CHOH)_n-$. Pour être efficaces,

ils doivent comprendre six atomes d'oxygène dans la couronne (couronne 6) et posséder la conformation 1,3 alternée. Cette propriété dépend de l'organisation de la couronne, qui varie selon les substituants éventuels qu'il est possible d'y greffer. Les premières études expérimentales ont révélé que l'ajout de groupements benzo améliorerait nettement l'extraction du Cs issu d'une phase aqueuse acide ainsi que la sélectivité⁽¹⁾ d'extraction pour le Cs vis-à-vis du Na. L'extraction du Na et du Cs en concentration identique démontre l'efficacité et l'exceptionnelle sélectivité pour le Cs par rapport au Na des calix[4]arènes-couronnes 6. Cette sélectivité étant largement supérieure à 30000 pour les plus performants, il est alors difficile de déterminer la quantité de Na extrait. Ce fort pouvoir extractant s'explique par une excellente adéquation entre le cation Cs et la couronne comportant six atomes d'oxygène du calixarène. En effet, la distance moyenne entre le Cs et les atomes d'oxygène est voisine de 3,1 angströms⁽²⁾, équivalente à celle qui sépare le Cs des molécules d'eau de sa première couche d'hydratation⁽³⁾. En outre, une interaction entre le Cs et les électrons délocalisés (π) des unités benzéniques constituant la cavité du calixarène a été mise en évidence.



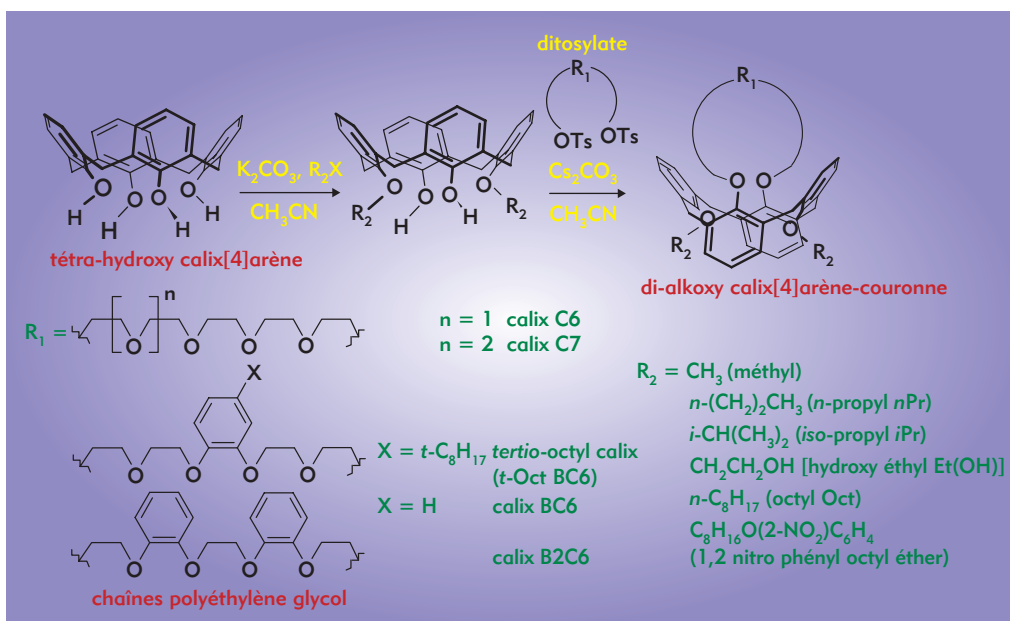
(1) Rapport des coefficients de distribution des deux cations considérés.

(2) $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$.

(3) L'hydratation a lieu en couches concentriques successives, chaque couche interagissant avec la précédente et avec la suivante par des liaisons hydrogène.

Figure 1. Les étapes de la synthèse d'un di-alkoxy calixarène-couronne et les structures et noms des différents di-alkoxy calixarènes-couronnes obtenus en fonction des chaînes polyéthylène glycol ajoutées.

La synthèse de di-alkoxy calix[4]arènes-couronnes se fait à partir du tétra-hydroxy calix[4]arène. La première étape consiste à substituer deux atomes d'hydrogène par deux groupements carbonés R₂ (alkylation) en présence de carbonate de potassium (K₂CO₃) dans l'acétonitrile (CH₃CN). Lors de la seconde étape, deux atomes d'oxygène phénoliques sont liés par du ditosylate (OTs—R₁—OTs) en présence de carbonate de césium (Cs₂CO₃) dans l'acétonitrile.



des isotopes du Cs, à l'état de traces et même en présence d'un large excès de sodium Na (4 à 6 mol/L), quel que soit le milieu étudié (encadré). La difficulté liée à la séparation du Cs par rapport au Na réside dans le fait que ces deux ions alcalins ont des propriétés chimiques très voisines. Une sélectivité satisfaisante vis-à-vis des autres éléments alcalins est également observée : envers le potassium K et à un degré moindre à l'égard du rubidium Rb, produit de fission dont les propriétés chimiques sont encore plus proches de celles du Cs.

L'extraction compétitive du Cs, en présence de grandes quantités de Na, à l'aide de différents calixarènes (figure 1), est plus évocatrice car elle permet d'estimer indirectement la sélectivité des calixarènes. Le rapport de concentration des deux cations étant de 4·10⁶, seuls des extractants extrêmement sélectifs autorisent l'extraction du cation très fortement minoritaire. Ainsi les éthers-couronnes (encadré), testés dans les mêmes conditions, présentent des coefficients de distribution⁽¹⁾ insuffisants et très inférieurs à ceux des calixarènes-couronnes. L'absence d'acide ne modifie pas l'ordre de sélectivité des calixarènes observé en milieu acide. Cependant, dans la gamme de pH comprise entre 2 et 12, les coef-

ficients de distribution décroissent. En effet, la présence d'acide nitrique exacerbe le pouvoir extractant des calixarènes par la formation de complexes mixtes entre le calixarène, le Cs et l'acide nitrique.

Le tracé des courbes d'extraction du Cs à partir d'un milieu nitrique (figure 2) montre une extraction croissante de ce cation avec l'acidité du milieu jusqu'à un optimum atteint quand l'extraction du Cs est concurrencée par celle de l'acide. Il faut noter que la présence de groupements catéchol (-C₆H₂(OH)₂-) sur la couronne augmente le pouvoir extractant des calixarènes et que le maximum de l'extraction se déplace vers des acidités plus élevées. Ce phénomène s'explique par une moindre extraction de l'acide nitrique, dont l'approche des atomes d'oxygène de la couronne est rendue plus difficile.

Ces calixarènes-couronnes, dont les procédés de synthèse et les applications sont brevetés, permettent d'extraire le Cs directement des solutions de produits de fission issues du procédé **Purex**. Le procédé de séparation est

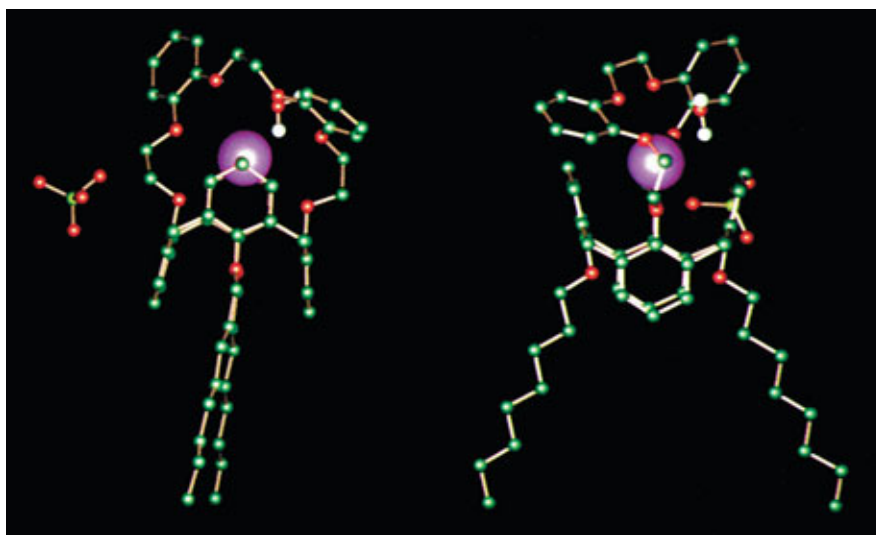
en cours de développement, avec des essais menés sur des solutions radioactives réelles, en collaboration avec les équipes du Département radiochimie et procédés au CEA/Valrhône-Marcoule dans l'installation **Atalante**. Ayant pris connaissance des résultats obtenus, l'équipe de l'Américain Bruce Moyer, du *Oak Ridge National Laboratory* (Tennessee), a adopté les calixarènes-bis-couronnes et met au point un procédé pour l'extraction du Cs de solutions basiques (6 mol/L de sels de Na et de K), en vue de les appliquer au traitement des déchets liquides produits en très grande quantité sur certains sites de l'US-DOE (*United States Department Of Energy*), en particulier à Hanford (Washington), Savannah River (Caroline du Sud)...

Des collaborations fructueuses

Les études conduites à Cadarache au Département d'étude des déchets sur les calixarènes fonctionnalisés ont été entreprises, soit dans le cadre d'une collaboration

(1) Rapport entre la quantité extraite et la quantité restante dans la solution.

Structure cristalline par diffraction X vue de face et de profil du complexe du di-octyloxy calix[4]arène-couronne 6 avec le complexe hydraté de perchlorate de potassium (K⁺ ClO₄⁻).



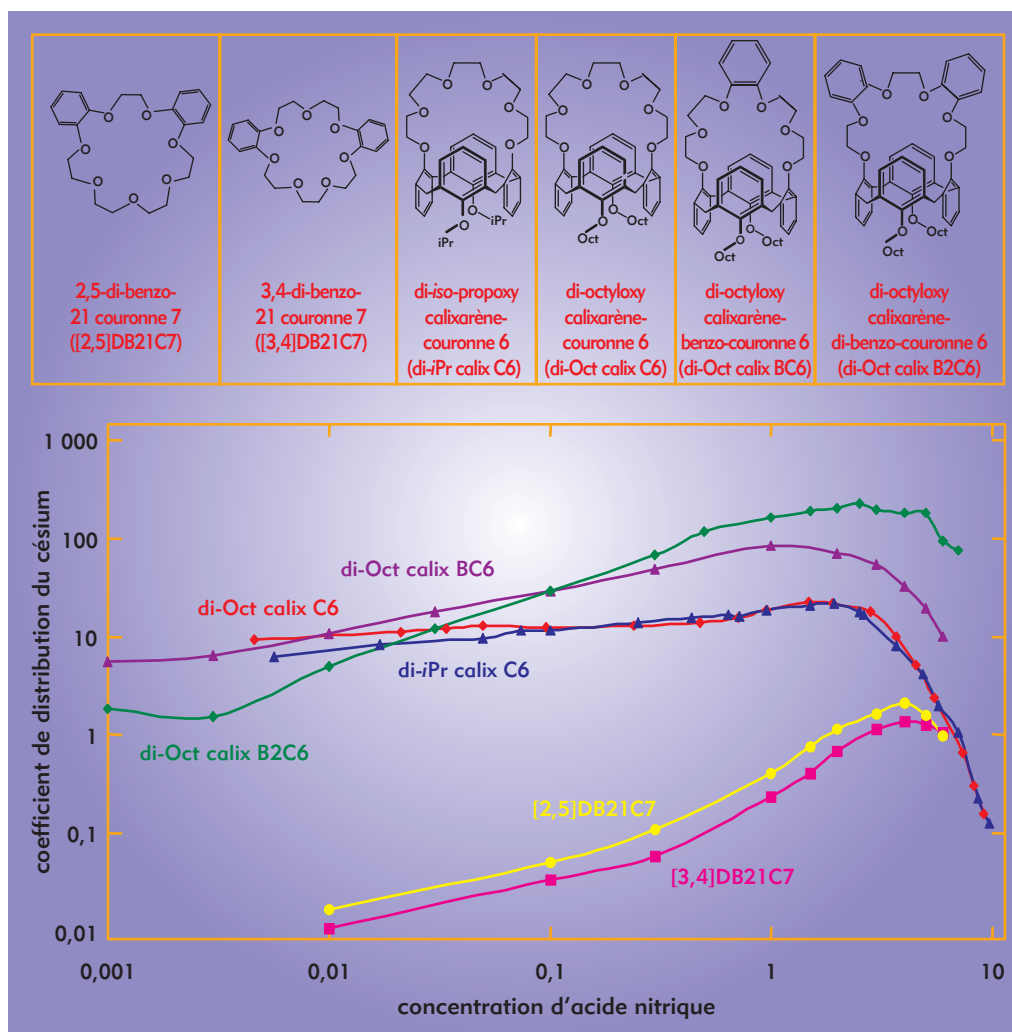


Figure 2. Comparaison des capacités d'extraction du Cs par différents éthers-couronnes et calix[4]arènes-couronnes 6.

directe avec l'Université de Strasbourg, soit dans le cadre de projets européens. Depuis 1990, la Commission européenne finance des projets dont la coordination est assurée par le CEA, l'associant à une dizaine d'instituts européens, essentiellement universitaires. Ainsi, le CEA collabore avec l'ensemble des différentes équipes européennes spécialisées dans la synthèse des calixarènes. Un aspect fondamental est aussi pris en compte avec d'une part, des études menées en diffraction X, en résonance magnétique nucléaire (RMN)... et, d'autre part, des calculs de modélisation moléculaire et de mécanique quantique. Par ailleurs, un contrat a été établi avec l'Institut des sciences d'Ukraine pour la mise au point d'un procédé de synthèse de calixarènes-couronnes en quantité importante.

Ces projets européens ont permis au CEA de proposer la synthèse de nombreux autres calixarènes et de les tester. Le CMPO (*Octyl Phenyl di-iso Butyl Carbamoyl Methyl Phosphine Oxide*), développé aux États-Unis pendant les années quatre-vingt, est l'extractant le plus efficace pour l'extraction des actinides présents dans des déchets salins à différentes valences. Le greffage de fonctions CMPO sur une structure calixarène, réalisé par le Pro-

fesseur V. Böhmer de l'Université de Mayence, en Allemagne, conduit à un extractant plus puissant. Le chimiste obtient des coefficients de distribution comparables avec le calixarène-CMPO et le CMPO utilisé à une concentration 250 fois supérieure et surtout une sélectivité accrue, rendant ainsi possible la séparation des actinides mineurs de l'ensemble des produits de fission, à l'exception des lanthanides légers (lanthane La, cérium Ce en particulier). Les calixarènes comportant six ou huit unités phénoliques et des fonctions di-éthyl-amide sont quant à eux des extractants du strontium Sr, un produit de fission de haute activité. Leurs performances sont nettement supérieures à celles des meilleurs éthers-couronnes (18C6) retenus à ce jour pour l'extraction du Sr de milieux fortement acides. Ces calixarènes présentent une excellente stabilité chimique et radiochimique. Ces études sont réalisées au Département de physico-chimie au CEA/Saclay.

Des molécules prometteuses

Les calixarènes sont donc à l'origine d'énormes et rapides progrès dans l'élaboration d'extractants spécifiques de nombreux cations. Moins de dix ans après la mise en

évidence de leur forte affinité pour le Cs, les calixarènes sont mis en œuvre dans un procédé simple qui peut s'avérer applicable à des solutions de haute activité issues du procédé Purex. Ces progrès sont en grande partie dus à la collaboration de différentes équipes européennes (qui distancent nettement leurs concurrents américains ou asiatiques) possédant des compétences dans des domaines très différents (synthèse organique, modélisation moléculaire, RMN, diffraction X, extraction, complexation...). Des avancées encore plus importantes sont attendues dans les prochaines années, lorsque les résultats actuels auront été explicités par la chimie informatique.

En outre, les tests effectués en octobre 2001 à Marcoule ont montré que la capacité d'extraction du Cs par les calixarènes-couronnes dépasse 99 %, ce qui fait de ces molécules un outil de choix dans la gestion des déchets nucléaires.

Jean-François Dozol

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Cadarache

et Véronique Lamare

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Saclay