



Du xénon polarisé pour illuminer les cavités

Une équipe du Service de Chimie Moléculaire (SCM) développe une expérience de pompage optique visant à polariser le moment magnétique nucléaire du xénon. Le xénon ainsi polarisé peut servir comme sonde de matériaux poreux ou de cavités hydrophobes des molécules ou

La résonance magnétique nucléaire (RMN), développée initialement en physique du solide, est maintenant employée régulièrement, en chimie pour caractériser un nouveau produit, en biologie pour déterminer la structure d'une protéine ou encore en médecine comme aide au diagnostic (IRM).

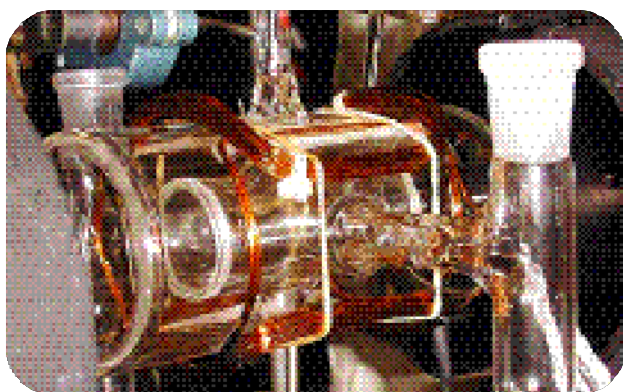


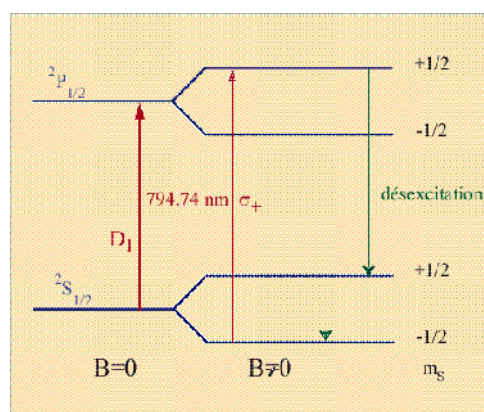
Figure 1 : Photographie de la cellule de pompage optique. Dans le cylindre central se trouve le mélange composé de xénon, de rubidium et d'azote. Dans l'enceinte externe, circule un courant d'air chaud. Les fils de cuivre correspondent aux bobines de détection d'un spectromètre RMN à onde continue.

Malgré l'ensemble de ces succès liés à sa très bonne résolution, cette méthode analytique est peu sensible à cause de l'agitation thermique et de la faible efficacité de la polarisation des noyaux par le champ. Par exemple, étant données

les limites technologiques des aimants supraconducteurs, il n'est pas envisageable, même à l'échéance de 10 ans, d'espérer une aimantation globale à l'équilibre thermodynamique supérieure à l'équivalent d'un moment magnétique nucléaire sur 50 000 (cas du xénon). Pour y remédier, la solution explorée au SCM consiste à ne plus travailler avec un système en équilibre, mais avec des atomes de xénon dont le moment magnétique nucléaire global a été préalablement polarisé à partir d'un faisceau lumineux (voir encadré).

Grâce à l'expérience construite au SCM (Figure 1), après les étapes de pompage optique, de séparation par condensation du xénon et de déplacement de l'échantillon vers la salle où est installé le spectromètre RMN à haut champ, ce n'est plus un noyau sur 100 000 qui contribue au signal mais jusqu'à un sur quatre ! A volume identique, le signal d'un échantillon de xénon gazeux à pression ambiante devient alors comparable à celui d'un échantillon d'eau liquide placé

Le pompage optique



La polarisation des noyaux de xénon provient de celle des vapeurs de rubidium pompée optiquement. La dégénérescence du niveau fondamental de l'alcalin (Rb) est levée par la présence d'un champ magnétique. Par conservation du moment cinétique, le faisceau laser polarisé circulairement (σ_+), irradiant en continu la cellule, ne peut être absorbé que par le niveau $m_s = -1/2$. Une fois excité, l'atome retourne vers les niveaux fondamentaux $m_s = \pm 1/2$, principalement par collisions avec l'azote. Comme seul l'état $m_s = -1/2$ est pompé, le niveau $m_s = +1/2$ devient totalement peuplé. Cette forte polarisation électronique du rubidium induit l'alignement des moments magnétiques nucléaires du gaz rare (Xe) par relaxation croisée.

dans le plus fort champ magnétique existant. Evidemment dès que le faisceau laser est éteint, le système tend à retourner à l'équilibre et donc à se dépolari- ser. Cependant, si l'on traite les surfaces du conteneur et que l'on place l'échan- tillon en permanence dans un champ magnétique, on peut conserver la polarisation hors équilibre pendant plusieurs heures. Il est alors possible de livrer du xénon polarisé aux installations spécialisées en IRM, et ainsi obtenir des images de poumon ou encore profiter de sa solubilité pour étudier les flux sanguins.

Une autre application du xénon polarisé développée à Saclay consiste à profiter du très fort gain en signal en phase gaz et de la forte sensibilité de la fréquence de résonance du xénon à son environnement chimique immédiat, pour étu- dier le comportement de matériaux poreux tels que les zéolites ou les argiles mésoporeuses. On peut ainsi suivre la diffusion du xénon dans les canaux, caractériser ses sites de fixation ou même prouver qu'un catalyseur molé- culaire placé à l'intérieur des canaux reste accessible.

Le dernier axe de recherche exploite le fait que comme le xénon polarisé n'est pas à l'équilibre, tous les noyaux magné- tiquement actifs voisins ont leur polarisation modifiée. Une étape clé résidait dans la mise en évidence du transfert de polarisation du xénon vers les moments magnétiques nucléaires d'un soluté. Un tel transfert, présenté Figure 2, a été obtenu sur la molécule d' α -cyclodextrine. Le xénon dissous a tendance à se placer dans la cavité hydrophobe de celle-ci et donc à préférentiellement transférer sa pola-

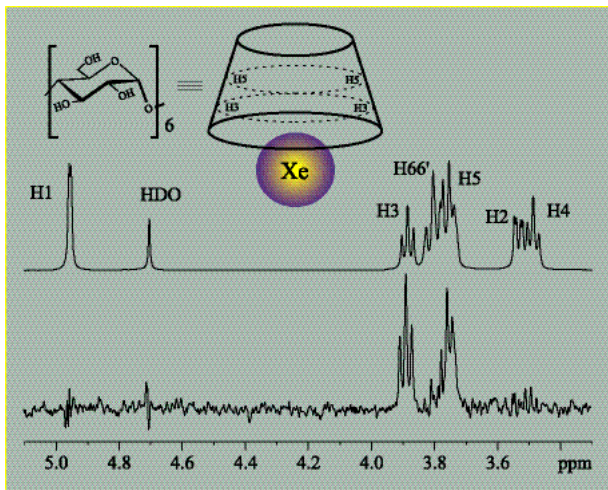


Figure 2 : Transfert de polarisation du xénon polarisé par laser vers des protons d'un soluté. Le spectre du haut est celui des protons de l' α -cyclodextrine dissoute dans l'eau. La courbe du bas est la contribution supplémentaire au spectre introduite par l'aimantation du xénon.

risation vers les protons H-3 et H-5 qui la bordent. Après cette première détection d'un transfert du xénon pola- risé vers des protons d'un soluté en phase aqueuse, il est devenu possible d'explorer les cavités hydrophobes des protéines, qui présentent souvent un rôle essentiel lors des

interactions avec d'autres molécules.

La Figure 3 illustre le premier résultat obtenu sur la protéi- ne de transfert de lipides de blé, pour laquelle le xénon a pu être localisé dans 5 sites. Cette première caractérisation d'une cavité de protéine à pression ambiante a aussi révélé que le xénon avait une beaucoup plus grande affinité que les petites molécules organiques pour les sites hydrophobes. Si de nombreuses étapes ont déjà été franchies, le but ulti- me de ce projet, qui est de gagner durablement en sensibi- lité, est encore loin. En effet, pour lutter contre le retour progressif du xénon polarisé vers l'équilibre, il faudra déve- lopper un montage visant à apporter continuellement du gaz fraîchement polarisé.

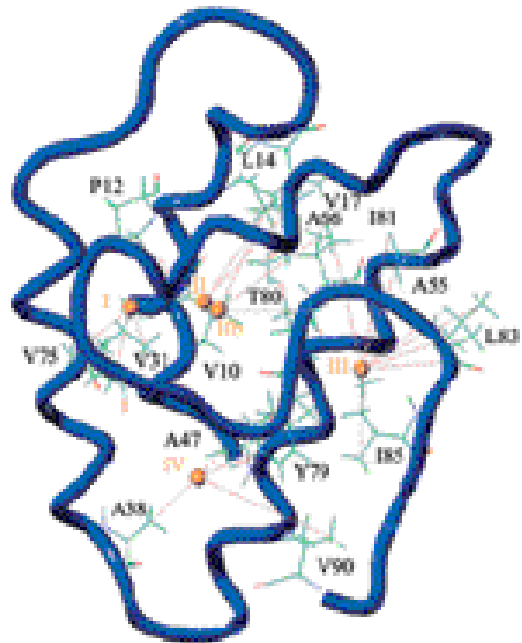


figure 3 : Structure de la protéine de transfert de lipides issue des graines de blé (le tube représente l'enchaînement des acides aminés). Les interactions (traits magenta) entre atomes de xénon (sphères) et noyaux d'hydrogène de la protéine sont indiquées en pointillés.

Pour en savoir plus :

H. Desvaux, T. Gautier, G. Le Goff, M. Pétro, P. Berthault, Eur. Phys. J. D, **12** (2000) 289-296.
C. Landon, P. Berthault, F. Vovelle, H. Desvaux, Prot. Sci. **10** (2001) 762-770.

Contacts :

P. Berthault, 01 69 08 42 45
pberthault@cea.fr
H. Desvaux, 01 69 08 64 83
hdesvaux@cea.fr

La chasse au césium !!

Les études menées au Laboratoire Pierre Süe sur les mécanismes de fixation du césium radioactif sur des hexacyanoferrates insolubles ont donné lieu à un contrat de Recherche et Développement entre le CEA, le CNRS, Technicatome et l'Université Paris Val de Marne pour la mise au point de produits et la réalisation de prototypes de décontamination.

Lors des opérations de décontamination et de retraitement de combustibles, l'industrie nucléaire doit faire face à deux radio-isotopes du césium : le ^{134}Cs (période de 2 ans) et le ^{137}Cs (période de 30 ans). Leur élimination dans les effluents liquides est une priorité en raison de leurs périodes et de la forte radioactivité β - et γ de haute énergie du ^{137}Cs .

La plupart des procédés de traitement fait intervenir :

- pour les effluents fortement concentrés en césium (10^{-4} à 1 mole par litre), l'extraction liquide/liquide avec des molécules telles que les éthers couronnes ou les calixarènes fixant de façon réversible le césium et aboutissant à un déchet liquide nécessitant un retraitement,

- pour les effluents faiblement concentrés (césium à l'état de trace), des complexes hexacyanoferrates insolubles adsorbés sur les supports minéraux utilisables en colonne, celle-ci pouvant être stockée directement après usage. Dans ce cas, le césium se fixe de façon irréversible pour une large gamme de pH allant de 1 à 10. La principale difficulté de cette technique réside dans le colmatage des colonnes du fait de la mauvaise stabilité mécanique des hexacyanoferrates.

Pour résoudre cette difficulté technologique, nous étudions,

en collaboration avec le Laboratoire de Recherche sur les Polymères (CNRS, Thiais), la possibilité de fixer les hexacyanoferrates sur des grains poreux de silice. Cette fixation se fait alors par l'intermédiaire d'un polymère cationique : la polyéthylénimine. Ce procédé a été breveté. Ces composés, à base de silice recouverte de polymère modifié par des hexacyanoferrates, ont une stabilité mécanique et chimique supérieures aux composés massifs. En effet, le rôle du polymère est à la fois d'assurer la stabilisation de l'hexacyanoferrate sur la silice et la protection de la silice contre l'agressivité de l'effluent (figure 1).

Au laboratoire, nous disposons d'un procédé de synthèse pour des quantités de 100 g permettant de préparer des colonnes à partir de plusieurs lots de fabrication et d'envisager le passage au stade préindustriel (synthèse de 1 kg). La fixation du césium radioactif sur une colonne contenant ce composite ainsi synthétisé a été testée sur une installation pilote à OSIRIS. Plusieurs lots de fabrication ont été testés. Aucune radioactivité en césium n'a pu être détectée dans les solutions éluées, ce qui correspond à un coefficient de décontamination (Activité initiale/Activité finale) supérieur ou égal à 6 000, ceci pour 15000 volumes de colonne et des pH allant de 1 à 7.

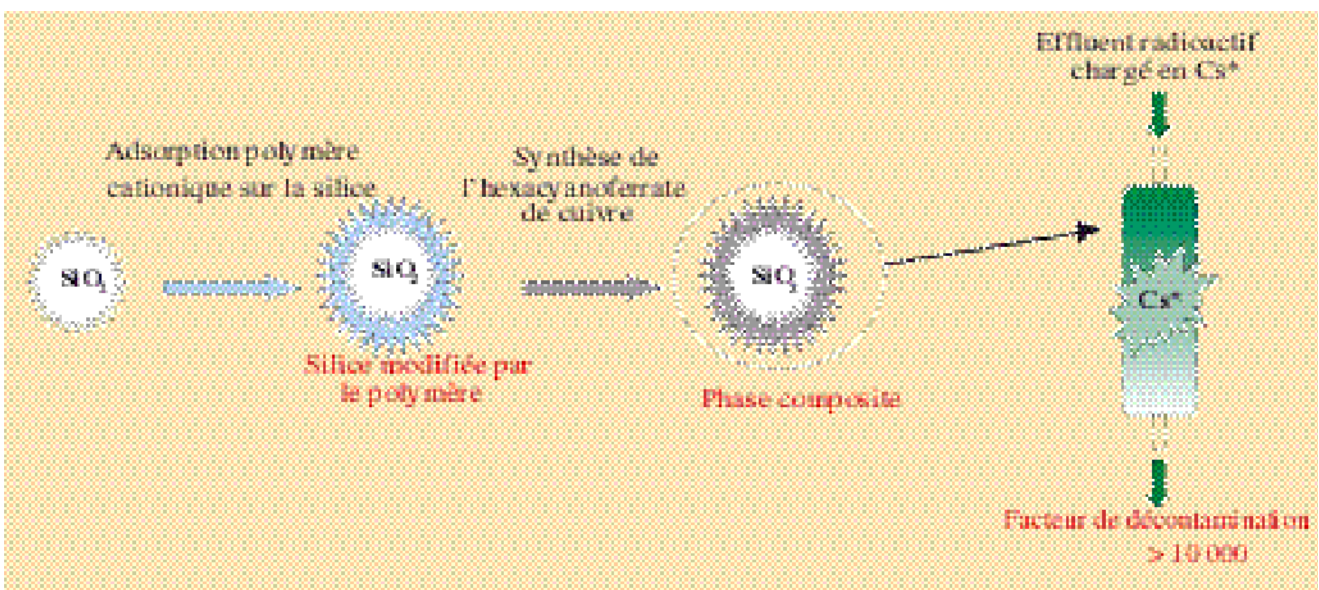


Figure 1 : Synthèse d'une phase composite. Utilisation en colonne pour la décontamination d'effluents chargés en césium radioactif. L'installation pilote fonctionne sur le canal 3 du réacteur expérimental OSIRIS.

D'après ces valeurs, il semble que tout le césium radioactif passé soit retenu sur la colonne. Ce résultat a été obtenu en traitant une grande quantité d'effluents (volumes de 150 litres), sans qu'aucun colmatage ni aucune perte de charge ne soient observés. Le volume, le pH ainsi que le débit de la solution traitée ne semblent pas influencer les coefficients de décontamination. Les produits obtenus sont stables et efficaces pour la décontamination dans des solutions réelles à pH neutres et acides. Nous envisageons de proposer un produit pour les milieux plus basiques (pH = 10 à 11) et d'étudier l'évolution du coefficient de décontamination en fonction de la concentration en sodium dans la solution. En effet, une compétition pouvant exister entre le césium et le sodium lors de la séparation sur hexacyanoferrates, nous voulons proposer un produit capable de décontaminer des effluents riches en soude (teneur en sodium de l'ordre de 600 g par litre). En dehors des applications et améliorations technologiques de ces phases composites, notre équipe s'intéresse à la compréhension des mécanismes de fixation du césium par les hexacyanoferrates. Les composites et les phases pures ($\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ et $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$) ont été mis en présence d'une solution radioactive pour établir un isotherme de fixation. Sur la figure 2, l'isotherme d'un composite issu du lot Si99-41 est comparé à ceux obtenus dans les mêmes conditions sur les phases pures, pour lesquelles on observe un palier de fixation correspondant respectivement à 1,2 et 0,5 atome de césium fixé par atome de fer dans le produit. Pour le composite Si99-41, la quantité maximale retenue sur la phase composite est de 0,5 atome de césium par atome de fer.

Cependant aucune saturation n'est observée. Le composite Si99-41 a un comportement voisin du composé $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$. On peut conclure que le dépôt d'hexacyanoferrate de cuivre sur la silice modifiée n'est pas un précipité de formule $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, mais probablement un (ou des) précipités de type $\text{RCuFe}(\text{CN})_6$ ayant une liaison avec le polymère et pouvant comporter des protons. Pour approfondir l'étude des mécanismes de fixation, plusieurs lots, synthétisés en faisant varier le protocole, ont été soumis à des tests de cinétique (figure 3). Des variations existent entre les lots, sans doute dues aux différences dans la composition du composite.

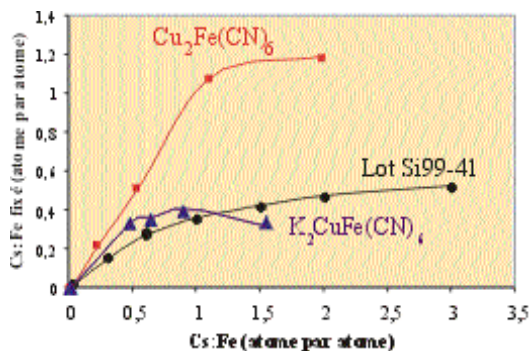


Figure 2 : Pseudo-Isotherme de fixation du césium en batch (1 mois de contact, $[\text{Cs}^*] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$)

Une cinétique rapide suivie d'une cinétique lente sont observées pour tous les lots testés. La cinétique lente peut être attribuée à une évolution de la structure, expliquant qu'une faible quantité de fer soit détectée dans les éluats. Par ailleurs, des études se poursuivent plus en amont sur les mécanismes de fixation du césium. En particulier, nous chercherons à déterminer la structure des composites silice/polymère/hexacyanoferrate de cuivre et leur évolution lors de la fixation du césium.

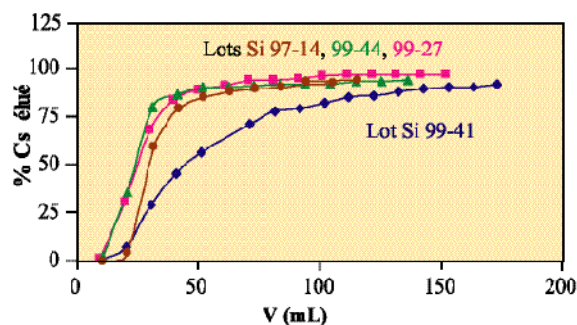


Figure 3 : Cinétique de fixation du césium sur colonne (1.5 ml/min, $[\text{Cs}^*] = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) avec plusieurs lots de composite.

Pour en savoir plus :

S. Ayrault, Thèse " Préparation, structure cristalline et propriétés des hexacyanoferrates de cuivre ", Université d'Orsay, France, 1995

C. Loos-Neskovic, C. Vidal-Madjar, B. Jiminez, A. Pantazaki, V. Federici, A. Tamburini, M. Fedoroff et E. Persidou, " A Copper Hexacyanoferrate/Polymer/silica Composit as selective Sorbent for the decontamination of radioactive caesium " Radiochim. Acta 85, 143-148 (1999)

Contact :

I. Bispo, 01 69 08 51 28
bispo@drecam.cea.fr

Phases magazine

La lettre du DRECAM et du SPhT

Directeur de la Publication : L. Laurent

Comité B de Rédaction :

S. Ayrault (LPS), N. Betz (LSI), H. Desvaux (SCM), Y. Sidis (LLB), O. Golinelli (SPhT), N. Herlin (SPAM), O. Klein (SPEC), H. Rothard (CIRIL)

Réalisation : B. Pigeaud, C. Fermon, C. Verneyre

Impression : Impact Graphic

ISSN N°1276-8650 Dépôt légal 4ème trimestre 1997.