



**HAL**  
open science

# Compréhension des mécanismes synergiques pour l'extraction de l'uranium des mines de phosphates

Olivia Pecheur

► **To cite this version:**

Olivia Pecheur. Compréhension des mécanismes synergiques pour l'extraction de l'uranium des mines de phosphates. Chimie analytique. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2014. Français. NNT : 2014VERS0031 . tel-01225881

**HAL Id: tel-01225881**

**<https://theses.hal.science/tel-01225881>**

Submitted on 7 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES**

Spécialité Chimie Théorique, Physique, Analytique  
**Ecole Doctorale des Sciences et Technologies de Versailles (ED 539)**

Présentée par  
**Olivia PECHEUR**

Pour obtenir le titre de  
**Docteur de l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines**

Sujet de la thèse :

**Compréhension des mécanismes synergiques pour l'extraction de l'uranium  
des mines de phosphates**

Thèse soutenue le 6 novembre 2014 devant le jury composé de :

Dr. Christoph HENNIG	Rapporteur
Dr. Christophe DEJUGNAT	Rapporteur
Pr. Emmanuel CADOT	Examineur
Pr. Thomas ZEMB	Examineur
Dr. Alexandre CHAGNES	Examineur
Dr. Fabienne TESTARD	Directrice de thèse, examinatrice
Dr. Sandrine DOURDAIN	Co-encadrante, invitée
Dr. Dominique GUILLAUMONT	Co-encadrante, invitée



# Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE</b> .....	<b>15</b>
<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>17</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>19</b>
<b>PARTIE 1 : LA SYNERGIE</b> .....	<b>19</b>
1. Diversité des systèmes synergiques.....	19
2. Exemples de synergie avec des molécules tensioactives.....	19
a. Synergie de micellisation.....	19
b. Synergie de solubilisation.....	21
3. La synergie en extraction liquide-liquide.....	21
4. Mécanismes synergiques proposés en extraction liquide-liquide : état de l'art.....	23
<b>PARTIE 2 : PROPRIETES DES LIGANDS HDEHP ET TOPO</b> .....	<b>25</b>
1. Propriétés du ligand HDEHP.....	25
a. Extraction d'eau et d'acide.....	25
b. Agrégation.....	26
c. Extraction d'espèces métalliques par HDEHP.....	27
d. Bilan des propriétés du ligand HDEHP.....	29
2. Propriétés du ligand TOPO.....	30
a. Extraction d'eau.....	30
b. Extraction d'acide.....	31
c. Agrégation.....	31
d. Extraction d'espèces métalliques.....	31
e. Bilan des propriétés du ligand TOPO.....	32
<b>PARTIE 3 : ETAT DE L'ART SUR LE SYSTEME HDEHP/TOPO</b> .....	<b>33</b>
1. Performances du système synergique HDEHP/TOPO.....	33
2. Extraction de l'uranium par HDEHP et TOPO.....	34
a. Etude des paramètres influençant l'extraction de l'uranium.....	34
b. Mécanismes proposés dans la littérature.....	37
3. Extraction du fer par HDEHP et TOPO.....	38
a. Effet du rapport des concentrations d'HDEHP et de TOPO.....	38
b. Effet de la concentration d'acide phosphorique.....	40
c. Stœchiométrie des espèces extraites.....	40
4. Extraction d'autres cations métalliques par HDEHP/TOPO.....	40
<b>PARTIE 4 : DESCRIPTION MULTI-EHELLE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b> .....	<b>43</b>
1. L'approche moléculaire.....	43
2. L'approche supramoléculaire.....	43
a. L'approche d'Osseo-Asare.....	44
b. Etude des phénomènes d'apparition de troisième phase.....	45

c. Approche supramoléculaire pour l'étude du système HDEHP/TOPO .....	46
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>48</b>
<b>CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE.....</b>	<b>51</b>
<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>53</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>55</b>
1. Préparation des solutions.....	55
2. Dosage des phases organiques.....	56
a. Dosage d'eau par la méthode de Karl Fischer.....	56
b. Dosage d'ions métalliques par ICP-OES après dés extraction des phases organiques.....	56
3. Spéciation en phase organique.....	56
a. Spectroscopie infrarouge.....	56
b. Spectrophotométrie UV-visible.....	57
c. Spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) .....	57
d. Résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	60
e. Spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS).....	61
4. Agrégation en phase organique.....	64
a. Osmométrie à pression de vapeur (VPO) .....	64
b. Tensiométrie à goutte .....	67
c. Diffusion de rayonnement aux petits angles .....	68
<b>CHAPITRE 3 : PRE-ORGANISATION DU SYSTEME HDEHP/TOPO.....</b>	<b>75</b>
<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>77</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>79</b>
<b>PARTIE 1 : ETUDE DES COMPLEXES HDEHP/TOPO .....</b>	<b>80</b>
1. Etude des interactions entre les ligands HDEHP et TOPO .....	80
a. Etude des interactions entre HDEHP et TOPO par spectroscopie IR .....	80
b. Etude de la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO par ESI-MS .....	81
c. Description des espèces mixtes HDEHP/TOPO par dynamique moléculaire .....	84
2. Etude de l'extraction d'eau et d'acide phosphorique par RMN <sup>1</sup> H et <sup>31</sup> P.....	87
a. Evolution des déplacements chimiques du pic du proton acide (A).....	89
b. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de l'HDEHP (B) .....	90
c. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de TOPO (C) .....	90
d. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de l'acide phosphorique (D).....	90
<b>PARTIE 2 : ETUDE DE L'AGREGATION DU SYSTEME HDEHP/TOPO .....</b>	<b>92</b>
1. Détermination de la CAC .....	92
a. Mesure de CAC par osmométrie à pression de vapeur.....	92
b. Mesure de CAC par diffusion de neutrons aux petits angles .....	94
2. Détermination des nombres d'agrégation moyens .....	96
a. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO .....	96
b. Détermination des nombres d'agrégation moyens par dynamique moléculaire.....	97
3. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles.....	99
a. Diffusion de neutrons aux petits angles.....	99
b. Diffusion de rayons X aux petits angles.....	100
4. Description des agrégats par ajustement des données SANS/SAXS .....	103
a. Rappel d'équations .....	103

b.	Paramètres utilisés pour l'ajustement .....	104
c.	Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS .....	105
d.	Evolution des intensités aux petits angles avec le ratio de TOPO .....	106
e.	Epaulement sur le signal du solvant en SAXS .....	106
f.	Effet de la polydispersité .....	107
g.	Effet de la CAC .....	108
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>110</b>
<b>CHAPITRE 4 : ORGANISATION DES PHASES ORGANIQUES HDEHP/TOPO APRES EXTRACTION D'ESPECES METALLIQUES .....</b>		
	<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>113</b>
	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>115</b>
	<b>PARTIE 1 : SPECIATION DES COMPLEXES HDEHP/URANYLE EN PRESENCE DE TOPO .....</b>	<b>115</b>
1.	Etude de la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO/uranium par ESI-MS.....	115
2.	Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction TOPO-uranium.....	118
a.	Etude du système HDEHP/uranyle en phase organique .....	118
b.	Etude du système HDEHP/TOPO/uranium en phase organique .....	119
3.	Etude de la sphère de coordination de l'uranium par spectrophotométrie UV-visible.....	120
4.	Etude des distances uranium-ligand par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS).....	122
a.	Analyse qualitative des données .....	122
b.	Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données .....	126
c.	Discussion.....	129
5.	Description des espèces HDEHP/TOPO/uranyle par dynamique moléculaire.....	130
	<b>PARTIE 2 : ETUDE DE L'AGREGATION DU SYSTEME URANYLE/HDEHP/TOPO .....</b>	<b>135</b>
1.	Détermination de la CAC par VPO et SANS .....	135
a.	Détermination de la CAC par VPO.....	135
b.	Détermination de la CAC par SANS .....	136
2.	Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO et dynamique moléculaire.....	138
a.	Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO .....	138
b.	Détermination des nombres d'agrégation moyens par dynamique moléculaire.....	138
3.	Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....	139
a.	Traitement qualitatif des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles .....	139
b.	Traitement qualitatif des données de diffusion de rayons X aux petits angles .....	144
4.	Ajustement des données de diffusion de neutrons aux petits angles .....	146
a.	Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS.....	146
b.	Bilan des ajustements et comparaison système contacté/système non contacté .....	148
	<b>PARTIE 3 : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER PAR HDEHP ET TOPO .....</b>	<b>149</b>
1.	Quantification de l'extraction du fer par HDEHP et TOPO .....	149
2.	Spéciation du fer en phase organique .....	150
a.	Etude par ESI-MS .....	150
b.	Etude par spectroscopie infrarouge .....	152
c.	Comparaison extraction du fer/extraction de l'uranium.....	153
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>155</b>

<b>CHAPITRE 5 : ETUDE DES MOLECULES BIFONCTIONNELLES ET COMPARAISON AVEC LE SYSTEME HDEHP/TOPO .....</b>	<b>157</b>
<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>159</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>161</b>
1. Etude de l'auto-association de la DEHCNPB .....	163
2. Etude des complexes métal-molécules bifonctionnelles .....	165
a. Etude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR.....	165
b. Etude de l'extraction du fer par spectroscopie IR.....	170
c. Etude de la stœchiométrie des complexes DEHCNPB/uranium et DEHCNPB/fer .....	171
d. Etude des complexes uranium/DEHCNPB par spectroscopie d'absorption des rayons X .....	176
e. Conclusion.....	182
3. Etude de l'agrégation des molécules bifonctionnelles .....	183
a. Détermination de la CAC par mesure de tension de surface .....	183
b. Détermination de la CAC par mesure de diffusion de neutrons aux petits angles .....	184
c. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles.....	186
d. Ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....	188
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>191</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>193</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXE A : ANNEXE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>201</b>
<b>ANNEXE B : CALCUL DES TRAJECTOIRES DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....</b>	<b>205</b>
<b>ANNEXE C : DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY – THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE) .....</b>	<b>205</b>
<b>ANNEXE D : DIFFUSION DE RAYONS X ET DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES.....</b>	<b>206</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>209</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>215</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>219</b>

# REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse se sont déroulés au Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives de Marcoule en collaboration avec l'Institut de Chimie Séparative (ISCM). J'ai ainsi eu l'opportunité de travailler au sein de deux laboratoires : le Laboratoire des Interactions Ligand-Actinides (LILA) dirigé par Marie-Christine Charbonnel et le Laboratoire de Tri ionique par des Systèmes Moléculaires auto-assemblés (LTSM) dirigé par Stéphane Pellet-Rostaing. Je tiens tout d'abord à remercier Marie-Christine et Stéphane de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire et d'avoir porté une attention continue à mes travaux.

Merci à Fabienne Testard d'avoir pris la direction de cette thèse et d'avoir parfaitement assumé son rôle malgré la distance Saclay-Marcoule. Nos discussions ont toujours été très fructueuses et ont permis de conserver jusqu'au bout le caractère multi-disciplinaire bénéfique à ces travaux de thèse.

Un énorme merci à Dominique Guillaumont et Sandrine Dourdain qui ont assumé l'encadrement de cette thèse. Vous m'avez apporté tout le soutien dont j'avais besoin et m'avez accordé votre confiance. Grâce à vous j'ai pu réaliser ma thèse dans les meilleures conditions.

Je remercie les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse : Emmanuel Cadot en qualité de Président du jury, Christoph Hennig et Christophe Dejognat en tant que rapporteurs et Alexandre Chagnes et Thomas Zemb en tant qu'examineurs.

J'aimerais également remercier les personnes qui ont pris du temps pour m'aider à réaliser et interpréter des expériences particulières : Claude Berthon pour la RMN, Laurence Berthon pour l'ESI-MS, Philippe Guilbaud pour la dynamique moléculaire et Thomas Dumas pour l'EXAFS. Votre aide m'a été très précieuse, merci !

Merci à l'ensemble des équipes des laboratoires LILA et LTSM qui savent travailler dans le sérieux et la bonne humeur, et en particulier merci aux techniciennes, techniciens et chargés d'exploitation qui se démenent toujours pour que leurs petits thésards manipulent dans les meilleures conditions : Nicole, Laety, Ronan, Nathalie et Véronique.

Un grand merci à tous mes amis, thésards ou non, rencontrés pendant ces trois ans, en grande partie grâce à l'association AISTHER des thésards de Marcoule et Pierrelatte : Matthieu (Maud), Matthieu (Maut), Florian (Captain' Moustache), Sélim, Simon, Mélina, Anne-Lise, Amaury (Amour), Jérémy, Elodie, Maxou, Guilhem...on a vraiment passé de très bons moments ensemble ! Petite dédicace spéciale à Stéphanie, Cyrielle (Néfercici) et Audinette pour les soirées filles !

Je remercie les membres de ma famille et de ma belle-famille qui m'ont fait un immense plaisir en venant me soutenir le jour J ou en pensant bien fort à moi.

Enfin merci à Guillaume, l'année 2014 a été particulièrement riche pour nous deux mais grâce à notre belle complicité nous avons parfaitement relevé les défis !





# Introduction générale



Le parc électronucléaire français, composé à l'heure actuelle de 58 réacteurs répartis sur 19 centrales, produit 75 à 80% de l'électricité française. Le nucléaire occupe une place majoritaire dans la production nationale d'électricité, ce qui fait de l'offre en combustible un enjeu clé de la stratégie française de production d'électricité.

L'ensemble des 58 réacteurs nucléaires français est actuellement de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée, génération II) et est alimenté d'UOX (oxyde d'uranium enrichi à hauteur de 3 à 5% en uranium 235) ou de MOX (mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium). La prochaine génération de réacteurs nucléaires prévue en France sera de type EPR (European Pressurized Reactor). Actuellement en construction à Flamanville, ce réacteur est conçu pour être alimenté en oxyde d'uranium enrichi à hauteur de 5% en uranium 235 et éventuellement en combustible MOX.

La France a donc besoin de façon pérenne de quantités importantes d'uranium qu'elle doit importer de l'étranger. Au niveau international, la demande d'uranium n'a également cessé d'augmenter. Au 31 décembre 2010, 441 réacteurs nucléaires de production d'électricité étaient en service dans le monde avec une capacité de production totale de 375 GWe. Selon l'AIEA, les projections basse et haute de capacité de production mondiale pour l'année 2030 sont respectivement de 546 et 803 GWe, ce qui laisse entrevoir une augmentation de la demande en uranium, quel que soit le scénario futur [1].

Cette conjoncture rend nécessaire la recherche de nouvelles sources d'uranium pour répondre à la demande internationale. Les ressources uranifères sont classées en deux catégories : les ressources conventionnelles pour lesquelles l'uranium est le produit principal de production, et les ressources non conventionnelles où l'uranium n'est qu'un sous-produit récupérable.

Parmi ces ressources non conventionnelles, les mines de phosphates attirent particulièrement l'attention pour leur potentiel de production d'uranium. Elles sont classiquement exploitées pour la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés pour l'agriculture. L'acide phosphorique produit est issu de roches sédimentaires contenant de petites quantités d'uranium. Lors de l'attaque acide de ces roches, la majeure partie de l'uranium contenu dans la roche se retrouve dans le jus de dissolution, qui contient alors de 50 à 300 mg/L d'uranium [2]. Les phosphates sont donc considérés comme une ressource uranifère prometteuse, alors que le marché de l'uranium connaît un essor durable [3]. De plus, l'uranium non extrait des phosphates se retrouve piégé dans les engrais phosphatés et devient alors un polluant des sols agricoles, tout en étant susceptible de migrer dans les nappes phréatiques [4].

Les principaux producteurs de phosphates sont les Etats-Unis, la Chine, le Maroc, la Russie, la Tunisie et la Jordanie [5]. Les mines de phosphate marocaines sont connues comme étant les plus riches en uranium. En effet, au Maroc, les ressources d'uranium en sous-produits des seuls gisements de phosphates avoisineraient les 6 millions de tonnes, soit deux fois plus que les ressources mondiales connues des gisements d'uranium [6].

Afin de récupérer l'uranium des mines de phosphates de Floride, des chercheurs de l'Oak Ridge National Laboratory se sont intéressés dès les années 50 à la mise au point d'un procédé d'extraction [7]. Ils sont rapidement arrivés à la conclusion que l'extraction liquide-liquide offrait les résultats les plus prometteurs (par rapport à des méthodes de précipitation ou d'échange d'ions). Les molécules extractantes ciblées à l'époque furent les alkyl pyrophosphates avec des chaînes alkyles contenant jusqu'à 17 carbones.

Ce programme a dans un premier temps été mis de côté car de grandes quantités d'uranium exploitables à meilleur coût ont été découvertes ensuite dans l'ouest des Etats-Unis. Cependant au cours des années suivantes, l'industrie des phosphates s'est très rapidement développée, ce qui a relancé l'intérêt de la récupération de l'uranium via cette source.

Un nouveau programme de recherche a donc été lancé en 1967 par l'Oak Ridge National Laboratory. Les études se sont basées sur le procédé existant afin de l'améliorer. Un très grand nombre d'extractants potentiels a été testé. Les résultats les plus prometteurs ont été obtenus à partir d'un mélange synergique d'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP) et d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) en solution dans un solvant aliphatique [8]. Cette combinaison d'extractants est qualifiée de mélange synergique car le mélange des deux extractants conduit à une meilleure extraction que les deux extractants pris séparément. Dans le cas

du couple HDEHP/TOPO, la synergie d'extraction est maximale pour un ratio molaire de 80% d'HDEHP et 20% de TOPO, appelé ratio synergique.

Le procédé HDEHP/TOPO a été utilisé à l'échelle industrielle à partir des années 80, parallèlement à deux autres procédés, également basés sur l'extraction liquide-liquide [9]:

- Le procédé OPAP (Octyl Phenyl Acid Phosphate)
- Le procédé OPPA (Octyl PyroPhosphoric Acid)

Parmi ces trois procédés, le couple d'extractants HDEHP/TOPO a été le plus largement utilisé car il présente les meilleures performances à l'utilisation, notamment grâce à sa stabilité chimique. Ce procédé présente néanmoins deux inconvénients majeurs [10]:

- La sélectivité d'extraction de l'uranyle vis-à-vis du fer (impureté présente en quantité importante dans les jus de dissolution) n'est pas assez importante. Cette caractéristique du procédé conduit à la formation de précipités de fer insolubles lors de l'étape de dés extraction de l'uranium, contrainte majeure du procédé industriel.
- Le coefficient d'extraction de l'uranium est trop faible pour envisager la mise en œuvre d'un schéma d'extraction/purification en un seul cycle.

Il y a donc un réel enjeu aujourd'hui à améliorer le procédé HDEHP/TOPO dont les mécanismes d'extraction synergique sont encore mal compris. Dans un cadre plus général, afin de revisiter les procédés synergiques existants et développer de nouveaux systèmes extractants plus performants, il s'avère nécessaire de mieux comprendre ces mécanismes, c'est l'objectif de cette thèse.

Dans ce but, une approche multi-échelle a été mise en œuvre, consistant à sonder plusieurs niveaux d'organisation dans la phase organique, des interactions métal-ligand jusqu'à l'organisation d'agrégats d'extractants, dans le but d'identifier les éléments clés à l'origine de la synergie. L'utilisation de l'approche multi-échelle a fait ses preuves dans le domaine de l'extraction liquide-liquide. Utilisée depuis les années 90, elle a permis de mettre en relation l'environnement des ions extraits et les propriétés d'auto-association des extractants. Ainsi, les micelles inverses présentes dans les systèmes d'extractants solubilisent les sels extraits de la phase aqueuse et l'équilibre entre les interactions attractives entre cœurs polaires et les répulsions d'ordre stérique entre agrégats contrôlent la stabilité de la phase organique après contact avec la phase aqueuse [11][12][13][14]. La difficulté d'une telle approche est certainement la confrontation d'ordres de grandeur très différents des constantes physiques utilisées pour la description à l'échelle moléculaire ou supramoléculaire.

Dans le cas présent, cette démarche va permettre de répondre à plusieurs interrogations concernant les mécanismes synergiques :

- Pour les phases organiques non contactées aux espèces métalliques, des agrégats mixtes HDEHP/TOPO se forment-ils spontanément ou sont-ils nucléés par la présence d'eau ou d'acide ? Ces agrégats présentent-ils une organisation supramoléculaire particulière au ratio synergique ?
- Pour les phases organiques après extraction d'espèces métalliques, quel est le rôle du ligand TOPO dans les complexes mixtes ? Existe-t-il une interaction entre le TOPO et l'uranium ? Existe-t-il une particularité dans l'agrégation du système au ratio synergique ? Les mécanismes d'extraction du fer et de l'uranium sont-ils similaires ?

Dans la perspective d'une mise au point de nouveaux extractants, une étude similaire a été conduite sur des composés bifonctionnels issus d'une nouvelle famille de molécules ayant été mise au point pour combiner au sein d'une même molécule les propriétés extractantes de l'HDEHP et solvatante du TOPO. Cette famille de molécules, qui présente de bonnes performances en termes d'extraction de l'uranium et de sélectivité uranium/fer, soulève de nouvelles interrogations :

- Les modes d'extraction de l'uranium sont-ils identiques à ceux identifiés dans le cadre du système HDEHP/TOPO ?
- Les propriétés d'agrégation des nouvelles molécules ont-elles un rôle particulier dans l'amélioration des propriétés d'extraction ?

L'étude de ces différentes problématiques est décrite dans ce manuscrit autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre est un état de l'art de la littérature concernant la synergie, le système HDEHP/TOPO et la description multi-échelle adaptée à l'extraction liquide-liquide.
- Le chapitre 2 donne la méthodologie nécessaire à la compréhension des études menées dans le cadre de cette thèse.
- Le chapitre 3 est une étude du système HDEHP/TOPO avant contact avec des espèces métalliques et concerne notamment l'organisation des extractants dans la phase organique sans contact préalable avec une phase aqueuse.
- Le chapitre 4 est une étude du système HDEHP/TOPO après extraction d'espèces métalliques. Ce chapitre permet notamment d'identifier le rôle du TOPO dans l'extraction ainsi que l'organisation des agrégats d'extractants dans la phase organique contenant des espèces métalliques.
- Le chapitre 5 est consacré à l'étude de nouveaux composés bifonctionnels qui dérivent du système HDEHP/TOPO.



# **Chapitre 1 : Bibliographie générale**





## Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>19</b>
<b>PARTIE 1 : LA SYNERGIE</b> .....	<b>19</b>
1. Diversité des systèmes synergiques.....	19
2. Exemples de synergie avec des molécules tensioactives.....	19
a. Synergie de micellisation.....	19
b. Synergie de solubilisation.....	21
3. La synergie en extraction liquide-liquide.....	21
4. Mécanismes synergiques proposés en extraction liquide-liquide : état de l'art.....	23
<b>PARTIE 2 : PROPRIETES DES LIGANDS HDEHP ET TOPO</b> .....	<b>25</b>
1. Propriétés du ligand HDEHP.....	25
a. Extraction d'eau et d'acide.....	25
b. Agrégation.....	26
c. Extraction d'espèces métalliques par HDEHP.....	27
d. Bilan des propriétés du ligand HDEHP.....	29
2. Propriétés du ligand TOPO.....	30
a. Extraction d'eau.....	30
b. Extraction d'acide.....	31
c. Agrégation.....	31
d. Extraction d'espèces métalliques.....	31
e. Bilan des propriétés du ligand TOPO.....	32
<b>PARTIE 3 : ETAT DE L'ART SUR LE SYSTEME HDEHP/TOPO</b> .....	<b>33</b>
1. Performances du système synergique HDEHP/TOPO.....	33
2. Extraction de l'uranium par HDEHP et TOPO.....	34
a. Etude des paramètres influençant l'extraction de l'uranium.....	34
i. Etude du rapport optimal des concentrations de HDEHP et de TOPO :.....	34
ii. Etude de l'influence de la concentration totale des extractants :.....	34
iii. Etude de l'influence de la température :.....	35
iv. Etude de l'influence de la concentration d'acide phosphorique :.....	35
b. Mécanismes proposés dans la littérature.....	37
3. Extraction du fer par HDEHP et TOPO.....	38
a. Effet du rapport des concentrations d'HDEHP et de TOPO.....	38
b. Effet de la concentration d'acide phosphorique.....	40
c. Stœchiométrie des espèces extraites.....	40
4. Extraction d'autres cations métalliques par HDEHP/TOPO.....	40
<b>PARTIE 4 : DESCRIPTION MULTI-EHELLE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b> .....	<b>43</b>
1. L'approche moléculaire.....	43
2. L'approche supramoléculaire.....	43
a. L'approche d'Osseo-Asare.....	44
b. Etude des phénomènes d'apparition de troisième phase.....	45
c. Approche supramoléculaire pour l'étude du système HDEHP/TOPO.....	46
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>48</b>



## Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la synergie au sens large, puis plus particulièrement en lien avec l'extraction liquide-liquide. Cette partie sera suivie d'une étude bibliographique sur les propriétés des ligands HDEHP et TOPO ainsi que sur le procédé d'extraction liquide-liquide HDEHP/TOPO. En dernier lieu sera abordé le concept d'approche multi-échelle qui permet d'explorer plus largement les mécanismes d'extraction liquide-liquide, notamment dans le cas de la synergie.

## Partie 1 : La synergie

### 1. Diversité des systèmes synergiques

On parle de synergie lorsque l'interaction de deux composants d'un système produit un meilleur effet que la somme des effets individuels. Le terme « synergie » est employé dans un grand nombre de domaines tels que la médecine, la sociologie, l'économie, l'architecture, etc. Les exemples suivants illustrent la diversité des domaines où s'applique le concept de synergie.

La synergie peut exister à l'état naturel : des chercheurs ont récemment publié dans *Science* une étude concernant des termites tropicales [15], appelées *Neocapritermes taracua*, qui sont capables de mélanger des sécrétions toxiques de leurs glandes salivaires avec un composé cuivré de leur dos pour constituer un poison défensif très violent.

D'autres systèmes synergiques peuvent être élaborés artificiellement pour augmenter une propriété choisie ou améliorer une performance. Ainsi, par exemple dans le domaine de la catalyse, des chercheurs ont montré qu'un mélange optimisé d'oxydes de fer et de tungstène améliore sensiblement la catalyse de la destruction de polluants organiques par rapport aux deux oxydes pris séparément [16].

Dans le domaine de la chimie des tensioactifs, des études montrent qu'un mélange de tensioactifs permet d'accroître de façon synergique la plage de température utilisable pour réduire les interactions fluide/paroi dans le domaine du transport de fluides [17][18][19].

De nombreux autres exemples de synergie utilisent des mélanges de tensioactifs. Ces derniers étant susceptibles d'être utilisés comme systèmes analogues au système d'intérêt de cette étude, les paragraphes suivants présentent des exemples de synergie de micellisation et de solubilisation, puis d'autres exemples concernant plus particulièrement le domaine de l'extraction liquide-liquide.

### 2. Exemples de synergie avec des molécules tensioactives

Comme les molécules tensioactives, les molécules extractantes possèdent une partie polaire lipophobe et une partie apolaire lipophile. Ce caractère amphiphile est à la base de l'analogie qui peut être faite entre ces deux familles de molécules. Dans le cadre de la synergie, il est donc nécessaire de s'interroger sur les éventuelles propriétés des molécules tensioactives qui peuvent conduire à un mélange synergique.

#### a. Synergie de micellisation

Par définition, les molécules tensioactives ont la capacité de faire baisser la tension de surface d'une interface eau/huile en s'accumulant à cette interface. Lorsque celle-ci est saturée, les molécules tensioactives ajoutées s'organisent en micelles dans la solution. Cette limite de saturation, appelée concentration micellaire critique (CMC), permet de déterminer la concentration en monomères qui coexistent avec les micelles. Il est possible de diminuer ou d'augmenter la CMC en réalisant des mélanges de molécules tensioactives.

Le mélange de certains tensioactifs conduit à une synergie de CMC, c'est-à-dire une diminution de la CMC par rapport à une simple loi d'additivité des CMC des tensioactifs utilisés pour le mélange [20][21].

Ces écarts à l'idéalité peuvent être exprimés par les équations suivantes. Pour deux tensioactifs 1 et 2, ayant respectivement pour concentration micellaire critique  $CMC_1$  et  $CMC_2$ , la CMC résultante du mélange des deux tensioactifs peut s'exprimer dans le cas idéal selon l'équation (1) :

$$CMC = x_1 CMC_1 + (1-x_1) CMC_2 \quad (1)$$

Avec :

- CMC : la concentration micellaire critique du mélange des deux tensioactifs
- $x_1$  : la fraction molaire du tensioactif 1
- $CMC_1$  et  $CMC_2$  : les concentrations micellaires critiques des tensioactifs 1 et 2 pris séparément

Dans le cas non idéal, il est usuel de corriger l'équation (1) de la façon suivante :

$$CMC = x_1 \gamma_1 CMC_1 + (1-x_1) \gamma_2 CMC_2 \quad (2)$$

Avec  $\gamma_1, \gamma_2$  : coefficients d'activité respectifs des tensioactifs 1 et 2

En accord avec la théorie des solutions régulières, les coefficients d'activité s'expriment alors en fonction d'un paramètre de synergie (appelé  $\beta$ ) qui rend compte des interactions entre les têtes des tensioactifs.

$$\gamma_1 = \exp[(1-x_1)^2 \beta] \quad \text{et} \quad \gamma_2 = \exp[x_1^2 \beta] \quad (3)$$

Lorsque :

- $\beta = 0$ , les coefficients d'activité sont égaux à 1, le comportement est idéal.
- $\beta < 0$ , les coefficients d'activité sont inférieurs à 1 et la CMC du mélange est diminuée, il y a synergie.
- $\beta > 0$ , les coefficients d'activité sont supérieurs à 1 et la CMC du mélange augmente, il y a antagonisme.

Expérimentalement, ces écarts à l'idéalité ont été observés et quantifiés. Bergström et al. ont étudié ces phénomènes de synergie dans le cas de deux tensioactifs, l'un anionique (sodium dodécyle sulfate – SDS) et l'autre non ionique (décyl  $\beta$ -glucoside – C<sub>10</sub>G). Ils ont constaté que l'ajout de 10<sup>-2</sup> mol/L de chlorure de sodium permet de minimiser la valeur de  $\beta$  (= -2,5) et ainsi de maximiser la synergie entre les deux tensioactifs [21]. Lorsque  $\beta = -2,5$ , la CMC du mélange se trouve abaissée, ce qui améliore les propriétés d'auto-assemblage des deux constituants (voir Figure 1).

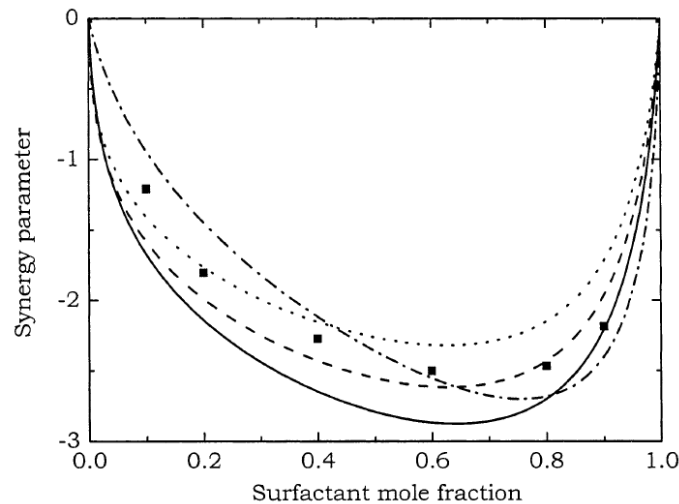


Figure 1 : Représentation du paramètre  $\beta$  (synergy parameter) en fonction de la fraction molaire en sodium dodécyle sulfate. Données expérimentales : ■ Autres courbes : simulations numériques à partir du calcul des coefficients d'activité (traits pleins) et de la géométrie des micelles (lignes de traits et de points). La ligne trait-point représente le meilleur ajustement de  $\beta$  à partir de la théorie des solutions régulières [21]

L'interaction entre les composants semble donc être à l'origine d'une modification des propriétés d'auto-association. L'influence des conditions expérimentales sur le paramètre de synergie (appelé  $\beta$ ) a été plus particulièrement étudiée sur différents systèmes de tensioactifs par Bergström et al. [20][21][22][23].

### b. Synergie de solubilisation

L'effet de synergie potentiellement observé sur la CMC d'un mélange de tensioactifs peut également se retrouver sur les propriétés particulières des solutions de tensioactifs. Par exemple une synergie des propriétés de solubilisation d'un système de tensioactifs peut être observée [24][25]. Dans ces exemples, en permettant la formation de microémulsions eau dans huile, les tensioactifs améliorent la solubilisation des solutés hydrophiles dans une phase huile. Pour quantifier les ordres de grandeur des améliorations et classer les systèmes en fonction de l'équilibre hydrophile-lipophile des tensioactifs (i.e. la part de tensioactif soluble en phase organique et celle soluble en phase aqueuse), l'échelle HLB (hydrophilic lipophilic balance) a été introduite pour caractériser la capacité d'un tensioactif à s'auto-assembler. Elle se définit de la façon suivante [26]:

$$HLB = 20 * \left( \frac{\text{Masse moléculaire partie hydrophile}}{\text{Masse moléculaire molécule}} \right) \quad (4)$$

Le HLB est compris entre 0 (molécule totalement hydrophobe) et 20 (molécule totalement hydrophile). Le cas le plus favorable étant lorsque les tensioactifs se trouvent à l'interface eau/huile.

Huibers et al. ont travaillé sur des tensioactifs du type nonylphenyl ethoxylates ( $p\text{-t-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ , notés  $\text{C}_9\Phi\text{E}_n$ ) [25]. L'ajout d'un co-tensioactif de la même famille, qui se partage entre l'interface et le volume, permet de minimiser l'énergie libre du système. En faisant varier les proportions entre deux tensioactifs, i.e. en faisant varier l'équilibre hydrophile/lipophile du mélange, il est possible de déterminer l'optimum de solubilisation d'eau par formation de micelles en phase organique (voir Figure 2).

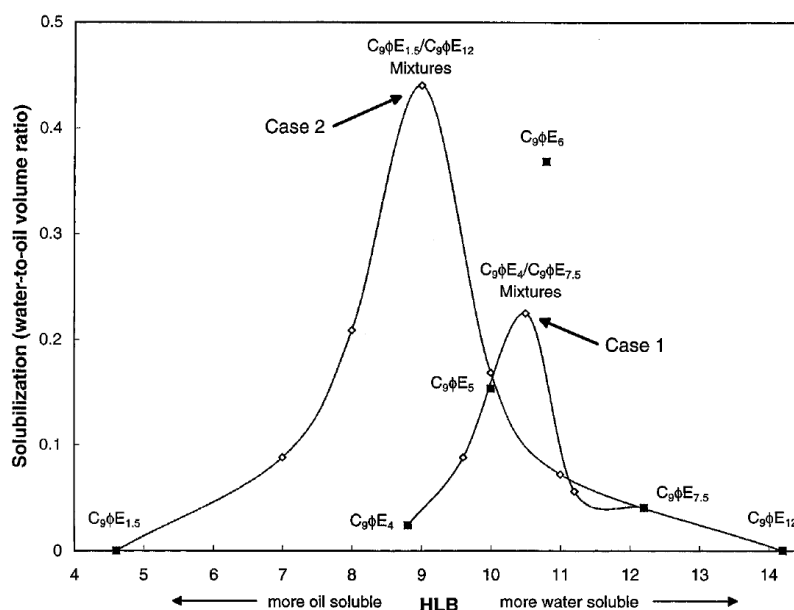


Figure 2 : Capacité de solubilisation d'eau de mélanges de tensioactifs de type  $\text{C}_9\Phi\text{E}_n$  en solvant cyclohexane. HLB = équilibre hydrophile/lipophile, water-to-oil volume ratio = proportion volumique d'eau solubilisée en phase organique [25]

La Figure 2 montre que les tensioactifs seuls n'extraient pas ( $\text{C}_9\Phi\text{E}_{1,5}$ ) ou peu d'eau ( $\text{C}_9\Phi\text{E}_4$ ) alors que les mélanges les plus performants solubilisent jusqu'à 0,45 en rapport volumique eau/huile. Cette propriété de solubilisation synergique est notamment utilisée dans le domaine pharmaceutique [27][28][29][30].

### 3. La synergie en extraction liquide-liquide

Le mot « synergie » a été utilisé pour la première fois dans le domaine de l'extraction liquide-liquide par les chercheurs de l'Oak Ridge National Laboratory lorsqu'ils se sont aperçus qu'il était possible d'améliorer l'extraction de certains métaux en utilisant des combinaisons d'extractants.

Il est possible de définir simplement la synergie à partir des coefficients de distribution. On considère un système de deux ligands A et B capables d'extraire un ion métallique M :

- $D_M$  est le coefficient de distribution du métal M :  $D_M = \frac{C_M^{org}}{C_M^{aq}}$ 
  - o  $C_M^{org}$  est la concentration du métal M sous toutes ses formes en phase organique.
  - o  $C_M^{aq}$  est la concentration du métal M sous toutes ses formes en phase aqueuse.
- $D_{M(A)}$  est le coefficient de distribution de l'ion métallique M par le ligand A
- $D_{M(B)}$  est le coefficient de distribution de l'ion métallique M par le ligand B
- $D_{M(A+B)}$  est le coefficient de distribution de l'ion métallique M par le mélange des ligands A et B

En s'assurant que les coefficients de distribution ont été mesurés dans les mêmes conditions et pour les mêmes concentrations de ligands, on peut établir la relation suivante :

$$D_{M(A+B)} = D_{M(A)} + D_{M(B)} + \Delta D \quad (5)$$

Lorsque  $\Delta D$  est positif, l'extraction de l'ion métallique est améliorée par le mélange des deux extractants, on parle alors de synergie. La synergie peut s'observer de façon simple en appliquant une méthode appelée « variation continue de Job » qui consiste à tracer le coefficient de distribution du métal en fonction de la fraction molaire de l'un des extractants tout en gardant la concentration totale en extractants constante [31]. La Figure 3 illustre la synergie dans le cas de l'extraction du cuivre par le mélange thénoltrifluoroacétone (TTA)/ tributylphosphate (TBP), montrant que l'optimum d'extraction a lieu pour une fraction molaire de TTA de 60%, soit environ 2 molécules de TTA pour une molécule de TBP, mettant en évidence que le complexe majoritaire formé en phase organique est de type  $Cu(TTA)_2.TBP$ .

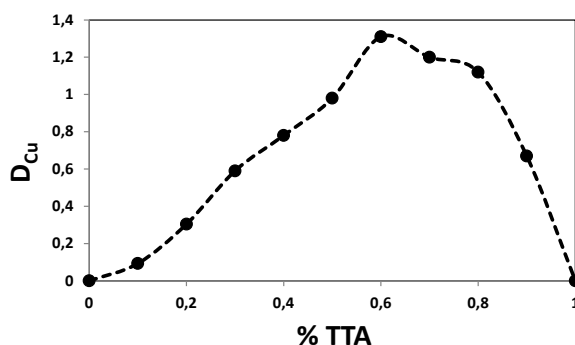


Figure 3 : Variation continue de Job : tracé du coefficient de distribution du cuivre en fonction du ratio molaire de TTA, pour une concentration totale en extractants fixée [31].

Conditions : phase organique :  $[TTA+TBP] = 0,05 \text{ mol/L}$ , benzène, phase aqueuse:  $[Cu] = 5.10^{-5} \text{ mol/L}$ ,  $[H^+] = 0,01 \text{ mol/L}$

Lorsque  $\Delta D$  est négatif, on parle d'antagonisme [32]. Une situation d'antagonisme peut résulter de l'existence d'une réaction entre les deux extractants, ce qui a pour effet de les consommer et de les rendre moins disponibles pour l'espèce à extraire [33].

Le calcul du coefficient de synergie, appelé SC (Synergic Coefficient) permet de comparer les systèmes synergiques entre eux [34]. Il se calcule de la façon suivante :

$$SC = \log \frac{D_{(A+B)}}{D_A + D_B} \quad (6)$$

Un coefficient de synergie supérieur à 0 indique que le système est synergique, tandis qu'un coefficient négatif indique l'antagonisme. Ce coefficient est d'autant plus grand que l'effet de synergie est important, c'est pourquoi il est utilisé pour comparer les systèmes synergiques entre eux.

Le Tableau 1 permet de comparer quelques systèmes de ligands synergiques qui extraient l'uranium (VI) de différents milieux.

Tableau 1 : Comparaison de quelques systèmes synergiques qui extraient l'uranium (VI)

Source	Milieu/conditions	Ligand 1	Ligand 2	$D_{U(1+2)}$	SC
[35]	$[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$ $T = 22-23^\circ\text{C}$ $O/A = 1/1$ $[U_{aq}] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$[HDEHP] = 0,25 \text{ M}$ $D_{U(1)} = 0,18$	$[TOPO] = 0,25 \text{ M}$ $D_{U(2)} = 0,08$	$[HDEHP+TOPO] = 0,25 \text{ M}$ (HDEHP/TOPO : 4/1) $D_{U(1+2)} = 3,8, \Delta D = 3,5$	1,17
[36]	$[HNO_3] = 0,01 \text{ M}$ $T = 21-23^\circ\text{C}$ $O/A = 1/1$ $[U_{aq}] = 1,025 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[TTA] = 0,02 \text{ M}$ $D_{U(1)} = 0,063$	$[TBP] = 0,02 \text{ M}$ $D_{U(2)} = 0,00057$	$[TTA+TBP] = 0,02 \text{ M}$ (TTA/TBP : 55/45) $D_{U(1+2)} = 65,9, \Delta D = 65,8$	3,02
[36]	$[HNO_3] = 0,01 \text{ M}$ $T = 21-23^\circ\text{C}$ $O/A = 1/1$ $[U_{aq}] = 1,025 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[TTA] = 0,02 \text{ M}$ $D_{U(1)} = 0,063$	$[TBPO] = 0,02 \text{ M}$ $D_{U(2)} = 38,55$	$[TTA+TBPO] = 0,02 \text{ M}$ (TTA/TBPO : 1/1) $D_{U(1+2)} = 995, \Delta D = 956$	1,41
[37]	$[H_3PO_4] = 9,2 \text{ M}$ $T = 25^\circ\text{C}$ $O/A = 1/1$ $[U_{aq}] = 2,61 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[PC88A] = 0,8 \text{ M}$ $D_{U(1)} = 1,36$	$[DBBP] = 0,5 \text{ M}$ $D_{U(2)} = 0,12$	$[PC88A+DBBP] = 1,3 \text{ M}$ (PC88A/DBBP : 8/5) $D_{U(1+2)} = 2,4, \Delta D = 0,9$	0,21
[38]	$[H_3PO_4] = 9,2 \text{ M}$ $T = 25^\circ\text{C}$ $O/A = 1/1$ $[U_{aq}] = 2,61 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$[HDEHP] = 1 \text{ M}$ $D_{U(1)} = 0,41$	$[DBBP] = 0,5 \text{ M}$ $D_{U(2)} = 0,12$	$[HDEHP+DBBP] = 1,3 \text{ M}$ (HDEHP/DBBP : 2/1) $D_{U(1+2)} = 2,2, \Delta D = 1,7$	0,62
[39]	$[H_3PO_4] = 1 \text{ M}$ $T = 25^\circ\text{C}$ $O/A = 1/1$ $[U_{aq}] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$[PC88A] = 0,9 \text{ M}$ $D_{U(1)} = 1,09$	$[CMPO] = 0,1 \text{ M}$ $D_{U(2)} = 0,042$	$[PC88A+CMPO] = 1 \text{ M}$ (PC88A/CMPO : 9/1) $D_{U(1+2)} = 2,2, \Delta D = 1,1$	0,29

Annotations : **O/A** : Rapport volumique des phases organique et aqueuse mises en contact,  $D_{U(1)}$ ,  $D_{U(2)}$ ,  $D_{U(1+2)}$  : Coefficients d'extraction de l'uranium du au ligand 1, 2 ou au mélange des deux ligands, **TTA** : 1,1,1-trifluoro-3-2'-thenoylacetone, **TBP** : Tri-butyl phosphate, **TBPO** : Tri-n-butyl phosphine oxide, **PC88A** : (2-ethyl hexyl) phosphonic acid, mono (2-ethyl hexyl) ester, **DBBP** : Di-butyl butyl phosphonate, **CMPO** : oxide d'octyl (phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine.

Ce tableau montre des disparités assez importantes entre les coefficients de synergie. Il apparait que la synergie d'extraction de l'uranium (VI) en milieu nitrique (lignes 2 et 3 du tableau) est plus importante qu'en milieu phosphorique (lignes 1, 4, 5 et 6): les concentrations de ligand utilisées en milieu nitrique sont plus faibles et aboutissent à des coefficients de synergie plus importants. Il est à noter également que, parmi les systèmes extractants en milieu phosphorique, le système HDEHP/TOPO présente les meilleures performances puisque son coefficient synergique est le plus élevé tout en mettant en jeu les quantités d'extractants les plus faibles.

#### 4. Mécanismes synergiques proposés en extraction liquide-liquide : état de l'art

De nombreux mécanismes synergiques chimiques sont référencés dans la littérature et certaines études se sont intéressées à l'explication des mécanismes synergiques. Les combinaisons d'extractants synergiques sont classées en quatre grandes familles [32][40][41]:

- Agent chélatant-ligand neutre.
- Acide organophosphoré-ligand neutre.
- Deux ligands neutres.
- Deux ligands acides.

Nous nous intéresserons ici aux systèmes ligand acide/ligand neutre.

Irving et al. [36] citent plusieurs conditions nécessaires pour observer une synergie dans le cas de l'extraction d'un ion métallique par un ligand acide et un ligand donneur d'électrons :

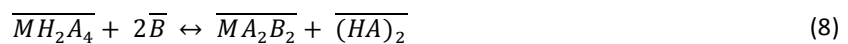


- Le ligand acide doit neutraliser la charge du cation métallique.
- Le ligand neutre doit être capable de déplacer une molécule d'eau résiduelle au sein du complexe précédemment formé et ainsi améliorer sa solubilité en phase organique.
- Le ligand neutre doit être plus lipophile et se coordiner moins fortement que le ligand acide.
- Le nombre maximal de coordination du métal et la géométrie des ligands doivent être favorables à la formation du complexe mixte métal/ligand acide/ligand neutre.

Plusieurs auteurs s'accordent sur un mécanisme d'addition d'un ou plusieurs ligands neutres qui peuvent s'insérer en sphère interne du cation ou en sphère externe en formant des liaisons hydrogène avec le complexe [2][36][42][43][44]. Par exemple, dans le cas d'un extractant acide formant des dimères et si l'espèce extraite en présence du ligand acide HA est de la forme  $\overline{MH_2A_4}$  après ajout d'un ligand neutre B, l'équilibre est le suivant :



Kennedy et al. suggèrent que des ligands neutres peuvent se substituer à l'acide dans le complexe formé avec le métal [45]. Dans le cas d'un extractant acide formant des dimères, il est possible de supposer l'équilibre suivant [42]:



Quelques études suggèrent également que la synergie pourrait être liée à des phénomènes interfaciaux [46][47][48][49]. Les ligands amphiphiles utilisés sont par nature des molécules tensioactives et ont tendance à s'accumuler à l'interface eau/huile. Ainsi certains tensioactifs capables d'améliorer l'extraction de certains ions forment des microémulsions à l'interface eau/huile, agrandissant ainsi la surface d'échange. De plus, le fait que les tensioactifs abaissent la pression interfaciale facilite également le transfert d'espèces.

## Partie 2 : Propriétés des ligands HDEHP et TOPO

### 1. Propriétés du ligand HDEHP

L'HDEHP (acide di(2-ethylhexyl) phosphorique) fait partie de la famille des acides organophosphorés. Cette molécule possède une partie lipophile due à ses chaînes grasses ethylhexyles et une partie hydrophile grâce au groupement phosphate. C'est un ligand de type échangeur cationique et un acide capable d'extraire des espèces métalliques par échange du proton acide du groupement P-OH.

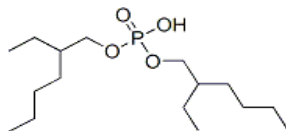


Figure 4 : HDEHP : acide di(2-ethylhexyl) phosphorique

#### a. Extraction d'eau et d'acide

HDEHP n'est pas connu pour extraire de l'acide et il existe très peu d'études considérant l'extraction d'eau par le ligand HDEHP. Cependant Darvishi et al. [50] ont étudié l'extraction d'eau par HDEHP en solvant kérosène et ont mis en évidence que les concentrations d'eau extraite par HDEHP ne deviennent plus négligeables lorsque la concentration d'HDEHP augmente (jusqu'à trois molécules d'HDEHP peuvent extraire une molécule d'eau en phase organique, voir Figure 5).

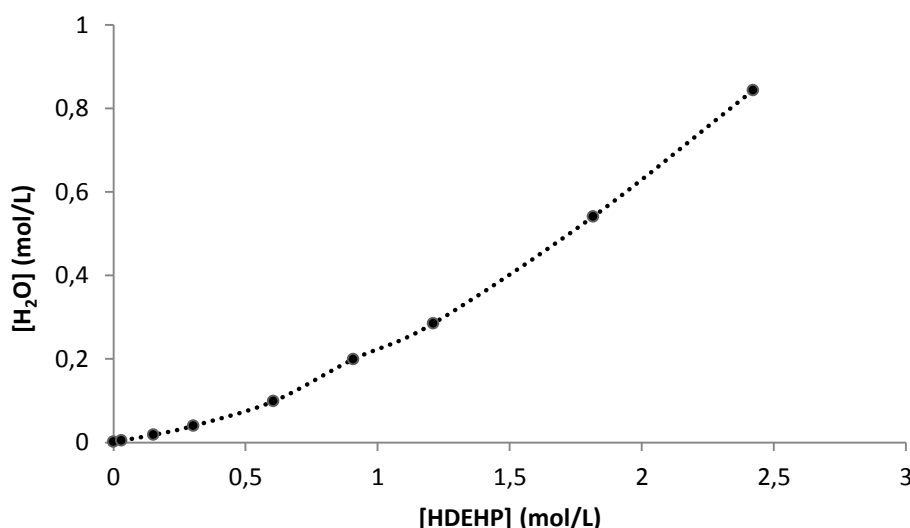


Figure 5 : Concentration d'eau extraite en phase organique en fonction de la concentration d'HDEHP, solvant kérosène et température ambiante, pH de la phase aqueuse = 1,5 (courbe tracée à partir des données de la référence [50]).

Les résultats de cette étude ont également montré que la variation du pH n'a pas d'influence significative sur les concentrations d'eau extraites. L'extraction d'eau n'implique donc pas d'échange de proton, mais la formation de liaisons hydrogène.

Par la méthode des pentes, les auteurs ont déterminé que l'HDEHP, majoritairement sous forme de dimère, extrait une molécule d'eau par dimère. Cette extraction d'eau peut être représentée par l'équilibre suivant.



Les phases HDEHP/kérosène, préalablement équilibrées avec une phase aqueuse, ont ensuite été contactées avec des solutions aqueuses contenant une espèce métallique sous forme cationique (Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ou Ni<sup>2+</sup>, métaux extraits par HDEHP). Les auteurs ont montré qu'après extraction des espèces métalliques, de 1,0 à 1,8

molécules d'eau étaient rejetées par cation extrait. L'extraction d'eau entre donc en compétition avec l'extraction d'espèces métalliques.

Certaines études se sont également intéressées à l'acidité de l'HDEHP dans l'eau pure et en solution saline [51][52][53]. Les valeurs de pKa sont comprises entre 1,27 et 2,75 suivant le milieu considéré et montrent que l'HDEHP est un acide faible, non totalement dissocié dans l'eau. L'HDEHP est cependant très peu soluble dans l'eau, puisque sa solubilité dans l'eau pure a été estimée entre  $3,53 \cdot 10^{-4}$  mol/L et  $1,17 \cdot 10^{-3}$  mol/L [52][54].

### b. Agrégation

Les acides organophosphorés tel qu'HDEHP comportent dans leur structure des chaînes hydrophobes, un site donneur d'électrons (le groupement P=O) et un site donneur d'hydrogène (le groupement P-OH). Ces fonctionnalités confèrent à cette famille de molécules des propriétés d'auto-agrégation. Le dimère formé par liaison hydrogène est l'agrégat considéré comme majoritaire dans la plupart des études.

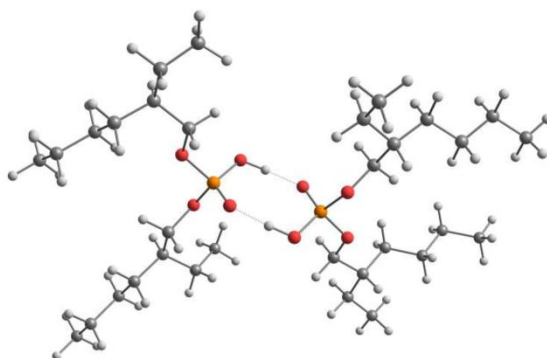


Figure 6 : Modèle moléculaire d'un dimère d'HDEHP

Cette auto-association est négligeable en phase aqueuse car HDEHP forme alors de préférence des liaisons hydrogène avec l'eau. Certains auteurs tels que Buch [55], Gannaz [56] et Muller [57] prennent également en compte la trimérisation de l'HDEHP voire la tétramérisation dans le cas de HDHP (acide di-n-hexylphosphorique) [56].

La réaction d'auto-association peut être représentée par l'équilibre suivant :



Ainsi, la constante de dimérisation s'écrit  $K_2$ , celle de trimérisation  $K_3$ , etc. Les valeurs des constantes sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Constantes d'agrégation d'HDEHP

Solvant	Phase aqueuse	T (°C)	Méthode	log K2	log K3	log K4	Référence
pentane	-	24	VPO	2,06	3,52	-	[55]
	-	24	VPO	2,17 <sup>(1)</sup>	2,18 <sup>(1)</sup>	5,34 <sup>(1)</sup>	[56]
	H <sub>2</sub> O	24	VPO	2,73	4,43	-	[57]
hexane	H <sub>2</sub> O	25	titrage	4,33	-	-	[54]
	0,05 M (H,Na) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	?	3,94	-	-	[58]
	1 M (H,Na) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	distribution	4,50	-	-	[59]
heptane	H <sub>2</sub> O	ambiante	titrage	3,54	-	-	[51]
	0,1 M (H,Na)NO <sub>3</sub>	25	distribution	4,50	-	-	[60]
octane	0,05 M (H,Na) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	?	5,29	-	-	[58]
	H <sub>2</sub> O	?	titrage	4,02	-	-	[51]
	0,1 M (Na,H)ClO <sub>4</sub>	20	distribution	4,7	-	-	[61]
dodécane	-	25	titrage	4,43	-	-	[54]
	H <sub>2</sub> O	ambiante	titrage	4,33	-	-	[51]
dodécane deutéré	H <sub>2</sub> O/-	25/1	RMN	3,01	5,22	-	[57]
kérosène	H <sub>2</sub> O	25	titrage	3,93	-	-	[54]
	0,33 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	titrage	4,10	-	-	[54]
	0,5 M (H,Na) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	distribution	4,42	-	-	[62]
	1 M NaClO <sub>4</sub>	ambiante	titrage	4,5	-	-	[61]
	0,1 M (H,Na)Cl	30	distribution	4,53	-	-	[63]

<sup>(1)</sup> Etude réalisée avec HDHP

Les valeurs données par le Tableau 2 donnent une indication de l'agrégation de l'HDEHP dans certains alcanes linéaires. Les valeurs en solvant pentane sont un peu plus faibles et se détachent de celles des autres solvants :

- La valeur de la constante de dimérisation d'HDEHP en solvant pentane se situe autour de  $10^{2,3}$  L/mol.
- Les valeurs de la constante de dimérisation dans les autres solvants sont comprises entre  $10^{3,01}$  et  $10^{5,29}$  L/mol et sont en moyenne proches de  $10^4$  L/mol.

Ces valeurs ont été obtenues par différentes techniques telles que l'osmométrie à pression de vapeur (VPO), le titrage, des mesures de distribution ou encore la RMN. L'influence du solvant sur l'agrégation d'HDEHP est mal connue. Dans les exemples cités, les solvants ont des structures proches puisqu'il s'agit d'alcanes linéaires peu polaires (du pentane au dodécane). L'influence du solvant sur les constantes d'agrégation peut donc être considérée comme faible.

La littérature mentionne également une augmentation du nombre d'agrégation lorsque le système extrait des cations métalliques [56]. De plus, lorsque la concentration en cations métalliques augmente dans la phase organique, de très gros agrégats peuvent se former et la phase organique peut gélifier [56][64][65].

D'autres paramètres peuvent influencer la taille des agrégats lorsque HDEHP extrait des cations métalliques. Ainsi, Neuman et al. [66] ont étudié le système HDEHP/n-hexane/sels de Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> dans le cas de solutions organiques fortement chargées en espèce métallique. En utilisant une technique de diffusion de la lumière (PCS – Photon Correlation Spectroscopy), ils ont observé une augmentation du rayon des agrégats et une diminution de la polydispersité avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse et de la concentration d'HDEHP.

### c. Extraction d'espèces métalliques par HDEHP

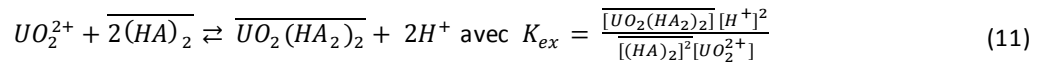
Le ligand HDEHP peut extraire un grand nombre de métaux par un mécanisme d'échange d'ions. Les données relatives à l'extraction des espèces métalliques sont résumées dans le Tableau 3. Selon l'espèce métallique,

deux ou trois dimères d'HDEHP sont nécessaires à l'extraction. Les valeurs des constantes d'extraction des espèces extraites sont rapportées dans le Tableau 3.

Ce paragraphe s'intéresse plus particulièrement à l'extraction de l'uranium (VI) et du fer (III) qui sont les espèces métalliques étudiées dans ce travail de thèse.

Plusieurs études font état de l'extraction de l'uranium (VI) par HDEHP dans plusieurs milieux (perchlorate, acide sulfurique, acide nitrique, acide phosphorique) et différents solvants (n-hexane, kérosène, toluène) [67][64][65][68].

Les auteurs s'accordent sur le fait que l'uranium (VI) est extrait par deux dimères d'HDEHP selon l'équilibre suivant :



Baes et al. [70] ont étudié l'extraction du fer (III) en milieu perchlorate par HDEHP dans l'octane. Les auteurs ont travaillé à force ionique constante avec des concentrations de fer relativement faibles  $\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[HDEHP]} < 0,01\right)$ .

Par la méthode des pentes, les auteurs proposent l'équilibre d'extraction suivant :

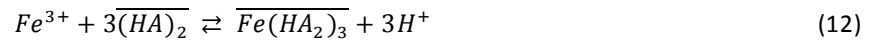


Tableau 3 : Espèces métalliques extraites par HDEHP et constantes apparentes d'extraction  $K'_{ex}$ 

Réf.	Eléments	Technique d'analyse	Conditions	Espèces extraites	$K'_{ex}$
[67]	U(VI)	Titration Potentiométrie Colorimétrie Fluorimétrie	$0,01M < [HDEHP] < 1 M$ $1.10^{-4}M < [U_{org}] < 7.10^{-3} M$ HClO <sub>4</sub> , n-hexane, 25°C	UO <sub>2</sub> (HA <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$4,0.10^4$
[64]	U(VI)	Colorimétrie Infra-rouge	$0,01M < [HDEHP] < 0,1 M$ $[UO_2^{2+}] = 1,2.10^{-2} M$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , kérosène, 20°C	UO <sub>2</sub> (HA <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-
[65]	U(VI)	Colorimétrie Infra-rouge	$0,02 M < [HDEHP] < 0,1 M$ $[UO_2^{2+}] = 1,2.10^{-2} M$ HNO <sub>3</sub> , kérosène, 20°C	UO <sub>2</sub> (HA <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-
[68]	U(VI)	ICP-AES	$[Métal] = 1,0.10^{-4} M$ $5.10^{-3} M < [HDEHP] < 2.10^{-2} M$ HNO <sub>3</sub> , toluène, 30°C	UO <sub>2</sub> (HA <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$2,29.10^3$
	Th <sup>4+</sup>			Th(HA <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	-
[71]	Co(II)	Infra-rouge Diffusion dynamique de la lumière UV-visible	$[HDEHP] = 1 M$ $[Co^{2+}] = 0,35 M$ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , n-hexane	Co(HA <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-
[69]	U(IV)	Spectrophotométrie UV-visible Spectroscopie IR	$0,01 M < [HDEHP] < 0,04 M$ $6.10^{-3} M < [U(IV)] < 3.10^{-2} M$ H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 5M, kérosène	U(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )A <sub>3</sub> (HA)	$2,7.10^5$
[70]	Fe(III)	Méthode des pentes	$[HDEHP] < 0,3 M$ $[Fe]_{org}/[HDEHP] < 0,01$ HClO <sub>4</sub> , n-octane, 25°C	Fe(HA <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	$3,54.10^6$
[72]	Zn(II)	Spectrophotométrie d'absorption atomique Méthode des pentes	$4,0.10^{-2} M < [HDEHP] < 1,0 M$ $9,2.10^{-4} M < [Zn^{2+}] < 1,4.10^{-3} M$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Kérosène, 25°C	ZnA <sub>2</sub> (HA) ZnA <sub>2</sub> (HA) <sub>2</sub>	$K'_{21}=8,02.10^{-3}$ $K'_{22}=3,89.10^{-3}$
[73]	Gd(III)	Spectroscopie UV-visible Méthode des pentes	$[HDEHP] = 2.10^{-3} M$ $[Gd^{3+}] = 1.10^{-4} M$ Acide succinique Kérosène, 25°C	Gd(HA <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	$1,1.10^3$

#### d. Bilan des propriétés du ligand HDEHP

En résumé, les principales propriétés du ligand HDEHP sont les suivantes :

- HDEHP est une molécule organophosphorée qui extrait les espèces métalliques par un mécanisme d'échange de cation.
- HDEHP entraîne un peu d'eau en phase organique par formation de liaisons hydrogène mais n'est pas connu pour extraire les acides.
- HDEHP est très peu soluble dans l'eau et se trouve majoritairement sous forme dimère en phase organique.
- Deux à trois dimères d'HDEHP sont généralement nécessaires pour l'extraction de cations métalliques.

## 2. Propriétés du ligand TOPO

Le TOPO est un oxyde de phosphine et fait partie de la famille des extractants phosphorés neutres. Ce composé est très peu soluble dans l'eau (constante de partage comprise entre  $10^{3,7}$  et  $10^{5,6}$  [53]).

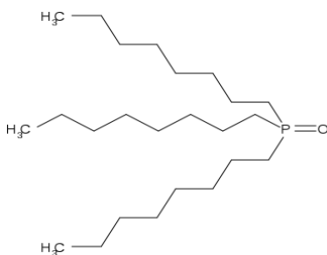
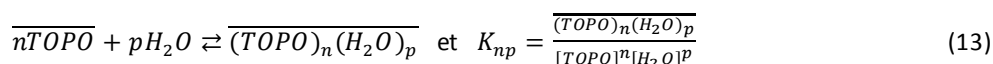


Figure 7 : TOPO : oxyde de trioctylphosphine

Le TOPO est un extractant-solvant neutre et une base au sens de Lewis. Cette molécule possède une partie lipophile due aux chaînes octyles et une partie polaire grâce au groupement oxyde de phosphine.

### a. Extraction d'eau

L'extraction d'eau par le TOPO peut être représentée par l'équilibre suivant :



Le TOPO est capable de former des liaisons hydrogène fortes avec des molécules d'eau grâce à l'atome d'oxygène du groupement oxyde de phosphine qui est donneur d'électrons. Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'extraction d'eau par le TOPO. La spectroscopie infrarouge, la méthode de dosage de Karl Fischer ainsi que la VPO ont été utilisées pour mettre en évidence les complexes formés entre l'eau et le TOPO. La méthode des pentes a été utilisée pour déterminer la stœchiométrie des complexes. Les constantes apparentes de formation ont été déterminées par optimisation des isothermes d'extraction. Les résultats de ces études sont rapportés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Constantes de formation des espèces TOPO-H<sub>2</sub>O

Réf.	Solvant	T (°C)	Technique d'analyse	Espèce extraite	Constante apparente de formation
[74]	CCl <sub>4</sub> 1,2-dichlorobenzène Cyclohexane	-	Spectroscopie IR RMN	(TOPO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	-
[75]	CCl <sub>4</sub>	23	Spectroscopie IR Karl Fischer	TOPO.H <sub>2</sub> O	-
[76]	Ortho-xylène	20	Spectroscopie IR Karl Fischer VPO	TOPO.H <sub>2</sub> O	K' <sub>11</sub> = 1,82
				(TOPO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	K' <sub>34</sub> = 25,70
		40		TOPO.H <sub>2</sub> O	K' <sub>11</sub> = 2,00
				(TOPO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	K' <sub>23</sub> = 0,83
[77]	n-hexane	25	Spectroscopie IR Karl Fischer	TOPO.H <sub>2</sub> O	K' <sub>11</sub> = 4,08 ± 0,43
	Cyclohexane				K' <sub>11</sub> = 3,57 ± 0 40
	m-xylène				K' <sub>11</sub> = 3 45± 0 25
	CCl <sub>4</sub>				K' <sub>11</sub> = 0,840± 0 025
	Benzène				K' <sub>11</sub> = 3,96 ± 0,22
	Toluène				K' <sub>11</sub> = 3,40 ± 0 23
	CS <sub>2</sub>				K' <sub>11</sub> = 1,27 ± 0,01
	Chlorobenzène				K' <sub>11</sub> = 3,97 ± 0,14
1,2-dichloroéthane	K' <sub>11</sub> > 50				

L'hypothèse retenue est qu'une molécule de TOPO entraîne environ une molécule d'eau en phase organique. Tout comme HDEHP, le TOPO extrait l'eau par formation de liaison hydrogène, cependant HDEHP extrait moins

d'eau que TOPO. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'HDEHP a tendance à se dimériser en solution par formation de liaison hydrogène entre deux molécules d'HDEHP. De plus, le groupement P=O du TOPO est un meilleur donneur d'électrons que celui d'HDEHP (dû à la présence d'autres atomes d'oxygène sur la molécule d'HDEHP), ce qui peut expliquer qu'il forme plus facilement des liaisons hydrogène avec l'eau.

### b. Extraction d'acide

Relativement peu de publications font référence à l'extraction d'acide par le ligand TOPO. L'extraction de trois acides a été étudiée : acides sulfurique, perchlorique et nitrique au moyen de dosages potentiométriques et par la méthode des pentes. Les résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Etude de l'extraction de différents acides par le TOPO

Réf.	Solvant	Acide étudié	Technique d'analyse	Espèce extraite	Constante de formation
[78]	n-heptane	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dosage potentiométrique	(TOPO) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,66.10 <sup>2</sup> M <sup>-5</sup>
[75]	CCl <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	Dosage potentiométrique Méthode des pentes	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> .(TOPO) <sub>3</sub> ...ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-
[79]	cyclohexane	HNO <sub>3</sub>	Dosage potentiométrique Méthode des pentes	TOPO.HNO <sub>3</sub>	42,0 M <sup>-2</sup>

Le TOPO peut donc entraîner un peu d'acide en phase organique, cependant aucune étude ne fait référence à l'extraction d'acide phosphorique qui intéresse ce travail de thèse.

### c. Agrégation

Le TOPO n'est pas connu pour s'agréger en phase organique. Certaines études reportent cependant une formation de petits agrégats après extraction d'eau ([74][76] cf paragraphe Partie 2-2-a de ce chapitre sur l'extraction d'eau par le TOPO).

### d. Extraction d'espèces métalliques

L'extraction d'espèces métalliques par le TOPO se réalise via un mécanisme d'extraction par solvation. Contrairement à HDEHP, TOPO n'échange pas de cation et est qualifié d'extractant solvant. Afin d'assurer la neutralité électrique du transfert, l'extraction est compensée par la co-extraction du contre-ion associé au cation métallique.

Comme pour l'extraction d'espèces métalliques par HDEHP, ce paragraphe s'intéresse plus particulièrement à l'extraction de l'uranium (VI) et du fer (III) par TOPO. Yonghui et al [80] se sont intéressés à l'extraction de l'uranium (VI) en milieu sulfurique par le TOPO en diluant n-heptane. Les auteurs ont mis en évidence une compétition entre l'extraction de l'uranium et celle de l'acide sulfurique. Le complexe mis en évidence par la méthode des pentes est le suivant :  $(TOPOH)_2UO_2(SO_4)_2(TOPO)$ . Dans cette structure, les trois molécules de TOPO ne sont pas équivalentes : une molécule de TOPO s'insère dans la première sphère de coordination du cation tandis que deux cations TOPO.H<sup>+</sup> viennent s'associer au complexe anionique de l'uranium ( $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ ) afin de former une espèce électriquement neutre (voir Figure 8).

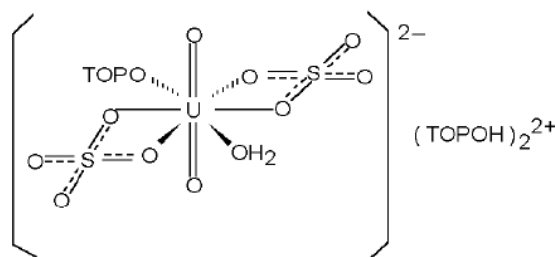


Figure 8 : Complexe formé entre le TOPO, l'uranium et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (schéma tiré de [80])



Deux études se sont intéressées à l'extraction du fer (III) par le TOPO en milieu perchlorique et solvant hexane [81][82]. Les auteurs s'accordent sur la formation d'un complexe mixte avec l'acide perchlorique de type  $\overline{Fe(ClO_4)_3(TOPO)_4}$  pour expliquer l'extraction du fer. Les données d'extraction sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Constantes d'extraction apparentes  $K'_{ex}$  et espèces métalliques extraites par le TOPO

Réf.	Eléments	Technique d'analyse	Conditions	Espèces extraites	$K'_{ex}$
[83]	Cr(VI)	Spectrophotométrie d'absorption atomique	$2 < \%TOPO(\text{membrane}) < 6$ $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ M} < [Cr] < 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [HCl] = 0,5 M Kérosène, 20°C	$\overline{H_2CrO_4 \cdot (TOPO)}$	-
[84]	Sc(III)	Photométrie de flamme Spectrométrie d'absorption atomique Colorimétrie	$10^{-3} \text{ M} < [TOPO] < 10^{-1} \text{ M}$ $5 \cdot 10^{-5} \text{ M} < [\text{métal}] < 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ NaClO <sub>4</sub> 1 M Hexane, 25°C	$\overline{Sc(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 6,76 \cdot 10^{11}$
	Y(III)			$\overline{Y(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 4,37 \cdot 10^8$
	La(III)			$\overline{La(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 1,58 \cdot 10^8$
	Eu(III)			$\overline{Eu(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 2,88 \cdot 10^8$
	Ga(III)			$\overline{Ga(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 1,26 \cdot 10^7$
	In(III)			$\overline{In(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 3,72 \cdot 10^9$
	Cr(III)			$\overline{Cr(TOPO)_4^{3+}(ClO_4^-)_3}$	$K'_{ex} = 1,05 \cdot 10^8$
[80]	U(VI)	Spectrophotométrie	$1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M} < [TOPO] < 0,1 \text{ M}$ [U <sub>aq</sub> ] = $9,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> n-heptane, 25°C	$\overline{(TOPOH)_2UO_2(SO_4)_2(TOPO)}$	-
[81]	Fe(III)	Colorimétrie Spectrophotométrie	$10^{-4} \text{ M} < [TOPO] < 10^{-2} \text{ M}$ [Fe] = $10^{-3} \text{ M}$ HClO <sub>4</sub> 4 M Hexane, 25°C	$\overline{Fe(ClO_4)_3(TOPO)_4}$	$K'_{ex} = 7,24 \cdot 10^{11}$
[82]	Fe(III)	Spectrophotométrie d'absorption atomique	$5 \cdot 10^{-3} \text{ M} < [TOPO] < 0,4 \text{ M}$ [Fe] = $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ HClO <sub>4</sub> Hexane, 25°C	$\overline{Fe(ClO_4)_3(TOPO)_4}$	$K'_{ex} = 2,00 \cdot 10^{12}$

#### e. Bilan des propriétés du ligand TOPO

En résumé, les principales propriétés du ligand TOPO sont les suivantes :

- TOPO est un oxyde de phosphine, extractant neutre et basique au sens de Lewis
- TOPO entraîne de l'eau et de l'acide en phase organique
- Il est très peu soluble en phase aqueuse et reste sous forme monomère en phase organique
- L'extraction d'espèces métalliques par TOPO seul se réalise via un mécanisme de solvatation avec extraction conjointe du contre-ion

Sur la base de l'analyse de la littérature, les propriétés de chaque extractant ont été présentées. Dans la suite, l'état de l'art sur les propriétés du mélange est décrit.

### Partie 3 : Etat de l'art sur le système HDEHP/TOPO

Le système HDEHP/TOPO, considéré comme le système de référence pour l'extraction de l'uranium des milieux phosphoriques, a déjà été utilisé par l'industrie des phosphates. Il a fait l'objet d'études approfondies décrites dans la littérature qui ont permis d'identifier les paramètres ayant une influence sur le procédé.

#### 1. Performances du système synergique HDEHP/TOPO

Les ligands HDEHP et TOPO extraient peu ou assez faiblement l'uranium d'un milieu riche en acide phosphorique lorsqu'ils sont utilisés séparément. Ces performances d'extraction sont fortement améliorées lorsque les deux ligands sont utilisés en mélange, il s'agit d'un phénomène d'extraction synergique.

Les extractants phosphorés neutres, famille du ligand TOPO, sont connus pour améliorer l'extraction de l'uranium lorsqu'ils sont ajoutés à l'HDEHP. Cet effet augmente du phosphate à l'oxyde de phosphine [85] :



Phosphate < phosphonate < phosphinate < oxyde de phosphine

Dans le cadre d'une extraction synergique d'uranium (VI) (en présence d'HDEHP), la présence d'atomes d'oxygène au voisinage du phosphore sur les chaînes hydrocarbonées diminue significativement l'extraction d'uranium (VI), ce qui explique le classement proposé ci-dessus [86]. Ceci s'explique par le fait que les extractants phosphorés neutres sont des bases de Lewis et que leur pouvoir extractant repose sur cette basicité. Or la présence d'atomes d'oxygène à proximité du phosphore sur les chaînes grasses diminue la force de la base. Les oxydes de phosphine sont donc les meilleurs extractants au sein de cette famille.

Par ailleurs, il a été montré que lorsque l'hydrophobicité de l'oxyde de phosphine augmente, l'extraction de l'uranium est améliorée. Le TOPO, possédant des chaînes carbonées relativement longues (trois chaînes à huit atomes de carbone), constitue donc un bon extractant lorsqu'il est utilisé en synergie avec l'HDEHP.

Les performances de ce système sont regroupées dans le Tableau 7 [35]. La sélectivité du système pour l'uranium par rapport au fer est exprimée par le facteur de sélectivité  $FS_{U/Fe}$ , il représente le rapport du coefficient de distribution de l'uranium sur le coefficient de distribution du fer.

Tableau 7 : Capacités d'extraction des ligands seuls et des ligands en proportion synergique, phase aqueuse :  $[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$  ;  $[UO_2(NO_3)_2] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[FePO_4] = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  [35]

Conditions	$D_U$	$D_{Fe}$	$FS_{U/Fe}$
[TOPO] = 0,25 M dans le dodécane	0,08	< 0,01	> 8
[HDEHP] = 0,25 M dans le dodécane	0,18	0,01	18
[HDEHP+TOPO] = 0,25 M dans le dodécane avec HDEHP:TOPO = 4:1	3,8	0,019	200

L'effet synergique est optimal pour un ratio molaire HDEHP:TOPO de 4 pour 1 [8]. L'ajout de TOPO au ligand HDEHP augmente non seulement le coefficient de distribution de l'uranium mais également la sélectivité uranium/fer [35].

Ce procédé a été utilisé à l'échelle industrielle dès les années 80, cependant les mécanismes synergiques ne sont encore que partiellement compris. Il existe de nombreuses études paramétriques dans lesquelles les coefficients de distribution ont été mesurés en faisant varier les conditions expérimentales. Ces études ont permis de proposer des stœchiométries pour les espèces extraites, elles sont présentées dans les paragraphes suivants.

## 2. Extraction de l'uranium par HDEHP et TOPO

### a. Etude des paramètres influençant l'extraction de l'uranium

Les premières études paramétriques poussées sur le système HDEHP/TOPO datent de 1972 et ont été réalisées par l'Oak Ridge National Laboratory.

Hurst et al [8] ont mené des essais afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres. Le procédé utilisé est un procédé à deux cycles à partir de jus de dissolution de roches sédimentaires phosphatées.

Les solutions acides utilisées contiennent entre 5 et 6 mol/L d'acide phosphorique. Les impuretés majeures sont le fer, l'aluminium, le calcium, le soufre et le fluor. Dans cette solution de départ, environ 50% de l'uranium se trouve sous la forme U(IV) et l'autre moitié est sous la forme U(VI). Or seule la forme U(VI) est extractible en phase organique, c'est pourquoi la phase aqueuse doit préalablement être oxydée avant d'être mise en contact avec les extractants.

Plusieurs paramètres influençant l'extraction de l'uranium ont été étudiés au cours de ces essais :

- Le rapport des concentrations d'HDEHP et de TOPO
- La concentration totale des extractants
- La température
- La concentration d'acide phosphorique

#### i. Etude du rapport optimal des concentrations de HDEHP et de TOPO :

Il est constaté que l'ajout de TOPO à une solution organique contenant HDEHP améliore significativement l'extraction de l'uranium, le rapport optimal étant environ de 3 à 4 molécules d'HDEHP pour une molécule de TOPO (voir Figure 9).

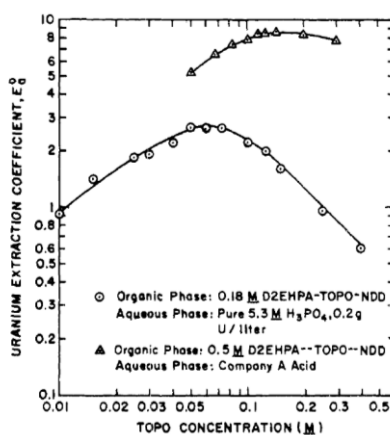


Figure 9 : Variation de l'extraction de l'uranium en fonction de la concentration en TOPO pour différentes valeurs du rapport [TOPO]/[HDEHP] à 25°C [8]

#### ii. Etude de l'influence de la concentration totale des extractants :

Cette étude a été faite en conservant un rapport de concentration [HDEHP]/[TOPO] constant de 4/1, avec une concentration d'HDEHP comprise entre 0,1 et 1 mol/L. Il est systématiquement constaté que lorsque la concentration totale d'extractants augmente, le coefficient d'extraction de l'uranium augmente (voir Figure 10).

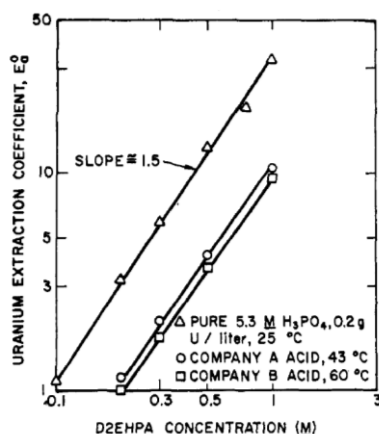


Figure 10 : Effet de la concentration d'HDEHP sur l'extraction de l'uranium avec un rapport [HDEHP]/[TOPO] constant (4/1) [8]

Aucune étude sur le système HDEHP/TOPO ne fait mention de l'apparition de troisième phase lors de l'extraction liquide-liquide. La concentration de ligands (et donc d'espèces métalliques) en phase organique est limitée par la solubilité relativement faible du TOPO en phase organique (environ 0,25M dans le dodécane seul à 25°C).

iii. Etude de l'influence de la température :

La réaction d'extraction étant exothermique, le coefficient d'extraction de l'uranium augmente rapidement lorsque la température de la solution acide diminue (voir Figure 11). En effet le coefficient d'extraction de l'uranium augmente d'un facteur 2 lorsque la solution acide passe de 60 à 40°C. D'un point de vue industriel, il est difficile de refroidir les solutions acides en-deçà de 40°C.

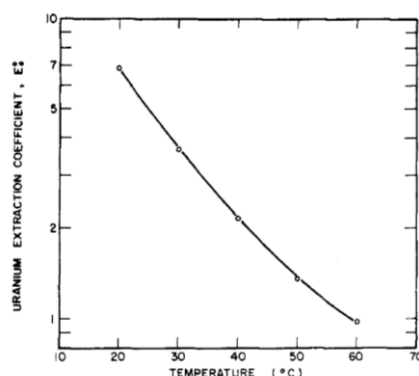


Figure 11 : Effet de la température sur l'extraction de l'uranium d'une solution acide contactée à une solution 0,2 M HDEHP et 0,05 M TOPO dilués dans le n-dodécane [8]

iv. Etude de l'influence de la concentration d'acide phosphorique :

Le coefficient d'extraction de l'uranium décroît rapidement lorsque la concentration d'acide phosphorique augmente (voir Figure 12). Les solutions industrielles traitées ont une concentration d'acide phosphorique généralement comprise entre 5,5 et 6 mol/L.

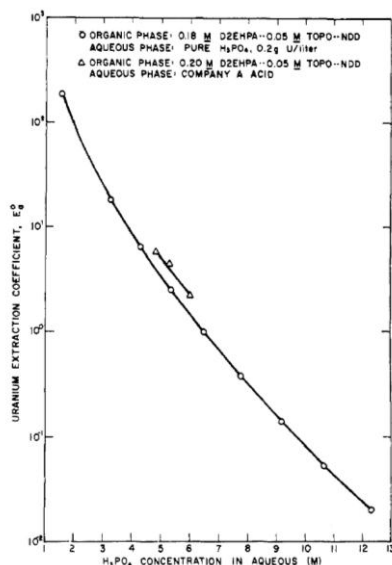


Figure 12 : Effet de la concentration d'acide phosphorique sur l'extraction de l'uranium [8]

Cette tendance peut s'expliquer par la formation de complexes entre l'uranium et l'acide phosphorique en phase aqueuse, ce qui défavorise l'extraction de l'uranium vers la phase organique [85] :

- $UO_2H_2PO_4^+$  ;  $K = 15,5$
- $UO_2(H_2PO_4)_2$  ;  $K = 21,8$
- $UO_2(H_2PO_4)_2H_3PO_4$  ;  $K = 10,2$

Beltrami et al. [87] ont mis en évidence, par SLRT (Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle), la formation d'un complexe majoritaire uranyle/acide phosphorique :  $UO_2(H_3PO_4)_n(H_2PO_4)_{2-m}$  avec  $(n+m) = 3$  dans des phases aqueuses contenant entre 0,73 et 7,08 mol/L d'acide phosphorique et  $1,43 \cdot 10^{-3}$  mol/L d'uranium

De plus, l'extraction de l'uranium repose sur une réaction d'échange d'ions (des protons acides sont libérés en phase aqueuse lors de la formation du complexe), donc l'augmentation de la concentration d'acide défavorise l'extraction d'uranium en phase organique.

Cependant, les études montrent qu'il n'y a pas de compétition entre l'extraction de l'uranium et celle de l'acide phosphorique car les quantités extraites sont faibles et ne saturent pas les extractants. L'étude de Dourdain et al. [88] présente les mesures des quantités d'uranium et d'acide extraites en phase organique dans les conditions suivantes :

- Phase organique : [HDEHP+TOPO] = 0,5 M en solvant dodécane
- Phase aqueuse : [U] =  $1,05 \cdot 10^{-3}$  M, [Fe] =  $4,5 \cdot 10^{-2}$  M, [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 5 M

Le Tableau 8 présente les valeurs des concentrations mesurées après extraction liquide-liquide.

Tableau 8 : Concentrations d'uranium et d'acide phosphorique extraits par le système HDEHP/TOPO

Fraction molaire de TOPO (%)	9	17	20	25	33	50
[U] (mmol/L)	0,92	0,96	0,96	0,95	0,92	0,8
[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mmol/L)	9,7	23	26,8	35,1	47,1	86,8
[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]/[U]	10,5	24,0	27,9	36,1	51,2	108,5

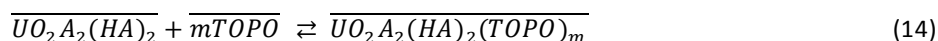
Ce tableau montre que, dans les conditions du procédé, une quantité significative d'acide est entraînée en phase organique, quantité pouvant atteindre jusqu'à cent fois celle d'uranium.

### b. Mécanismes proposés dans la littérature

Les études sur les mécanismes synergiques sont principalement basées sur des études paramétriques en extraction liquide-liquide. Les coefficients de distribution des métaux sont mesurés en faisant varier les conditions expérimentales telles que la concentration en extractant ou en acide. La stœchiométrie des complexes en phase organique est déduite de ces mesures par la méthode des pentes et par optimisation de modèles thermodynamiques.

Bunus et al. [85] ont proposé dès 1978 des mécanismes pour expliquer la synergie du système HDEHP/TOPO. Leurs études ont porté sur un mélange HDEHP/TOPO dilué dans du kérosène avec une phase aqueuse riche en acide phosphorique et contenant de l'uranium (VI) ainsi que d'autres impuretés (Al, Fe(III), Fe(II),  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ , Ca, Si). Lors de ces travaux, plusieurs paramètres tels que la concentration d'acide, d'extractants ou la température ont été étudiés.

La représentation graphique de  $\log D_U = f(\log[HDEHP])$  (en l'absence de TOPO) donne une droite de pente 2. Sachant que HDEHP a tendance à se dimériser en phase organique, cela suggère une espèce extraite de type  $\overline{UO_2A_2(HA)_2}$  en phase organique. Le nombre de coordination de l'atome d'uranium de cette espèce est alors de 6, la sphère de coordination de l'uranium n'est donc pas complètement saturée. L'ajout de TOPO viendrait donc saturer la sphère de coordination de l'atome d'uranium et apporter une meilleure solubilisation du complexe en phase organique :



D'après les auteurs,  $m = 1$  lorsque  $0,01 \text{ M} < [TOPO] < 0,1 \text{ M}$  et  $m < 1$  pour  $0,1 \text{ M} < [TOPO] < 1,0 \text{ M}$ . Cette hypothèse concernant le complexe formé entre l'uranium, HDEHP et TOPO est confirmée par une étude postérieure des mêmes auteurs, qui utilisent également la méthode des pentes [89]. La formation du complexe  $\overline{UO_2(HA_2)_2TOPO}$  a également été proposée par Blake et al. [90]. D'autres auteurs comme Kennedy et al. [45] suggèrent un modèle ionique du type  $\overline{(A_3UO_2)^-TOPO.H^+}$ .

Une étude plus récente a été publiée en 2014 par Beltrami et al.. Les auteurs ont développé un modèle thermodynamique décrivant les équilibres d'extraction de l'uranium (VI). Les espèces déduites de ce modèle sont  $\overline{UO_2(HA_2)_2.TOPO}$  et  $\overline{UO_2A_2.TOPO}$ . Ces auteurs ont également rapporté une étude par SLRT (Spectroscopie Laser à Résolution Temporelle) et par des calculs de DFT (Density Functional Theory). La spéciation de l'uranium (VI) extrait par HDEHP/TOPO d'un milieu concentré en acide phosphorique [87].

L'étude par SLRT des phases organiques a révélé dans tous les cas la présence d'un complexe majoritaire de type :  $\overline{UO_2(HA)_2A_2TOPO}$ . A partir des résultats obtenus par SLRT, les stabilités de deux structures construites par DFT ont été comparées :

- $\overline{UO_2(HA)_2A_2(H_2O).TOPO}$  : complexe avec une molécule d'eau en première sphère et une molécule de TOPO en deuxième sphère.
- $\overline{UO_2(HA)_2A_2TOPO.(H_2O)}$  : complexe avec une molécule de TOPO en première sphère et une molécule d'eau en deuxième sphère.

Selon les calculs DFT, le complexe le plus stable s'avère être celui qui contient une molécule de TOPO en première sphère.

### 3. Extraction du fer par HDEHP et TOPO

En tant que sous-produit majoritaire présent lors de l'extraction de l'uranium, il est intéressant de connaître précisément le mode d'extraction du fer par HDEHP et TOPO. Des auteurs ont récemment étudié l'extraction du fer en milieu acide phosphorique par HDEHP et TOPO en solvant paraffine (fraction aliphatique de kérosène raffiné) [91]. Certains paramètres influençant l'extraction du fer ont été étudiés, tels que :

- Le rapport de concentration des ligands HDEHP et TOPO
- L'effet de la concentration en acide phosphorique

La stœchiométrie des complexes formés a également été étudiée. Sauf indication contraire, les mesures ont été effectuées à 30°C en solvant paraffine.

#### a. Effet du rapport des concentrations d'HDEHP et de TOPO

La Figure 13 montre l'effet de la concentration d'HDEHP sur l'extraction du fer. L'augmentation de HDEHP favorise l'extraction du fer et ce quelle que soit l'acidité de la phase aqueuse extraite.

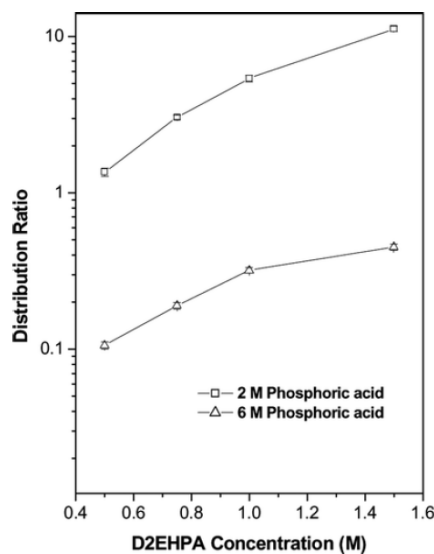


Figure 13 : Effet de la concentration de HDEHP sur l'extraction du fer [91],  
Phase org. : [TOPO] = 0,1 M, paraffine, phase aq. : [Fe] =  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M

Contrairement à l'uranium, l'augmentation de la concentration de TOPO (à concentration d'HDEHP constante) est défavorable à l'extraction du fer (cf. Figure 14).

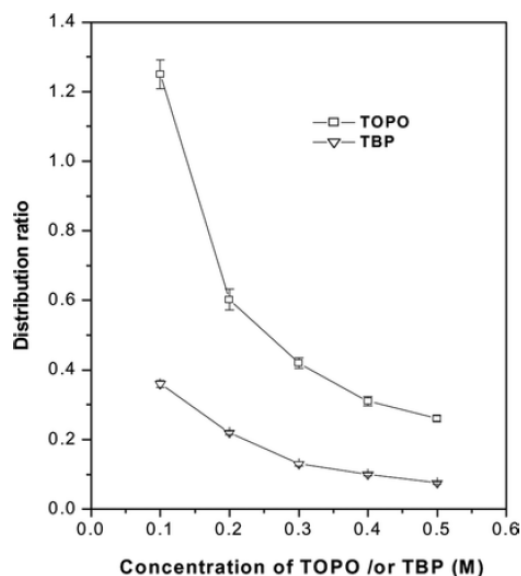


Figure 14 : Effet des concentrations de TOPO (et de TBP) sur l'extraction du fer [91], Phase orga. : [HDEHP] = 1,5 M, paraffine, phase aq. : [Fe] =  $1,8 \cdot 10^{-2}$  M, [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 6 M

Il est important de noter que sur la Figure 14, les auteurs n'ont pas rapporté la valeur du coefficient de distribution du fer pour une concentration nulle en TOPO. Celui-ci est de 0,4 dans les mêmes conditions [91]. Il y a donc en réalité synergie pour les faibles concentrations en TOPO (jusqu'à 0,01 mol/L) et antagonisme pour des concentrations plus élevées en TOPO.

L'étude de Dourdain et al. [88] tend à montrer qu'il n'y a pas d'antagonisme pour l'extraction du fer, voire même un léger effet synergique pour un ratio de TOPO de 30% (Figure 15).

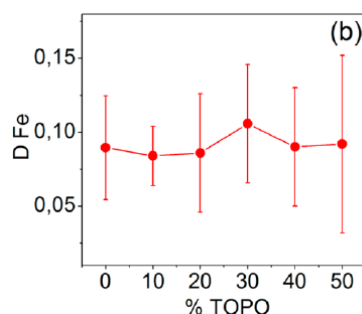
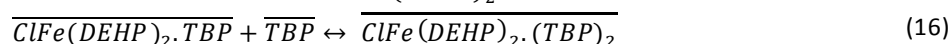
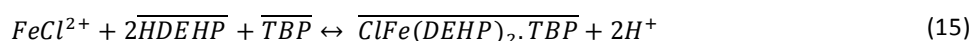


Figure 15 : Diagramme de Job de l'extraction du fer par HDEHP/TOPO Phase orga. : [HDEHP+TOPO] = 0,5 mol/L, dodécane, phase aq. : [U] =  $1,05 \cdot 10^{-3}$  mol/L, [Fe] =  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L, [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 5 mol/L

Un effet synergique a déjà été observé et rapporté dans la littérature pour l'extraction du fer par HDEHP et TBP [92]. Le TBP étant une molécule assez proche de la molécule de TOPO, il est intéressant de pouvoir comparer les deux systèmes. Cette étude a été réalisée à partir de solutions aqueuses de chlorure de fer hexahydraté en milieu acide chlorhydrique. Les ligands HDEHP et TBP ont été dilués dans le benzène ou dans le kérosène. Les auteurs ont observé que, quels que soient les paramètres expérimentaux, l'extraction du fer était systématiquement améliorée par l'ajout de TBP. Dans les conditions étudiées, les coefficients de synergie (SC, cf. Chapitre 1) ont été calculés et sont compris entre 0,3 et 0,6, ce qui montre que l'extraction est synergique. Les auteurs expliquent la synergie par le fait que lorsqu'il est extrait par l'HDEHP, le fer ne remplit pas complètement sa sphère de coordination. L'addition d'un ligand neutre permet de former des adduits plus stables. Ils proposent le mécanisme suivant pour la formation de ces adduits :





**b. Effet de la concentration d'acide phosphorique**

La Figure 16 montre que l'augmentation de la concentration d'acide phosphorique est défavorable à l'extraction du fer et ce quel que soit le mélange d'extractants utilisé. Ceci s'explique par le fait que la réaction entre le fer et HDEHP implique un échange d'ions et donc une déprotonation de HDEHP. L'augmentation de la concentration de protons est donc défavorable à la réaction comme pour l'extraction du cation uranyle.

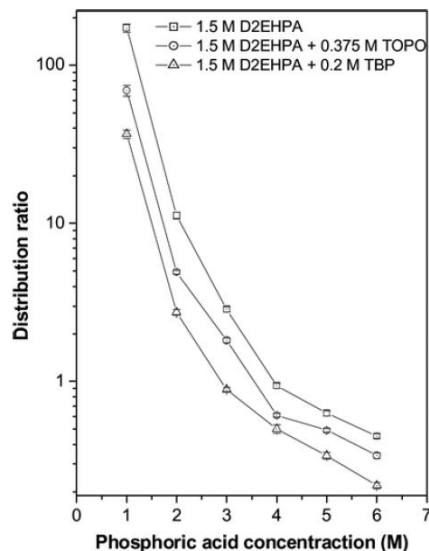
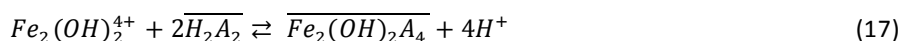


Figure 16 : Effet de la concentration aqueuse d'acide phosphorique sur l'extraction du fer en phase organique par différents mélanges extractants [91]

De plus, l'acide phosphorique a un fort pouvoir complexant vis-à-vis du fer en solution aqueuse, ce qui diminue encore son extraction vers la phase organique [93].

**c. Stœchiométrie des espèces extraites**

La stœchiométrie des espèces extraites pour le fer n'est pas connue avec certitude en raison notamment du grand nombre d'espèces qui peuvent exister en solution. En présence d'HDEHP seul, par la méthode des pentes (Figure 13 et Figure 14), les auteurs proposent l'équilibre d'extraction suivant :



Cet équilibre suppose l'existence d'un hydroxodimère de fer en phase aqueuse ( $Fe_2(OH)_2^{4+}$ ). Cependant, tous les auteurs ne sont pas d'accord sur la nature de l'espèce extraite car plusieurs espèces de fer peuvent coexister en phase aqueuse :  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$  et  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ . Meles et al. [94] qui ont également étudié l'extraction du fer par HDEHP en milieu phosphorique suggèrent la présence de l'espèce  $\overline{Fe(OH)A_2}$ .

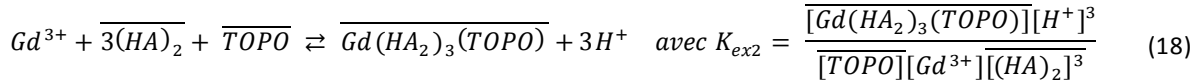
En présence d'HDEHP et de TOPO, par la méthode des pentes, les auteurs montrent qu'une molécule de TOPO est impliquée dans l'extraction de l'espèce contenant du fer.

**4. Extraction d'autres cations métalliques par HDEHP/TOPO**

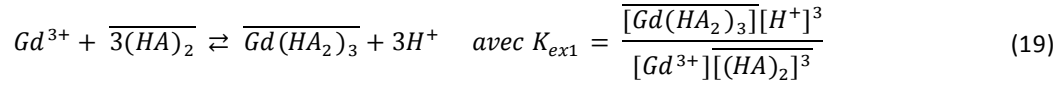
Quelques études ont été rapportées sur l'extraction d'espèces métalliques par HDEHP/TOPO autres que l'uranium et le fer. Cependant, aucune d'entre elles ne mentionne l'extraction synergique de métaux autres que l'uranium en milieu phosphorique.

Masuda et al. [73] se sont intéressés à l'extraction synergique du gadolinium par HDEHP/TOPO en solvant chloroforme et milieu acide nitrique. L'extraction de gadolinium est significativement améliorée par l'ajout de TOPO mais le ratio synergique HDEHP/TOPO n'a pas été déterminé par les auteurs.

Grâce à des mesures de spectroscopie UV-visible, et par la méthode des pentes, l'équilibre suivant a été mis en évidence :

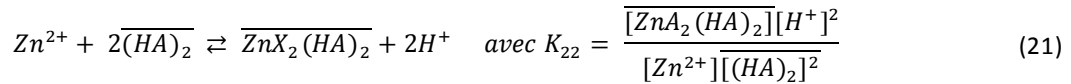
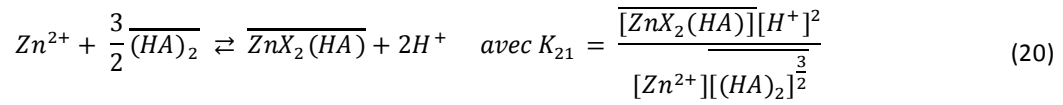


En l'absence de TOPO, HDEHP extrait le gadolinium suivant l'équilibre :



Les auteurs ont déterminé  $K_{ex1} = 1,26$  (pour  $[HDEHP] = 4.10^{-3} M$ ) et  $K_{ex2} = 2,04.10^3 M^{-1}$  (pour  $[HDEHP] = 4.10^{-3} M$  et  $[TOPO] = 2.10^{-3} M$ ).

Juang et al. [72] ont étudié l'extraction du zinc par HDEHP/TOPO en solvant kérosène et milieu sulfate. L'extraction du zinc par HDEHP seul a d'abord été étudiée, les équilibres suivants ont été mis en évidence par des mesures de spectrométrie d'absorption atomique et par la méthode des pentes :



Avec  $K_{21} = 8,02.10^{-3} M^{-1/2}$  et  $K_{22} = 3.89.10^{-3}$ .

Lorsque le TOPO est ajouté, il est constaté un antagonisme, le zinc est alors moins bien extrait. Cette tendance est illustrée sur la Figure 17 qui montre que lorsque la concentration de TOPO devient importante, le coefficient d'extraction du zinc diminue de façon significative.

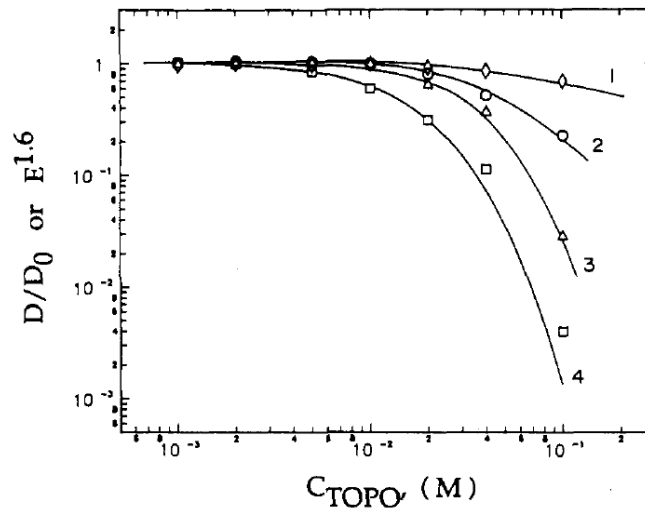
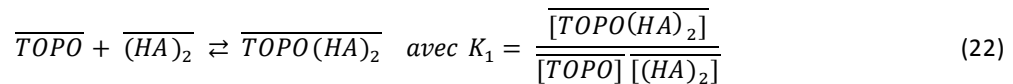
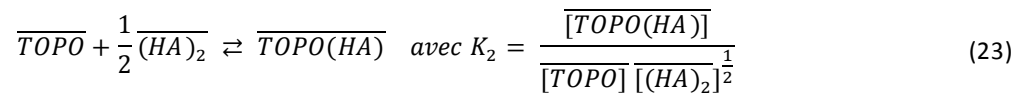


Figure 17 : Effet de la concentration de TOPO sur l'extraction du zinc. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement à des concentrations d'HDEHP de 1,0 M, 0,2 M, 0,1 M et 0,04 M.

Les auteurs expliquent cette diminution par des interactions fortes entre les deux ligands qui conduisent aux équilibres suivants :





Les auteurs donnent  $K_1 = 100 \text{ M}^{-1}$  et  $K_2 = 30,2 \text{ M}^{-1/2}$ . Les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  sont en effet significativement plus élevées que  $K_{21}$  et  $K_{22}$ , ce qui explique l'interaction inter-ligand préférentielle.

D'après les résultats publiés sur l'extraction par les complexes HDEHP, TOPO et par le mélange HDEHP-TOPO, il semblerait que l'extraction des terres rares est facilitée par le mélange des deux ligands puisque l'on constate une synergie pour l'extraction de l'uranium et du gadolinium. Au contraire, l'extraction des métaux de transition est rendue plus difficile lorsque le TOPO est ajouté à l'HDEHP, ce qui est le cas pour le fer et le zinc.

Après avoir étudié les paramètres chimiques influençant les performances du système HDEHP-TOPO, il est intéressant de savoir si un ordre à plus grande échelle existe dans le système étudié. Peu d'études ont été publiées à ce sujet sur le système HDEHP-TOPO, le paragraphe suivant propose des exemples de système analogues étudiés avec une approche multi-échelle.

## Partie 4 : Description multi-échelle de l'extraction liquide-liquide

De façon classique, les systèmes d'extraction liquide-liquide décrits dans la littérature sont étudiés par une approche paramétrique : différents paramètres influençant l'extraction peuvent être étudiés tels que la concentration des différentes espèces, le solvant utilisé, la température, etc. La méthode des pentes, associée à des techniques de dosage et des modèles thermodynamiques, est souvent employée pour déterminer la stœchiométrie moyenne des espèces obtenues en solution à l'issue de l'étape d'extraction.

Cependant, cette approche n'est pas toujours suffisante lorsqu'il s'agit de décrire de façon complète les mécanismes d'extraction. Une description complète de l'organisation des espèces en solution est nécessaire. De plus en plus de travaux récents font appel à une approche multi-échelle. On désigne ici par approche moléculaire l'approche qui consiste à déterminer la stœchiométrie des complexes extraits et à sonder les interactions entre l'ion extrait et les ligands ainsi que les interactions ligand-ligand. L'approche supramoléculaire est l'approche qui consiste à sonder en phase organique l'organisation supramoléculaire des ligands et des complexes contenant le métal extrait ainsi que les interactions entre les différentes espèces.

Le but de cette partie est dans un premier temps de présenter les approches moléculaire et supramoléculaire puis de montrer, à travers des exemples pris dans la littérature, que leur utilisation couplée peut permettre de mieux comprendre certains mécanismes en extraction liquide-liquide.

### 1. L'approche moléculaire

L'approche moléculaire consiste à sonder directement les espèces formées à l'échelle moléculaire et à étudier les interactions entre l'ion extrait et les molécules utilisées pour l'extraire.

L'étape préliminaire consiste à obtenir la stœchiométrie des espèces extraites à partir de l'approche paramétrique. Cette stœchiométrie peut être confirmée par spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS). Une fois la stœchiométrie connue, les interactions ligand-cation ou ligand-ligand peuvent être étudiées au moyen de différentes techniques :

- Les spectroscopies d'absorption des rayons X (EXAFS) et UV-visible permettent d'étudier la première sphère de coordination du cation extrait.
- La spectroscopie IR permet de déterminer les fonctions chimiques impliquées dans l'extraction ou dans les interactions ligand-ligand.
- La spectroscopie RMN permet d'identifier, par mesure des déplacements chimiques, les interactions entre les ligands et les interactions ligand-métal.

Ces techniques dans leur ensemble seront plus précisément décrites dans le chapitre 2 consacré à la méthodologie.

### 2. L'approche supramoléculaire

La chimie supramoléculaire peut être décrite comme la chimie qui considère non plus la molécule isolée en tant qu'ensemble d'atomes mais la molécule comme unité au milieu d'un ensemble d'autres molécules avec lesquelles elle est en interaction [95]. La chimie supramoléculaire a pour but de décrire les interactions entre les molécules ainsi que leur organisation afin d'apporter des réponses relatives aux phénomènes de sélectivité et de transport de matière.

Plusieurs techniques physico-chimiques sont disponibles pour caractériser les interactions entre molécules en phase organique, la structure des organisations supramoléculaires et les interactions entre agrégats :

- Les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles (neutrons et rayons X) permettent de définir la taille des agrégats (diamètre et nombre d'agrégation) ainsi que la concentration d'agrégation critique (CAC). La CAC est la concentration en deçà de laquelle les ligands sont suffisamment dilués pour ne pas s'agréger.

- L'osmométrie à pression de vapeur (VPO) et la tensiométrie à goutte permettent également de déterminer la CAC des ligands.

Cette approche est particulièrement utile lorsque la chimie moléculaire ne permet plus d'expliquer certains phénomènes tels qu'une agrégation facilitée dans certains rapports de concentration ou une meilleure solubilisation d'espèces (cf. paragraphe I-1 sur la synergie de molécules tensioactives).

Un des premiers auteurs à avoir mis en évidence, à partir des années 90, la nécessité de coupler les approches moléculaire et supramoléculaire est Osseo-Asare. Aujourd'hui, de plus en plus de travaux font appel à cette approche couplée afin de donner une vision plus complète des systèmes bi-phasiques organique/aqueux et des phénomènes se déroulant aux interfaces.

### a. L'approche d'Osseo-Asare

Osseo-Asare a publié en 1991 une revue sur le TBP [11]. Le TBP est un extractant efficace très utilisé dans l'industrie hydrométallurgique et nucléaire pour l'extraction d'ions métalliques. Il est en particulier utilisé depuis la fin des années 50 dans le procédé nucléaire PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) afin de séparer l'uranium (VI) du plutonium (IV) du combustible nucléaire usé [96]. Cet extractant a été très étudié par l'approche multi-échelle et il se révèle particulièrement intéressant de par sa ressemblance structurale avec le TOPO (cf. Figure 18).

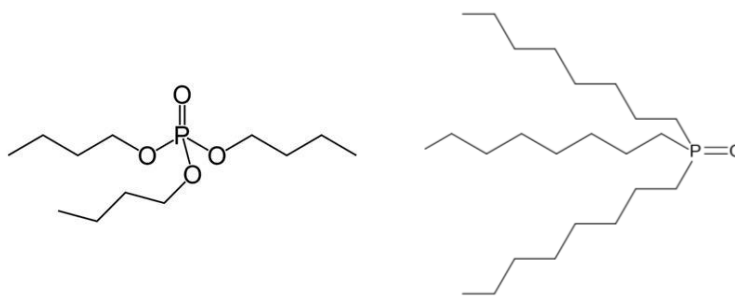


Figure 18 : Les molécules de TBP (à gauche) et de TOPO (à droite)

Osseo-Asare a compilé des mesures de distribution, de viscosité, de conductivité et de masse molaire sur le TBP afin de mettre en évidence la présence d'agrégats et d'expliquer leur rôle dans l'extraction d'ions métalliques.

L'auteur explique l'intérêt croissant porté à ces systèmes par le fait qu'ils sont capables de faire coexister des solutés organiques et inorganiques et qu'ils sont donc particulièrement intéressants pour la conception de nouveaux procédés de séparation. La présence de micelles inverses et de microémulsions favoriserait l'extraction des espèces et la cinétique.

Osseo-Asare s'est tout d'abord intéressé au système TBP-H<sub>2</sub>O-HCl et explique que l'approche classique, basée sur des mesures de stœchiométrie, se révèle incapable d'expliquer l'excès d'espèces initialement présentes en phase aqueuse et solubilisées en phase organique.

Les hypothèses formulées pour tenter d'expliquer cet écart sont les suivantes :

- Le TBP et les complexes formés par le TBP ont une nature amphiphile
- Les complexes TBP-HCl ont tendance à s'agréger
- Les micelles inverses de TBP-HCl sont capables de solubiliser des espèces normalement présentes en phase aqueuse dans leur cœur polaire

Les méthodes alors utilisées pour mettre en évidence les agrégats sont des mesures de viscosité, la spectroscopie infrarouge, la calorimétrie, la RMN et la VPO.

Cependant, ces premières études sur les notions de colloïdes dans les phases organiques d'extraction liquide-liquide ne donnent pas d'information sur la structure et la forme des agrégats obtenus. La caractérisation

directe des agrégats en phase organique a par exemple été réalisée pour étudier le phénomène d'apparition de troisième phase.

#### b. Etude des phénomènes d'apparition de troisième phase

Ce paragraphe sur les phénomènes d'apparition de troisième phase permet d'illustrer l'apport de l'approche supramoléculaire pour l'explication de mécanismes à la base des procédés d'extraction liquide-liquide.

Dans le domaine du retraitement du combustible nucléaire usé, les phénomènes d'apparition de troisième phase sont des problèmes récurrents qui doivent absolument être évités car :

- Ils nuisent au bon déroulement du procédé, la troisième phase n'ayant alors plus les mêmes propriétés physico-chimiques que la phase organique (problèmes de viscosité notamment)
- Ils peuvent entraîner une concentration de la matière nucléaire (phénomène de criticité)

Les premières études de ces phénomènes sont avant tout des études paramétriques qui permettent de fixer les conditions d'utilisation du procédé sans apparition de troisième phase. Les études utilisant une approche multi-échelle pour expliquer les phénomènes de troisième phase datent de la fin des années 90 [13][12].

Erlinger et al. [13][12] ont étudié un extractant malonamide amphiphile (DMDBTDMA – Dimethyldibutyltetradecylmalonamide) utilisé dans le procédé DIAMEX.

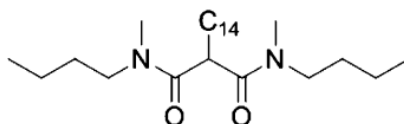


Figure 19 : La molécule de DMDBTDMA

Cette étude repose sur des mesures d'extraction d'eau et d'acide, de conductivité et de diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA, SAXS en anglais) et a permis de mettre en évidence que le phénomène d'apparition de troisième phase est dû à des interactions attractives entre agrégats dans la phase organique en présence d'un excès de solvant.

Ellis et Antonio ont publié en 2012 [14] une étude très complète sur le système Ce(III)-DMDBTDMA, également dans le cadre du procédé DIAMEX, mêlant les approches moléculaire et supramoléculaire, montrant ainsi que la compréhension totale du système ne peut être envisagée en négligeant l'une des deux approches. Le procédé DIAMEX est mis en œuvre avec une acidité nitrique de 3M. Les études précédentes s'accordent sur le fait que cette concentration résulte d'un bon compromis entre l'apport d'anions nitrates participant à l'équilibre d'extraction du cérium et la compétition entre l'extraction d'acide et celle du métal.

Des études EXAFS, IR et SAXS ont permis d'apporter des éléments de compréhension pour expliquer ces observations :

- En milieu neutre, dans la phase organique, il y a prédominance de petits agrégats apparentés à des micelles peu hydratées. Après extraction du cérium, les agrégats gonflent et incorporent un peu plus d'eau. L'hydratation de la phase organique conduit à une réorganisation supramoléculaire : des micelles plus grandes se forment, ce qui est défavorable pour l'extraction du cérium.
- Lorsque la phase organique a été pré-équilibrée avec une phase aqueuse acide, il y a prédominance d'agrégats plus grands et hydratés qui incorporent de l'acide nitrique. Le cérium peut ainsi plus facilement entrer dans ces cavités, en déplaçant l'acide nitrique hors de la cavité. L'acide favorise donc indirectement l'extraction du cérium bien qu'au départ il ne semble pas directement impliqué dans le mécanisme d'extraction

Cette étude est donc un bon exemple de l'apport de la chimie supramoléculaire, en complément avec la chimie moléculaire, pour la compréhension exhaustive de systèmes chimiques.

c. Approche supramoléculaire pour l'étude du système HDEHP/TOPO

L'étude publiée en 2012 par Dourdain et al. [88] porte sur le procédé HDEHP/TOPO avec deux approches : une approche thermodynamique (détermination de l'énergie libre de formation des micelles) et une approche supramoléculaire (par diffusion de neutrons/rayons X aux petits angles (SANS/SAXS) et par SLS (diffusion statique de la lumière)). Cette étude exploite les théories développées pour les micelles de tensioactifs pour étudier les phénomènes d'agrégation synergique dans le système HDEHP/TOPO.

L'étude de l'extraction de l'uranium et du fer a permis de remonter que l'extraction de l'uranium est synergique et que celle du fer ne l'est pas (voir Figure 20).

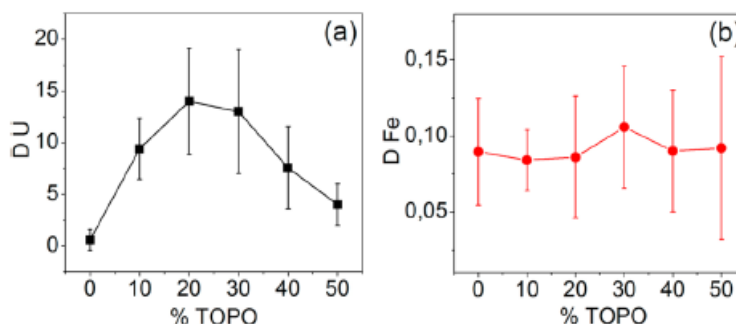


Figure 20 : Extraction de l'uranium (a) et du fer (b) pour une concentration totale d'extractants (HDEHP+TOPO) de 0,5 mol/L. L'abscisse représente la fraction molaire de TOPO

Des mesures de diffusion de rayons X (SAXS) ont permis de caractériser la forme des agrégats formés par HDEHP et TOPO et sont représentées sur la Figure 21.

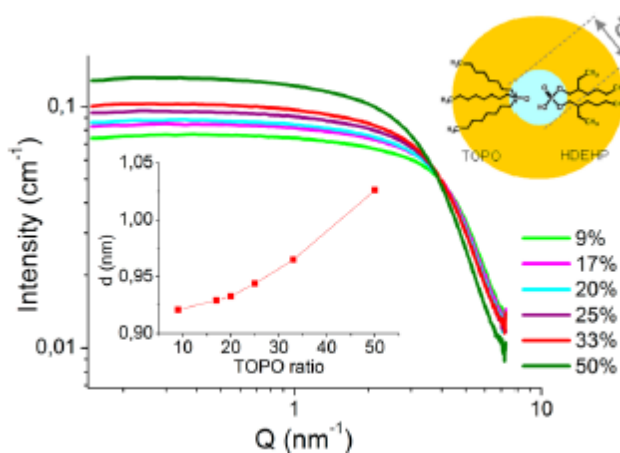


Figure 21 : Données SAXS, échantillons de phases organiques contenant HDEHP/TOPO avec différents ratios de TOPO. Figure interne : calcul du diamètre du cœur de l'agrégat à partir des données SAXS

La présence d'un plateau aux petits angles et la décroissance aux grands angles proportionnelle à  $Q^{-4}$  sont caractéristiques d'agrégats globulaires. De plus la forme du signal montre qu'il y a peu d'interactions inter-agrégats. Il apparaît que la taille du cœur des agrégats augmente avec le ratio de TOPO, sans qu'aucune inflexion n'apparaisse au ratio synergique de 20%.

En considérant que les molécules HDEHP et TOPO peuvent être assimilées à un mélange de molécules tensioactives, la concentration de ligands à partir de laquelle des agrégats commencent à se former dans le milieu a été déterminée pour chaque ratio de TOPO. Par analogie à la concentration micellaire critique déterminée pour les tensioactifs, cette concentration a été nommée CAC pour Concentration d'Agrégation Critique.

La CAC du système HDEHP/TOPO/uranium/fer a été déterminée par des mesures conjointes de diffusion de neutrons/rayons X aux petits angles et de tensiométrie (voir Figure 22).

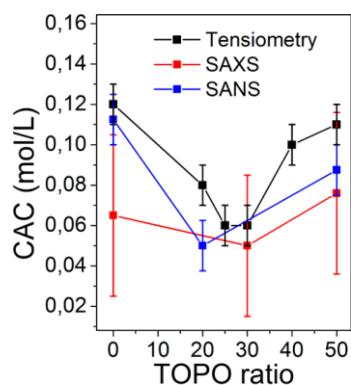


Figure 22 : Détermination de la CAC en fonction de la fraction molaire de TOPO du système HDEHP/TOPO/U/Fe par tensiométrie, SANS et SAXS

Les résultats obtenus montrent que la CAC diminue significativement autour d'une fraction molaire de TOPO de 20 à 30%, ce qui implique un changement de l'agrégation du système dans les conditions synergiques d'extraction de l'uranium.

En reliant la CAC à l'énergie libre de formation des agrégats d'HDEHP et TOPO, il est ainsi montré que l'extraction synergique d'uranium est concomitante à un état d'agrégation favorable des molécules extractantes.



### Conclusion

L'extraction de l'uranium issu des minerais phosphoriques fait appel à des mécanismes d'extraction synergique. En extraction liquide-liquide, divers mécanismes peuvent être à l'origine de la synergie et sont mal compris, comme en témoigne le système d'extraction HDEHP/TOPO.

De nombreuses études ont été publiées sur ce système et son utilisation pour extraire l'uranium des minerais phosphoriques :

- La littérature reporte les propriétés chimiques des molécules HDEHP et TOPO en ce qui concerne leur mode d'extraction, d'agrégation, de partage, etc.
- Les paramètres expérimentaux influençant les performances d'extraction sont également connus. De nombreuses données existent notamment sur l'influence de l'acidité de la phase aqueuse, de la température ou des concentrations en molécules extractantes. Les mesures des coefficients de distribution de l'uranium indiquent que le ratio synergique optimal est d'environ quatre molécules d'HDEHP pour une molécule de TOPO quelles que soient les conditions expérimentales.
- La stœchiométrie des complexes impliqués dans l'extraction a été caractérisée à partir de l'analyse des coefficients de distribution de l'uranium en fonction des concentrations en extractants. Ces études suggèrent la présence de complexes mixtes impliquant les deux extractants. Une étude spectroscopique récente par SLRT a confirmé la présence de deux extractants dans la sphère de coordination de l'uranium [87]. Cependant ces études ne s'accordent pas sur une stœchiométrie précise.

Ainsi des incertitudes subsistent quant à la stœchiométrie des complexes extraits. L'organisation moléculaire autour du métal extrait n'a été que partiellement élucidée. L'organisation des extractants entre eux avant contact à une phase aqueuse n'a pas été caractérisée. Ces études ne permettent pas de comprendre pourquoi l'extraction d'uranium augmente jusqu'au rapport synergique d'environ 20% de TOPO puis diminue.

Une étude approfondie de l'organisation moléculaire et supramoléculaire de ce système dans la phase organique permettrait de mieux comprendre les mécanismes synergiques. L'étude conjointe d'un système extractant à plusieurs échelles, de la sphère de coordination du cation jusqu'à l'arrangement supramoléculaire des ligands fait partie des nouvelles voies d'étude susceptibles d'améliorer la compréhension des mécanismes synergiques.

En effet, les molécules d'HDEHP et de TOPO présentent la spécificité d'être des molécules amphiphiles. En phase organique, elles peuvent se réarranger en formant de petits agrégats assimilables à des micelles inverses : les têtes polaires des molécules sont dirigées vers le centre des agrégats tandis que les chaînes apolaires assurent la solubilité de l'ensemble en phase organique.

Pour bien comprendre ces systèmes, il est donc fondamental d'étudier deux aspects. Le premier concerne l'étude de l'interaction entre le cation métallique et les molécules extractantes, mais aussi les interactions entre les molécules extractantes, il s'agit de l'approche moléculaire.

Le deuxième aspect concerne l'organisation supramoléculaire des ligands. En faisant l'analogie entre les molécules extractantes et les molécules tensioactives, cette approche permet de caractériser et décrire l'état d'organisation d'un système d'extractants, que ce soit avant ou après contact avec la phase aqueuse et donc avec ou sans phénomènes de complexation. Ainsi le complexe peut être assimilé à un agrégat voire à une micelle inverse capable de solubiliser en son cœur des solutés hydrophiles. Bien qu'elle ne soit pas très récente, cette approche a été relativement peu utilisée mais devrait apporter de nouveaux éléments quant à l'origine des mécanismes synergiques. Cette approche multi-échelle est schématisée sur la Figure 23.

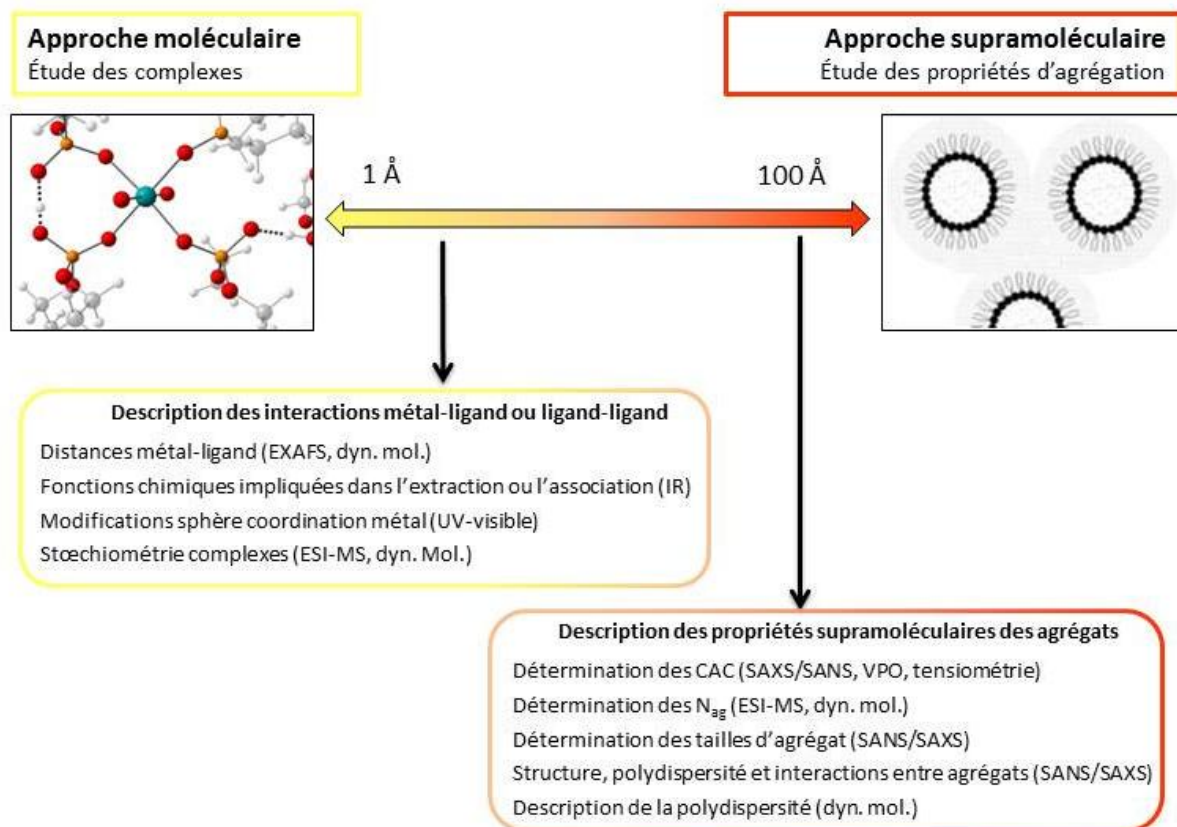


Figure 23 : Description schématique de l'approche multi-échelle



## **Chapitre 2 : Méthodologie**



## Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>55</b>
1. Préparation des solutions.....	55
2. Dosage des phases organiques.....	56
a. Dosage d'eau par la méthode de Karl Fischer.....	56
b. Dosage d'ions métalliques par ICP-OES après dés extraction des phases organiques.....	56
3. Spéciation en phase organique.....	56
a. Spectroscopie infrarouge.....	56
b. Spectrophotométrie UV-visible.....	57
c. Spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS).....	57
d. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	60
e. Spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS).....	61
i. Principe.....	61
ii. Interprétation des spectres.....	63
4. Agrégation en phase organique.....	64
a. Osmométrie à pression de vapeur (VPO).....	64
i. Principe.....	64
ii. Appareillage.....	64
iii. Calibration de l'appareil.....	65
iv. Réalisation des mesures.....	66
v. Exploitation des résultats.....	66
b. Tensiométrie à goutte.....	67
c. Diffusion de rayonnement aux petits angles.....	68
i. Cas de la diffusion de neutrons.....	69
ii. Cas de la diffusion de rayons X.....	69
iii. Expression du facteur de structure.....	71
iv. Expression du facteur de forme.....	71
v. Calcul des volumes moléculaires des espèces présentes en phase organique.....	72
vi. Calcul des densités de longueur de diffusion.....	73
vii. Ajustement des données.....	73



## Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire la méthodologie suivie pour déterminer la structure des phases organiques. Des approches moléculaires et supramoléculaires ont été utilisées pour décrire l'environnement des ions en solution et l'environnement des extractants en présence et en l'absence de métaux. Dans une première partie, la préparation des phases organiques est explicitée. Les principales techniques expérimentales utilisées pour étudier la spéciation des cations métalliques en solution sont ensuite décrites. Dans la dernière partie sont abordées les techniques permettant d'étudier l'agrégation des espèces en solution, c'est-à-dire l'analyse des solutions du point de vue de l'extractant.

### 1. Préparation des solutions

Au cours de ce travail, les études expérimentales et théoriques ont principalement porté sur les phases organiques de ligands HDEHP/TOPO ou des molécules bifonctionnelles de la famille de la DEHCNPB (voir Figure 24), contactées ou non à des phases aqueuses contenant des cations métalliques (uranyle et fer) et de l'acide phosphorique.

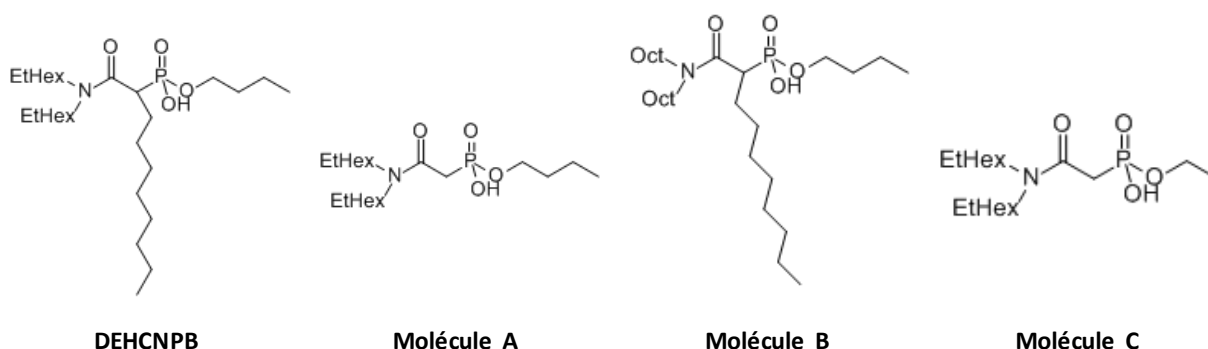


Figure 24 : DEHCNPB et molécules bifonctionnelles de la famille de la DEHCNPB (molécule A, B et C)

L'ensemble des produits chimiques utilisés est décrit en annexe A. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est le n-dodécane sauf pour l'osmométrie à pression de vapeur (VPO) qui requiert un solvant suffisamment volatil : l'heptane. Des mesures supplémentaires ont également été effectuées dans l'heptane afin de déterminer les compositions des phases organiques utilisées dans les simulations de dynamique moléculaire qui ne peuvent être effectuées pour le solvant dodécane.

L'extraction liquide-liquide a été utilisée pour préparer les échantillons de phase organique contactée à une phase aqueuse. Elle permet d'extraire sélectivement un sel métallique ou autre d'une phase aqueuse vers une phase organique contenant des ligands organiques ayant une bonne affinité avec l'espèce à extraire.

En pratique, au laboratoire, les extractions liquide-liquide ont été réalisées de la façon suivante :

- Préparation indépendante des phases organique et aqueuse :
  - o Les phases organiques contiennent des concentrations d'extractant allant de 0,001 à 0,8 mol/L.
  - o Les phases aqueuses contiennent des sels d'uranyle (de 0 à  $5,2 \cdot 10^{-2}$  mol/L), de fer (de 0 à  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mol/L) et de l'acide phosphorique (de 0 à 5 mol/L).
- Mise en contact à volume égal des deux phases dans un récipient fermé. Les phases organiques ne sont pas préalablement équilibrées avant l'extraction liquide-liquide car les systèmes étudiés n'extraient que très peu d'acide [35][86].
- Agitation mécanique pendant une heure à température ambiante.
- Décantation par mise au repos des phases organiques, et séparation des phases pour analyse.

Les volumes utilisés pour réaliser les expériences d'extraction varient de 200  $\mu$ L à 9 mL.



## 2. Dosage des phases organiques

Certaines techniques utilisées au cours de ce travail de thèse, comme la dynamique moléculaire ou la diffusion de rayonnement aux petits angles, requièrent de connaître précisément la composition des phases organiques. Ce paragraphe recense les techniques de dosage utilisées.

### a. Dosage d'eau par la méthode de Karl Fischer

Les dosages d'eau en phase organique ont été réalisés par coulométrie Karl Fischer sur un coulomètre 831 KF de marque Metrohm. Le principe de la coulométrie Karl Fischer repose sur une réaction totale entre le diiode et l'eau en présence d'une base comme substance tampon :



La méthode coulométrique permet de générer directement l'iode par voie électrochimique jusqu'à ce que de l'iode non réactif soit détecté. La mesure du courant nécessaire à la production d'iode permet alors de calculer la concentration d'eau. La méthode coulométrique est une méthode précise qui permet de déterminer la masse d'eau dans un échantillon à 0,1 µg près.

### b. Dosage d'ions métalliques par ICP-OES après désextraction des phases organiques

Les espèces métalliques contenues en phase organique sont dosées par un appareil ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) de la marque Spectro Arcos. Cet appareil permet en principe de doser directement des espèces métalliques présentes en phase organique et en phase aqueuse. Cependant, l'analyse directe de phases organiques est plus compliquée car l'appareil s'encrasse très vite à cause de dépôts carbonés. Afin de contourner ce problème, les phases organiques sont désextraites par extraction liquide-liquide à l'aide d'une phase aqueuse de désextraction, les espèces métalliques transférées en phase aqueuse peuvent ainsi être dosées.

Dans le cas de l'uranium, le carbonate d'ammonium à 0,5 mol/L a été utilisé. Le protocole suivi résulte des travaux de Blake et al. [90] : pour une désextraction totale, un plus grand volume de phase aqueuse est utilisé (généralement cinq volumes de phase aqueuse pour un volume de phase organique). La durée de l'étape de désextraction est fixée à 5 min.

Dans le cas du fer, c'est l'acide oxalique à 0,5 mol/L qui est utilisé pour désextraire les phases organiques. Le choix de l'acide oxalique comme solution de désextraction provient de tests empiriques. Le protocole suivi résulte de l'étude de Singh et al. [91] : afin que l'extraction soit totale, une première extraction liquide-liquide à volume égal a lieu pendant 20 min puis les phases sont séparées. Un volume de solution d'acide oxalique fraîche est utilisé pour désextraire une nouvelle fois la phase organique préalablement utilisée. A la fin de l'opération, les deux phases aqueuses sont réunies puis dosées par ICP-OES en tenant compte de la dilution.

La technique de dosage par ICP-OES requiert l'utilisation d'une gamme étalon pour chaque élément à mesurer et possède une précision de l'ordre du µg/g. L'ICP-OES a été utilisée pour doser le fer et l'uranium dans les phases aqueuses après extraction liquide-liquide et dans les phases aqueuses de désextraction.

## 3. Spéciation en phase organique

### a. Spectroscopie infrarouge

Dans le cadre de cette étude, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour déterminer les fonctions chimiques des ligands impliquées dans l'extraction des métaux et pour détecter des associations entre molécules. L'acquisition des spectres a été effectuée sur un spectromètre Perkin Elmer à transformée de Fourier fonctionnant avec une cellule ATR (Attenuated Total Reflectance).

La première étape de l'étude de spectroscopie infrarouge a consisté à étudier les spectres des ligands seuls afin de pouvoir attribuer leurs bandes de vibration caractéristiques. Dans une seconde étape, l'influence des autres espèces (ligand ou sel métallique) sur la position et l'intensité de ces bandes a été analysée.

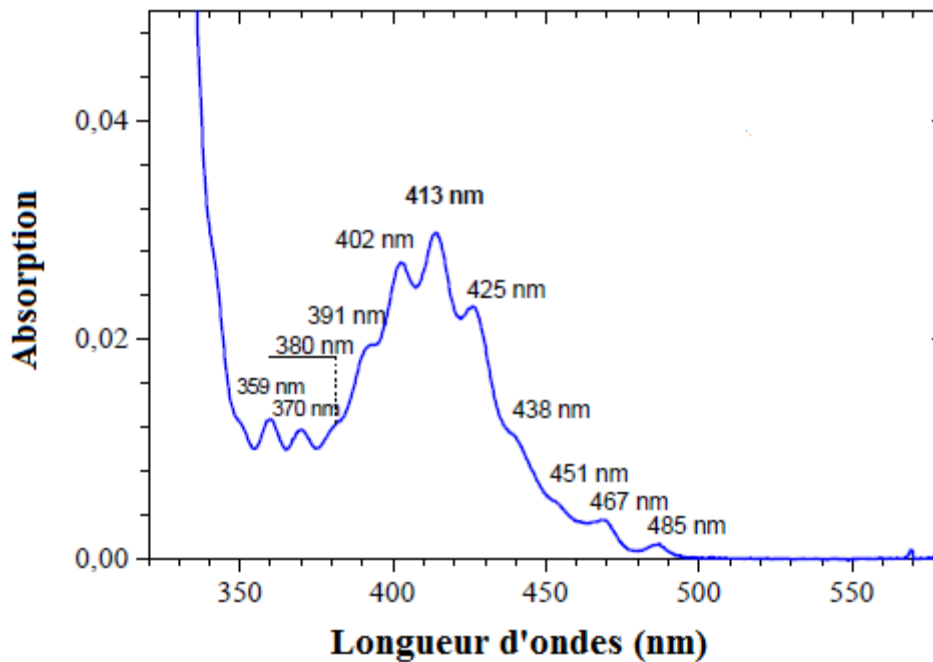
Les bandes d'intérêt pour les systèmes étudiés sont présentées dans le Tableau 9.

**Tableau 9 : Bandes et fréquences de vibration étudiées par spectroscopie infrarouge**

	Bande	Fréquence
HDEHP	v(P=O)	1320 - 1140 $\text{cm}^{-1}$
	v(P-O-C)	1088 - 920 $\text{cm}^{-1}$
	v(P-O-H)	1040 - 909 $\text{cm}^{-1}$
TOPO	v(P=O)	1320 - 1140 $\text{cm}^{-1}$
DEHCNPB	v(C=O)	1695 - 1630 $\text{cm}^{-1}$
	v(P-O-C)	1088 - 920 $\text{cm}^{-1}$
	v(P-O-H)	1040 - 909 $\text{cm}^{-1}$
Uranyle	v(U-O)	930 $\text{cm}^{-1}$

### b. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour sonder l'environnement du cation uranyle. L'uranyle possède un signal caractéristique dans le visible entre 350 et 500 nm [97] (voir Figure 25). Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre Varian Cary 50 avec une cellule d'1 cm d'épaisseur et les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel CaryWin UV.



**Figure 25 : Spectre UV-visible de l'uranyle libre en phase aqueuse [97]**  
Conditions :  $[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{aq}} = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 0,1M  $\text{NaClO}_4$ , 25°C, épaisseur de cellule 1 cm

Lorsque l'uranyle est complexé en phase organique, le spectre UV-visible est alors modifié : l'intensité et la position des bandes évoluent. L'observation de ces modifications traduit l'existence d'interactions entre les espèces ajoutées et l'uranyle et peut permettre de suivre l'association de molécules et l'apparition ou la disparition de complexes.

### c. Spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS)

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique d'analyse utilisant l'interaction rayonnement-matière. Les rayons X utilisés en EXAFS sont produits par rayonnement synchrotron. La spectroscopie d'absorption X permet d'accéder à la nature et à la position des voisins de l'ion absorbeur et se révèle être un outil intéressant pour l'étude non destructive de la spéciation des actinides [98][99][100][101].

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons de niveaux de cœur d'un atome par absorption d'un photon X vers un niveau vacant (voir Figure 26). Pour obtenir la partie EXAFS du spectre, il faut que l'énergie incidente des photons soit sensiblement supérieure à l'énergie de liaison  $E_0$  de l'électron de cœur considéré.

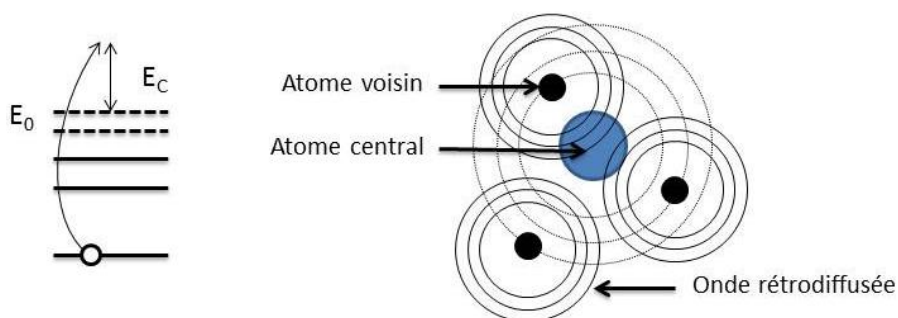


Figure 26 : EXAFS, schéma de principe. A gauche : excitation d'un électron de niveau de cœur vers un niveau vide qui acquiert une énergie  $E_c$ . A droite : rétrodiffusion de l'onde produite par le photoélectron par les atomes voisins de l'atome central

Dans le cas du seuil  $L_{III}$  de l'uranium, cette énergie de liaison est de 17166 eV. La partie EXAFS est comprise dans un domaine allant de 50 eV à environ 1000 eV au-delà du seuil  $E_0$ . Le photoélectron a alors une énergie cinétique élevée, sa durée de vie est faible et les processus de diffusion simples sont majoritaires. Le photoélectron est rétrodiffusé par les premiers voisins de l'atome dont il a été éjecté (voir Figure 26). Il se produit des phénomènes d'interférence entre l'électron éjecté de l'atome et les nuages électroniques des atomes environnants. Ce sont ces interférences qui se traduisent sur le spectre d'absorption par la présence d'oscillations amorties qui s'étendent sur environ 1000 eV après le seuil.

L'EXAFS permet d'étudier l'environnement local d'un élément par le choix de l'un de ses seuils d'absorption. Cette technique est donc particulièrement bien adaptée à cette étude puisqu'elle permet d'étudier la spéciation de l'uranium. Les distances absorbeurs-voisins sont obtenues en simulant les oscillations EXAFS extraites du spectre d'absorption, constituées d'une somme de sinusoides amorties, correspondant chacune à un chemin de diffusion. L'analyse des différentes composantes de ces signaux s'effectue par analyse de Fourier. Les paramètres structuraux sont ainsi obtenus par ajustement de la courbe expérimentale à une courbe théorique.

Les mesures EXAFS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin, sur la ligne de lumière MARS, dédiée à l'étude d'échantillons radioactifs. Cette ligne comporte un monochromateur à double cristaux refroidi par eau et les spectres sont enregistrés en mode transmission. Les spectres d'absorption X ont été enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'uranium (17 166 eV) [102]. Une calibration a été réalisée au seuil K de l'yttrium, dont l'énergie est proche du seuil  $L_{III}$  de l'uranium (17038 eV). Le traitement des données a été effectué avec le code Athena [103]. L'énergie d'ionisation  $E_0$  est fixée au maximum d'absorption du seuil. Une fonction linéaire est soustraite au pré-seuil et une combinaison de fonctions « splines » cubiques est soustraite au seuil selon la procédure de Lengeler-Eisenberger [104].

Le spectre d'absorption X d'un échantillon mesuré à SOLEIL au seuil  $L_{III}$  de l'uranium est représenté sur la Figure 27.

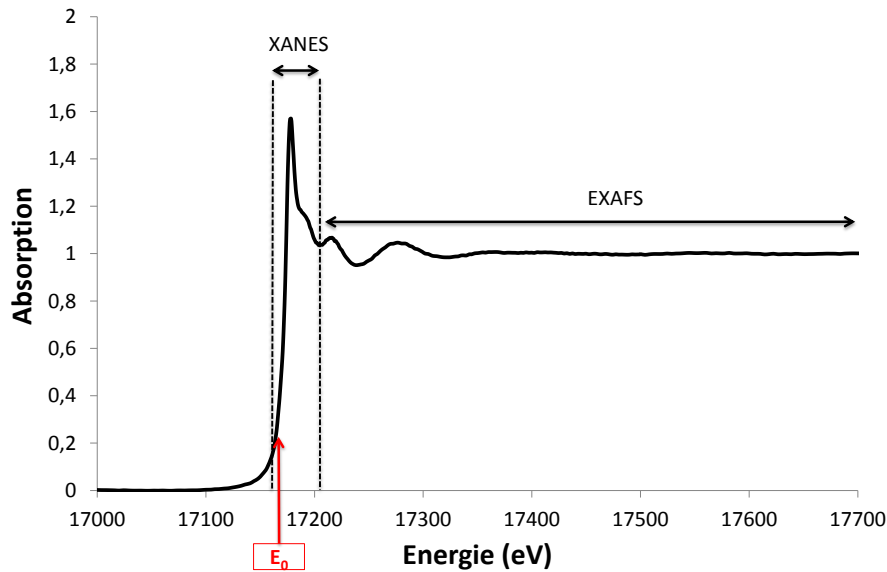


Figure 27 : Spectre d'absorption X d'un échantillon uranium (VI)/HDEHP obtenu expérimentalement sur la ligne MARS de SOLEIL

Dans la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) du spectre, l'épaule qui apparaît sur le pic est caractéristique de l'uranium (VI) et est dû à la présence des oxygènes [105].

A partir du signal obtenu expérimentalement (absorption =  $f(\text{énergie})$ ), on exprime le vecteur d'onde du photoélectron, appelé  $k$ , comme une fonction de l'énergie du photon incident :

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (E - E_0)}{h^2}} \quad (25)$$

Avec :

- $m_e$  : masse de l'électron
- $h$  : constante de Planck
- $E$  : énergie du photon incident
- $E_0$  : énergie d'ionisation

Le signal EXAFS, fonction du vecteur d'onde  $k$ , s'exprime de la façon suivante [106]:

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^N \frac{S_0^2}{k r_i^2} N_i |f_i(\theta, k, r_i)| \sin(2kr_i + \Phi_i(k) + 2\delta_c(k)) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2r_i}{\lambda(k)}} \quad (26)$$

Il existe deux types de paramètres dans la formule de  $\chi(k)$  : les paramètres électroniques et les paramètres structuraux.

Les paramètres électroniques sont :

- $S_0^2$  le terme de réduction due aux effets multi-électroniques
- $\lambda(k)$  le libre parcours moyen de l'électron éjecté
- $f_i(\theta, k, r_i)$  l'amplitude de diffusion renvoyée dans la direction  $\theta$  par rapport à la direction de l'onde incidente, au site  $i$
- $\delta_c(k)$  le déphasage dû à l'atome central
- $\Phi_i(k)$  le déphasage dû à l'atome rétrodiffuseur pour le chemin  $i$

Les paramètres structuraux sont :

- $\sigma_i$  le facteur de Debye-Waller pour le chemin  $i$
- $r_i$  la longueur effective du chemin  $i$
- $N_i$  le nombre d'atomes voisins de type  $i$

Dans la pratique, ce signal est souvent multiplié par une puissance de  $k$  (en général  $k^3$ ) afin de renforcer le signal à haut  $k$ . L'analyse par transformée de Fourier des oscillations (effectuée de l'espace des  $k$  vers celui des distances) donne la distribution, en termes de probabilité, des atomes voisins autour de l'atome absorbé en fonction de leur distance (voir Figure 28).

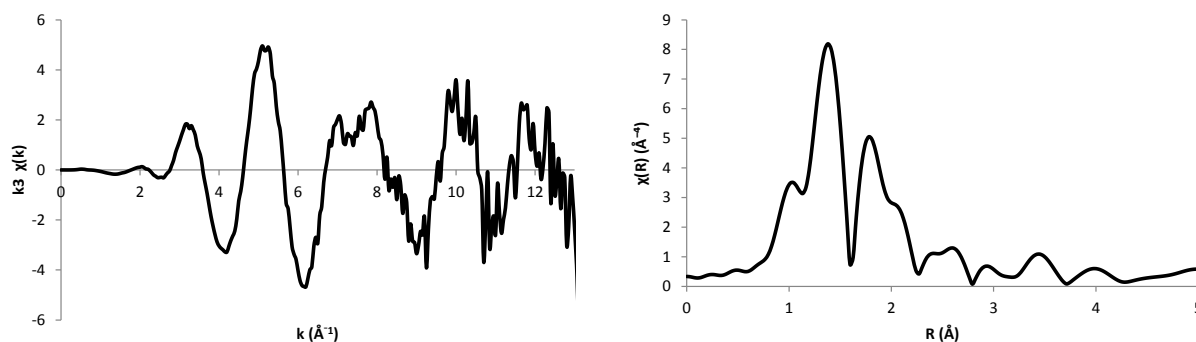


Figure 28 : Oscillations EXAFS (à gauche) et fonction de distribution pseudo-radiale pour  $2 \text{\AA}^{-1} < k < 12,5 \text{\AA}^{-1}$  (à droite) d'un échantillon uranium (VI)/HDEHP obtenu expérimentalement sur la ligne MARS de SOLEIL

Afin d'ajuster les données EXAFS, des structures moléculaires hypothétiques ont été construites grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT – Density Functional Theory). Différentes structures ont ainsi été testées pour un seul échantillon. A partir des coordonnées atomiques de ces structures, le programme FEFF (version 8.4) a été utilisé pour calculer les contributions de chaque chemin de diffusion (simple et multiple) afin d'extraire pour chacun la phase et l'amplitude des oscillations [107]. Ces phases et amplitudes sont ensuite utilisées comme données d'entrée dans le programme Artemis (version 0.8.012) pour ajuster les données expérimentales [103]. L'écart entre les données ajustées et expérimentales est évalué par le calcul du R-factor basé sur la méthode des moindres carrés. Ce calcul est réalisé sur l'ensemble des points expérimentaux :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{ajust}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}})^2} \quad (27)$$

$y^{\text{exp}}$  et  $y^{\text{ajust}}$  représentent respectivement les données expérimentales et ajustées et  $n$  le nombre de points expérimentaux.

On considère généralement qu'un ajustement est correct lorsque son R-factor est inférieur à 5%. Ce coefficient est à considérer en tout dernier lieu, lorsque l'ajustement est fini et qu'il ne comporte aucune aberration (distances correctes, facteurs de Debye-Waller positifs, etc).

#### d. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire a été mise en œuvre sur différentes phases organiques afin de mettre en évidence l'influence des différents constituants de la phase organique sur les déplacements chimiques observés. Deux types de noyaux ont été étudiés par RMN : l'hydrogène et le phosphore, qui possèdent des spins non nuls, permettant la mesure RMN. Le suivi des déplacements chimiques de ces deux noyaux permet de suivre l'acidité des protons, d'estimer la quantité d'eau et d'acide phosphorique en solution et de détecter des interactions entre molécules. Les expériences ont été faites sur un appareil de marque Bruker à 400 MHz avec une séquence d'impulsion de type ZG. Les spectres RMN obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel ACDLabs 10.0. Le traitement des spectres permet de connaître le déplacement chimique des pics ainsi que leur

intégration relative, c'est-à-dire le nombre de protons équivalents (ou d'atomes de  $^{31}\text{P}$  équivalents) représentés par un pic (Figure 29).

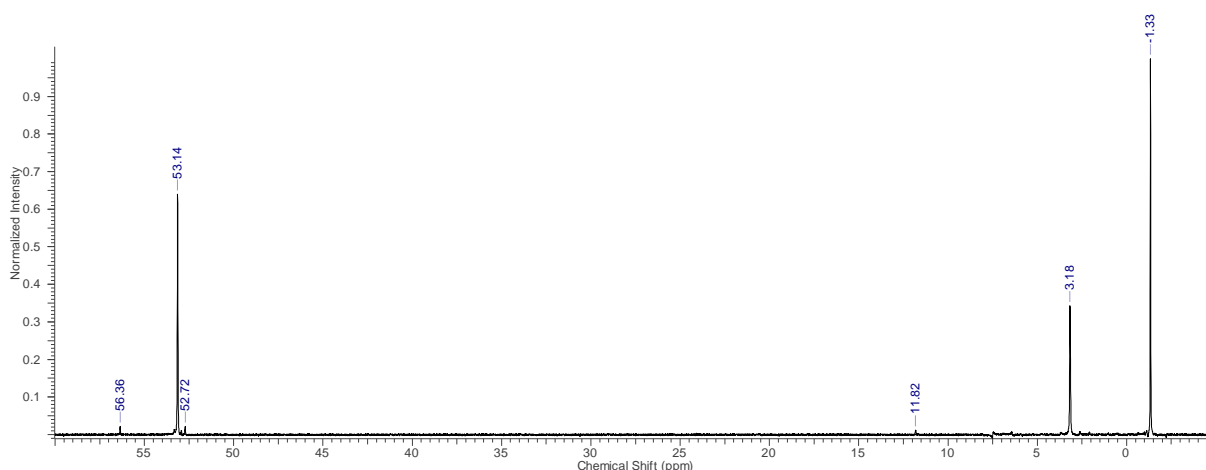


Figure 29 : Spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  d'une phase organique HDEHP/TOPO (TOPO 50%) contactée à une phase aqueuse  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\text{M}$

Toutes les expériences RMN ont été réalisées en solvant dodécane hydrogéné/dodécane deutéré avec un rapport volumique de 4/1. L'introduction de dodécane deutéré permet d'avoir une fréquence de référence pour ajuster les fréquences de vibration des noyaux. Les expériences de RMN ont été réalisées avec une concentration totale de ligands de 0,25 mol/L et les pics ont été attribués à partir des tables de déplacements chimiques.

#### e. Spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS)

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) a été utilisée pour caractériser la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO/uranium.

##### i. Principe

Cette méthode analytique consiste à séparer des molécules, préalablement ionisées et transférées en phase gazeuse en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un microTOF-QIII de la marque Brüker et dispose d'une source d'ionisation électrospray et d'un analyseur à temps de vol. Cet appareil permet de détecter des espèces dont le rapport  $m/z$  est compris entre 20 et 40 000 et a été utilisé avec une tension de cône comprise entre 0 et 200 V. A partir d'ions déterminés en phase gaz, l'ESI-MS permet d'avoir accès à des informations sur les espèces présentes en solution [108][109][110].

L'ionisation électrospray s'effectue à pression atmosphérique et à température ambiante. L'échantillon en solution est introduit dans l'appareil à travers une aiguille métallique portée à un potentiel de plusieurs kilovolts. Il en résulte la formation de gouttelettes mono- ou poly-chargées, qui conduisent, par désolvatation, à des ions en phase gazeuse. Le schéma suivant détaille les mécanismes d'ionisation électrospray. Comme l'indique la Figure 30, lors de l'évaporation du solvant, la taille des gouttelettes diminue jusqu'à ce que les répulsions électrostatiques entre charges de même signe à leur surface soient telles qu'il se produit une explosion coulombienne [111].

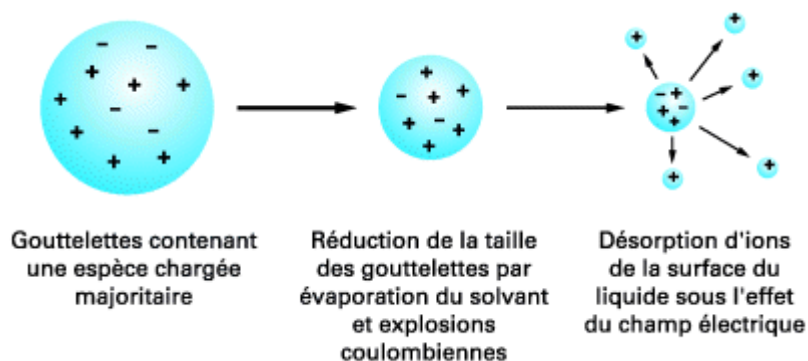


Figure 30 : Mécanismes d'ionisation électrospray [111]

Les espèces ainsi formées arrivent sur l'analyseur TOF (Time of Flight) qui mesure le temps de vol des ions préalablement accélérés dans un champ électrostatique. Les ions sont alors triés suivant leur temps de vol qui va dépendre de leur masse et du nombre de charges qu'ils comportent.

Les échantillons étudiés par ESI-MS ont tous été dilués dans le méthanol. Le solvant de dilution revêt une grande importance en ESI-MS. Afin de faciliter l'ionisation, il est préférable d'éviter des solvants organiques apolaires seuls. De plus, les phases éluantes doivent être relativement volatiles, c'est pourquoi le méthanol a été utilisé. Il est souvent nécessaire de fortement diluer les échantillons étudiés car les appareils donnent de meilleures réponses pour les échantillons dilués alors que les échantillons concentrés ont tendance à boucher les capillaires.

Les spectres résultant de l'analyse électrospray comportent un ensemble de pics dont l'abscisse est le rapport  $m/z$  et l'ordonnée est l'intensité des pics (Figure 31).

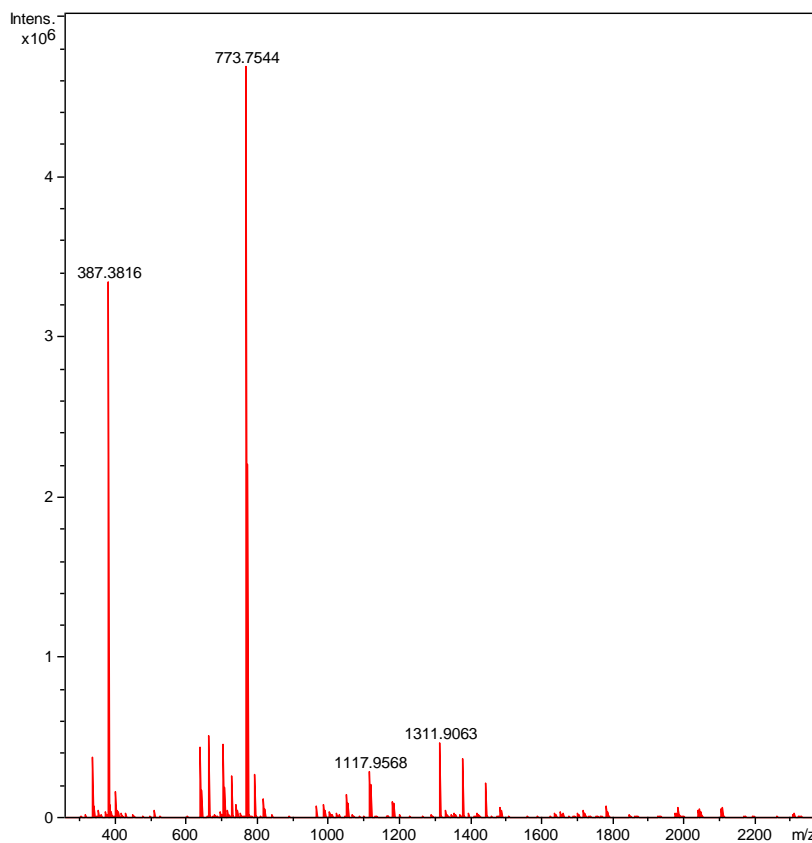


Figure 31: Exemple de spectre ESI-MS d'une phase organique HDEHP/TOPO/dodécane

L'intensité des pics sur les spectres n'est pas directement proportionnelle à la quantité d'espèces présentes et dépend notamment du facteur de réponse de l'espèce. L'ESI-MS est donc une méthode qualitative.

ii. Interprétation des spectres

L'interprétation des spectres se fait à l'aide d'un logiciel qui va permettre de calculer précisément le rapport masse/charge des complexes attendus afin de comparer les pics théoriques aux pics expérimentaux. Il est à noter qu'un même complexe peut être représenté par plusieurs pics sur les spectres expérimentaux. L'existence de plusieurs pics pour une même espèce provient souvent de la composition isotopique ou de la perte (ou du gain) d'espèces labiles comme des protons, les pics sont alors séparés d'une unité sur le spectre lorsque la charge est de 1.

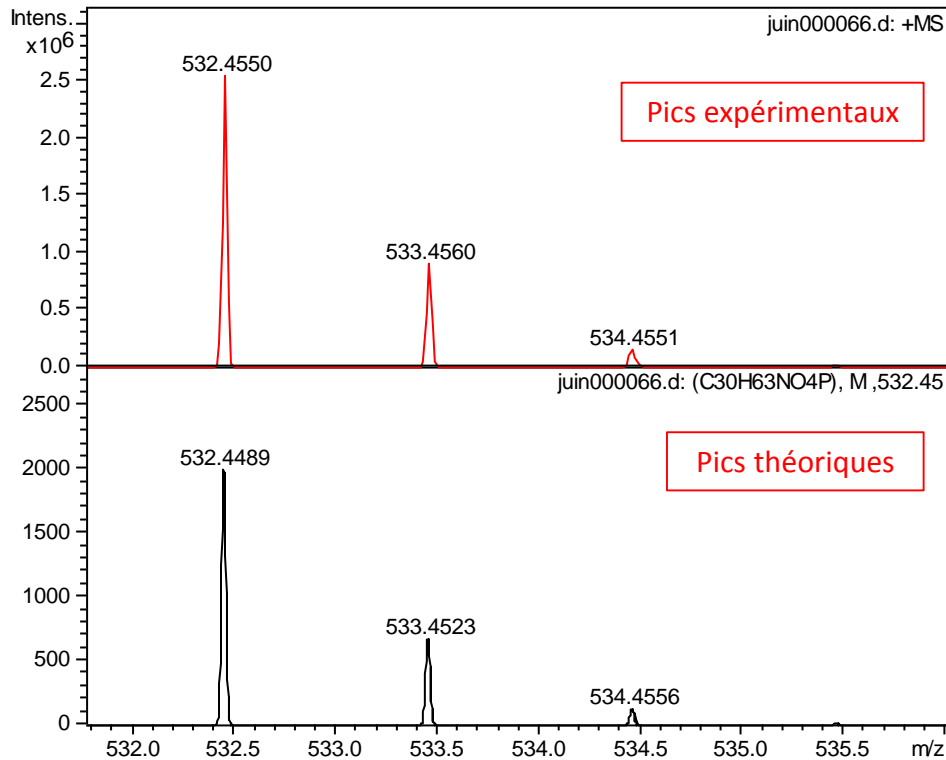


Figure 32 : Exemple d'identification de pics expérimentaux grâce au calcul de pics théoriques

Sur l'exemple présenté Figure 32, les pics théoriques reproduisent bien les pics expérimentaux en termes de rapport  $m/z$  et d'intensités relatives. Les rapports  $m/z$  sont en principe reproduits avec une précision de l'ordre de  $10^{-2}$ .

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray présente une limite : les espèces sont observées en phase gaz et non pas directement en solution. Il est possible que de nouvelles espèces se créent lors des processus d'ionisation. Un moyen de s'affranchir de cette limite est d'étudier la stabilité de l'espèce observée en faisant varier certains paramètres. Par exemple, l'augmentation progressive de la tension de cône permet d'étudier la stabilité de l'ion : lorsqu'une tension de cône limite est atteinte, l'ion commence à se fragmenter, permettant d'étudier qualitativement la stabilité des liaisons chimiques impliquées dans cet ion. De plus, les espèces qui sont présentes uniquement pour les faibles tensions de cône ont peu de probabilité d'exister réellement en solution, l'augmentation de la tension de cône constitue donc un bon outil pour étudier la stabilité des espèces [112][113][114].

Après avoir décrit les techniques permettant de suivre les concentrations des espèces ainsi que la nature des complexes formés en solution, la partie suivante présente les techniques permettant de détecter et de décrire les agrégats formés par les extractants en phase organique.



## 4. Agrégation en phase organique

### a. Osmométrie à pression de vapeur (VPO)

L'osmométrie à pression de vapeur a été utilisée pour déterminer la concentration d'agrégation critique ainsi que le nombre d'agrégation moyen des agrégats contenus dans les phases organiques.

#### i. Principe

Le principe de la VPO est basé sur l'une des trois lois de Raoult, appelée loi de la tonométrie : pour une solution idéale, l'abaissement relatif de pression de vapeur est égal à la fraction molaire du soluté [115].

Pour un solvant contenant un ou plusieurs solutés, cette loi se traduit de la façon suivante :

$$P_s = P_s^0 \cdot x_s \quad (28)$$

Avec :

- $P_s$  = pression de vapeur du solvant contenant des solutés
- $P_s^0$  = pression de vapeur du solvant pur
- $x_s$  = fraction molaire du solvant dans la solution

Ainsi, un solvant contenant un soluté a une pression de vapeur plus faible que le solvant pur.

#### ii. Appareillage

La cellule de mesure de l'osmomètre à pression de vapeur se présente sous la forme d'une cuve en verre étanche dans laquelle sont placées deux thermistances de mesure :

- La thermistance de référence sur laquelle est déposée une goutte de solvant pur.
- La thermistance de mesure sur laquelle est déposée une goutte de l'échantillon à mesurer (solvant contenant un ou plusieurs solutés)

Au fond de la cuve de mesure, représentée sur la Figure 33 se trouve un peu de solvant pur, qui sature l'atmosphère dans la cellule de mesure.

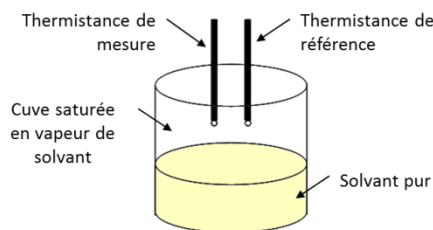


Figure 33 : Schéma de la cuve utilisée en VPO

Lorsqu'une goutte de solvant pur est déposée sur chaque thermistance, le système est à l'équilibre, il n'y a pas de variation de température entre les deux thermistances.

Lorsqu'une goutte de solvant contenant un soluté est déposée sur la thermistance de mesure, il existe une différence de pression de vapeur entre les deux gouttes. Par phénomène d'osmose, le solvant pur gazeux qui sature la cuve va venir se condenser sur la goutte d'échantillon afin de le diluer pour que sa pression de vapeur se rapproche de celle du solvant pur. Cette condensation va avoir pour effet d'augmenter la température de la thermistance de mesure.

La température à l'intérieur de l'appareil est fixée avec une précision de  $1.10^{-3}$  °C. La mesure est donc basée sur une différence de température très fine entre les deux thermistances due au phénomène de condensation.

Cette différence de température peut être directement reliée à la fraction molaire du soluté grâce à la loi de l'ébulliométrie :

$$\Delta T = \left( \frac{RT^2}{\Delta H_v} \right) x_s \quad (29)$$

Avec :

- $\Delta H_v$  : chaleur latente de vaporisation
- $x_s$  : fraction molaire du solvant dans la solution

Le signal VPO mesuré est un signal électrique, directement relié à la différence de température mesurée, est donc proportionnel à la fraction de solvant en solution. De façon équivalente, il est possible d'écrire cette relation par rapport à la molalité de soluté en solution (l'utilisation de la molalité par rapport à la molarité permet de s'affranchir de variations de volumes dues à la température):

$$\Delta E = K_0 [\text{soluté}]_m \quad (30)$$

Avec :

- $K_0$  : la constante de calibration propre à chaque appareil, exprimée en kg/mol. Cette constante ne dépend que de la température et de la nature du solvant utilisé. Elle est déterminée par un étalonnage de l'appareil.
- $[\text{soluté}]_m$  : la molalité de soluté, exprimée en moles de soluté par kilo de solvant pur.

### iii. Calibration de l'appareil

L'osmomètre utilisé lors de cette étude est un appareil K-7000 de la marque Knauer. Toutes les mesures ont été faites en solvant heptane à 25°C. Pour réaliser la calibration, une molécule qui reste sous forme monomère dans le solvant étudiée et dans le domaine d'idéalité (solutions faiblement concentrées) est choisie. Dans le cadre de cette étude, il s'agit de la trioctylamine (TOA). Afin de confirmer cette constante de calibration, il est possible de réaliser une deuxième calibration avec une molécule qui se dimérise dans le solvant choisi. Dans ce cas-là, la pente liée à la molécule dimérisée sera égale à la moitié de la pente de la molécule sous forme monomère. L'acide octanoïque a été choisi pour réaliser cette deuxième calibration car sa forme dimère est largement majoritaire en solvant alcane ( $\log K_2 = 3,77$  dans l'hexane à 25°C, [116]).

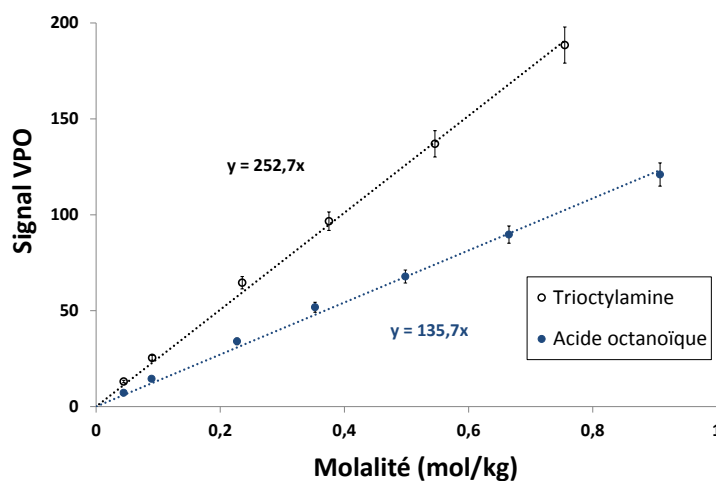


Figure 34 : Calibration de l'osmomètre à pression de vapeur

La constante associée à l'acide octanoïque ( $K_{A,oct} = 135,7 \text{ kg/mol}$ ) est bien égale à la moitié de celle à la trioctylamine ( $K_{TOA} = 252,7 \text{ kg/mol}$ ).

iv. Réalisation des mesures

Dans le cas de la VPO, le dodécane ne peut pas être utilisé car sa pression de vapeur est trop faible dans la gamme de température utilisée (0,12 mbar à 20°C [117]). De plus, la réaction d'extraction de l'uranium par HDEHP/TOPO étant exothermique, il n'est pas possible d'augmenter la température de travail. Dans la série des alcanes linéaires, il faut donc choisir un solvant à chaîne plus courte qui permette de travailler à 25°C en VPO, c'est le cas de l'heptane.

Bien que le constructeur recommande de travailler avec le solvant heptane dans une gamme de température comprise entre 37 et 60°C [118], des études antérieures ont montré qu'il est possible de travailler à 25°C avec des temps d'équilibre plus longs [119].

Les expériences ont été réalisées avec les temps de mesure suivants :

- 5 min pour les échantillons de phase organique non contactée à une phase aqueuse
- 15 min pour les échantillons de phase organique contactée

Dans tous les cas, le temps de mesure choisi est le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre [119].

v. Exploitation des résultats

Après avoir obtenu le signal en chaque point, le signal VPO est tracé en fonction de la molalité de chaque échantillon.

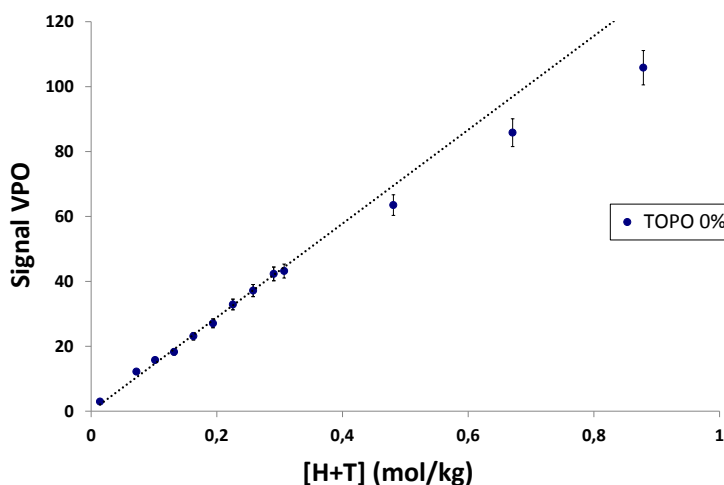


Figure 35 : Exemple de courbe obtenue par VPO (échantillons de phase organique contenant de l'HDEHP et du TOPO, non contactée à une phase aqueuse)

Pour les premiers points de la courbe, correspondant à des solutions diluées dont le comportement est idéal, le signal VPO est proportionnel à la molalité des extractants. L'écart des points suivants par rapport à cette droite signifie que les solutions ne sont plus idéales et traduit, dans le cadre de cette étude, le phénomène d'agrégation. La concentration d'agrégation critique peut donc être lue sur le graphique : elle correspond à l'abscisse du premier point qui s'écarte de l'idéalité.

A partir des données VPO, il est également possible de calculer les nombres d'agrégation après avoir effectué un traitement numérique des données.

Ce traitement nécessite la définition d'un certain nombre de paramètres :

$$\Delta E = K_0 S \text{ et } \bar{n} = \frac{B}{S} \quad (31)$$

Avec :

- $\Delta E$  le signal VPO tel qu'il est donné par l'appareil
- $K_0$  la constante d'étalonnage de l'appareil
- $S$  la concentration des espèces présentes en solution (ici de la molécule non agrégée et des agrégats formés par la molécule ;  $S = [\text{monomères}] + [\text{dimères}] + [\text{trimères}]$ , etc.)
- $B$  la concentration totale de molécules introduites. Par définition  $S \leq B$
- $\bar{n}$  le nombre d'agrégation moyen dans la phase considérée

Le calcul du nombre d'agrégation peut être effectué en chaque point de mesure et permet donc d'avoir une information sur l'état d'agrégation de la solution.

#### b. Tensiométrie à goutte

La tensiométrie à goutte a été utilisée pour mesurer la tension de surface d'une goutte de phase organique immergée dans un volume de phase aqueuse, cette tension de surface étant directement reliée à la concentration d'espèces tensioactives en solution. Les mesures ont été réalisées sur un appareil DSA100 de la marque Krüss

Dans le cas de mesures à une interface liquide-liquide, la méthode de la goutte ascendante est utilisée. Les gouttes étudiées étant des gouttes de phase organique plus légère que la phase aqueuse dans laquelle elles sont immergées, la goutte observée est une goutte ascendante.

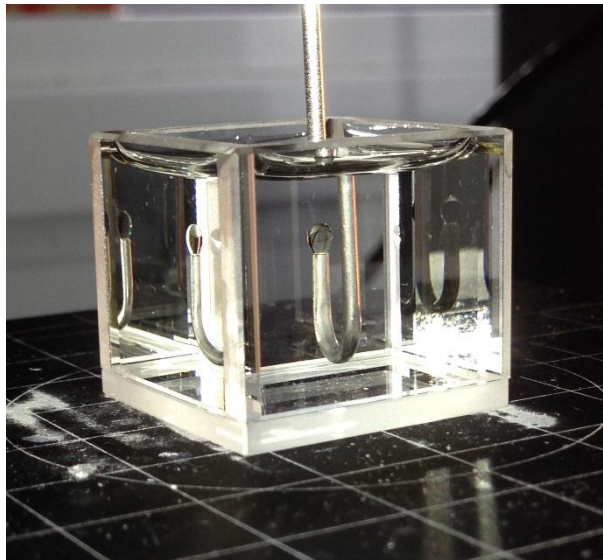


Figure 36 : Photo de la goutte ascendante dont la tension de surface est mesurée

La méthode de la goutte ascendante consiste à mesurer la tension interfaciale à partir de la géométrie de la goutte [120]. La goutte est partiellement expulsée de l'extrémité d'un capillaire afin d'en mesurer certains paramètres caractéristiques.

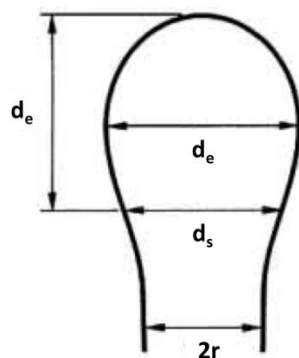


Figure 37 : Profil d'une goutte ascendante avec schématisation de ses paramètres caractéristiques ( $r$ , rayon du capillaire ;  $d_e$ , diamètre équatorial ;  $d_s$ , diamètre dans le plan horizontal localisé à la distance  $d_e$  de la base)

La tension de surface est alors directement calculée par le logiciel DSA3 de Krüss à partir des paramètres présentés Figure 37, des densités des deux phases, de l'accélération due à la pesanteur et d'un paramètre de forme. La tension de surface est mesurée en fonction de la concentration de molécules tensioactives (dans notre cas les molécules extractantes) présentes en phase organique. Le principe de cette mesure repose sur le fait que lorsque l'interface entre les deux liquides est saturée en molécules tensioactives, ces dernières commencent à former des micelles inverses (dans le cadre de cette étude, il s'agit plutôt d'agrégats) dans la phase organique. L'observation d'une rupture de pente sur cette courbe indique alors que la concentration d'agrégation critique (CAC) est atteinte.

### c. Diffusion de rayonnement aux petits angles

Les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles permettent de caractériser la structure des particules/agrégats de taille colloïdale d'une solution (la taille, la forme) et les interactions entre elles [121]. Ces techniques sont sensibles aux hétérogénéités à l'échelle nanométrique dans la solution. Les interactions rayonnement-matière dépendant de la nature du rayonnement utilisé, des informations complémentaires peuvent être obtenues en couplant les études par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles.

Les mesures SANS (Small Angle Neutron Scattering – Diffusion de neutrons aux petits angles) ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin de Saclay (LLB) sur les spectromètres PACE et PAXY. Les mesures SAXS (Small Angle X-ray scattering – Diffusion de rayons X aux petits angles) ont été effectuées à l'ICSM sur un banc de diffusion X. La description des installations utilisées ainsi que la calibration des signaux obtenus en SANS et SAXS est décrite en annexe D.

Tableau 10 : Configurations utilisées pour les mesures de diffusion de rayonnement aux petits angles

	Gamme de vecteurs d'onde	Longueurs d'onde	Distance échantillon-détecteur
Banc de diffusion X - ICSM	$0,02 \text{ \AA}^{-1} < q < 2,00 \text{ \AA}^{-1}$	$0,713 \text{ \AA}$	1170 mm
Réacteur Orphée – LLB	$0,01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,60 \text{ \AA}^{-1}$	$4 \text{ \AA} < \lambda < 7,8 \text{ \AA}$	$900 \text{ mm} < d < 2500 \text{ mm}$

Le principe de ces techniques consiste à envoyer un faisceau de neutrons ou de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sur un échantillon à étudier pour mesurer l'intensité diffusée  $I(\theta)$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  ou du vecteur de diffusion  $q$  [122]. Le schéma de principe d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles est montré Figure 38, le principe de la diffusion des rayons X étant sensiblement identique.

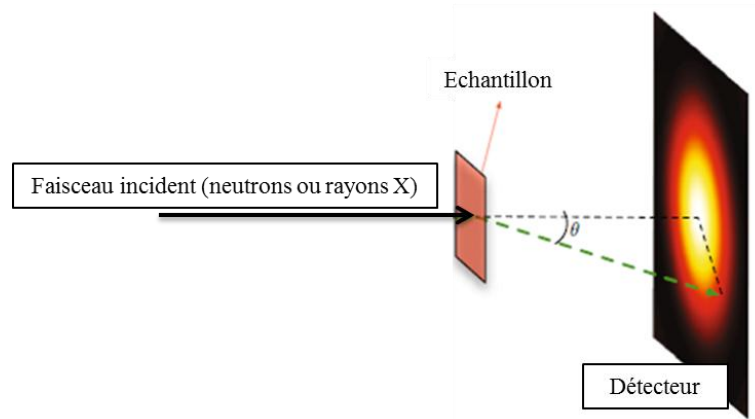


Figure 38 : Schéma de principe d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles (schéma tiré de [123]). Le sélecteur de vitesse et le collimateur permettent de contrôler respectivement la vitesse et la divergence du faisceau de neutrons

Le vecteur de diffusion de diffusion  $\vec{q}$  est défini par la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé dans la direction d'observation. Sa norme  $q$  est définie par l'équation (32).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (32)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement et  $\theta$  l'angle de diffusion.

La dimension de ce vecteur de diffusion est l'inverse d'une longueur, il représente l'image d'une distance dans l'espace réciproque.

Si l'on considère un faisceau de flux  $C_0$  (coups/s) qui éclaire un volume  $V$  d'échantillon d'épaisseur  $e$ , l'intensité diffusée s'exprime en fonction de la section efficace de diffusion par unité d'angle solide ( $d\sigma/d\Omega$ ) :

$$I = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{C_d}{C_0} \frac{1}{T e \Delta\Omega} \quad (33)$$

Où  $I$  est exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $T$  est la transmission de l'échantillon et  $C_d$  le flux diffusé (en coups/s) par l'échantillon. L'intensité diffusée est définie par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de la densité de longueur de diffusion  $\rho$ , qui dépend de la nature du rayonnement utilisé

*i. Cas de la diffusion de neutrons*

$$\rho_{Esp} = \frac{\sum_i b_{i,coh} n_i}{V_{Esp}} \quad (34)$$

Avec :

- $\rho_{Esp}$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) : densité de longueur de diffusion de l'espèce
- $b_{i,coh}$  (cm) : longueur de diffusion cohérente de l'atome  $i$  de l'espèce
- $n_i$  : nombre d'atomes  $i$  de l'espèce
- $V_{Esp}$  ( $\text{cm}^3$ ) : volume de l'espèce

Les longueurs de diffusion cohérentes sont des valeurs tabulées dans la littérature.

*ii. Cas de la diffusion de rayons X*

$$\rho_{Esp} = \frac{f_e \sum_i Z_i n_i}{V_{Esp}} \quad (35)$$

Avec :

- $\rho_{Esp}$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) : densité de longueur de diffusion de l'espèce
- $f_e$  (cm) : facteur de Thomson =  $2,81794 \cdot 10^{-13}$  cm
- $Z_i$  : nombre d'électrons de l'atome  $i$  dans la molécule
- $n_i$  : nombre d'atome  $i$
- $V_{Esp}$  ( $\text{cm}^3$ ) : volume de l'espèce

Dans le cas d'une suspension colloïdale, la diffusion aux petits angles résulte des différences de densité de longueur de diffusion entre les agrégats et le solvant. Plus particulièrement dans le cas des agrégats d'extractants, il est possible de sonder les différences entre le cœur polaire et la couronne apolaire de l'agrégat. Ainsi, la diffusion des rayons X, sensible au nuage électronique, met en évidence le contraste entre le cœur polaire et le reste de la solution (couronne apolaire et solvant). La diffusion de neutrons, interagissant avec les noyaux des atomes, permet de mettre en évidence le contraste entre le solvant deutéré et les agrégats fortement hydrogénés dans leur ensemble (cœur polaire et couronne apolaire) [124]. Cette différence de contraste est illustrée sur la Figure 39.

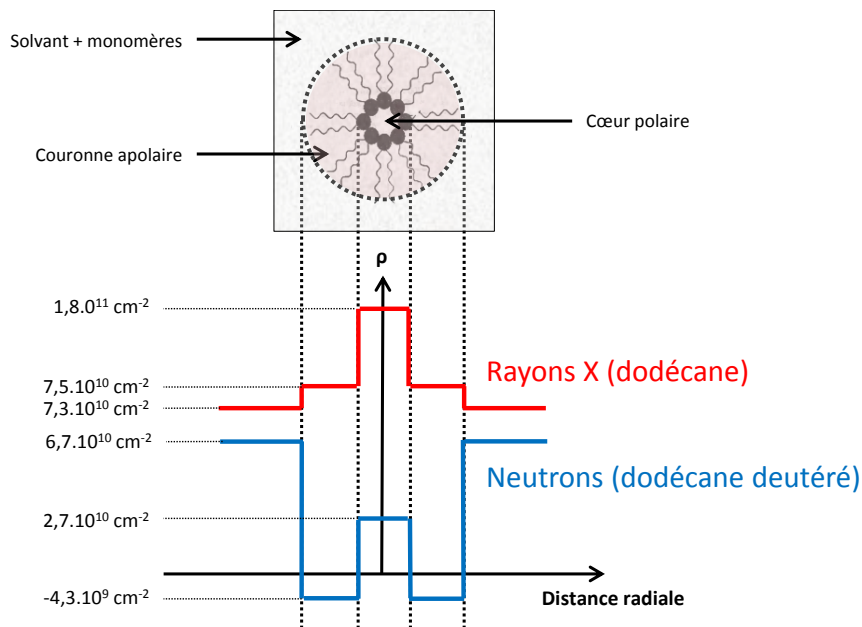


Figure 39 : Profils des densités de longueur de diffusion  $\rho$  dans le cas de la diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles en fonction de la distance radiale pour un modèle de micelle inverse en phase organique

L'utilisation simultanée des techniques de diffusion donne deux images complémentaires de l'agrégat en solution et permettent d'en décrire précisément sa structure.

La Figure 40 représente une courbe caractéristique de l'intensité diffusée par des agrégats sphériques en solution.

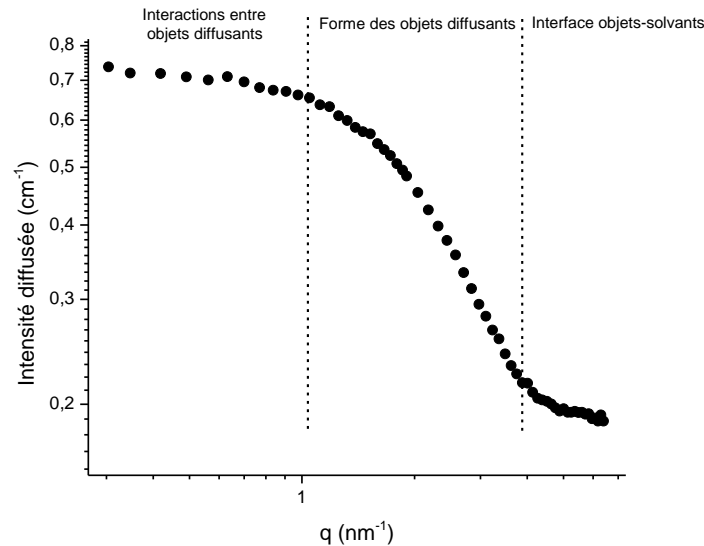


Figure 40 : Courbe de diffusion de neutrons aux petits angles représentant l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur d'onde  $q$ . Phase organique étudiée [HDEHP] = 0,25 M (dodécane deutéré), contact : [U] =  $1,05 \cdot 10^{-3}$  M ; [Fe] =  $4,5 \cdot 10^{-2}$  M ; [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 5 M

En fonction des valeurs du vecteur  $q$  et des tailles caractéristiques de l'échantillon analysé, l'intensité diffusée est majoritairement composée du signal produit par :

- L'interface entre les objets et le solvant pour les grands  $q$
- La forme des objets diffusants pour la gamme de  $q$  intermédiaire
- Les interactions entre objets diffusants pour les faibles valeurs de  $q$

L'intensité diffusée peut être décomposée selon l'équation (36) pour des agrégats monodisperses centrosymétriques

$$I(q) = n_p P(q) S(q) + B dF \quad (36)$$

Avec :

- $I(q)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) l'intensité diffusée
- $n_p$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) le nombre de particules diffusantes par unité de volume
- $P(q)$  ( $\text{cm}^2$ ) le facteur de forme relatif à la taille et à la géométrie de la particule
- $S(q)$  le facteur de structure relatif aux interactions entre particules
- $BdF$  le bruit de fond associé à la mesure

### iii. Expression du facteur de structure

Le facteur  $S(q)$  rend compte des interactions entre agrégats. Des modèles mathématiques sont proposés dans la littérature selon le système étudié [125][126][127]. Dans le cadre de cette étude, les solutions étudiées sont suffisamment diluées (la fraction volumique d'agrégats ne dépassant pas 0,2) et le facteur de structure a été considéré comme étant égal à 1.

### iv. Expression du facteur de forme

Le facteur de forme  $P(q)$  dépend de la taille et de la forme des particules diffusantes. L'expression mathématique de ce facteur est différente selon la forme de la particule diffusante. Dans le cadre de cette étude, il a été évoqué précédemment que l'on pouvait assimiler les complexes HDEHP/TOPO/uranium à de petites micelles inverses sphériques possédant un cœur polaire et une couronne apolaire. Ce modèle sera appelé par la suite « modèle cœur-coquille », le terme coquille désignant la couronne apolaire de la micelle inverse. Cette représentation est schématisée sur la Figure 39.

Le facteur de forme fait intervenir les contrastes entre le cœur polaire et la coquille apolaire des micelles et entre la coquille et le solvant (deutéropour les mesures en neutrons). Ainsi, il est nécessaire dans un premier



temps de bien définir les parties polaire et apolaire des molécules étudiées. Pour HDEHP et TOPO, les parties polaires sont respectivement les chaînes ethylhexyles et les chaînes octyles. Les parties polaires sont les groupements acide phosphorique et phosphate (voir Figure 41).

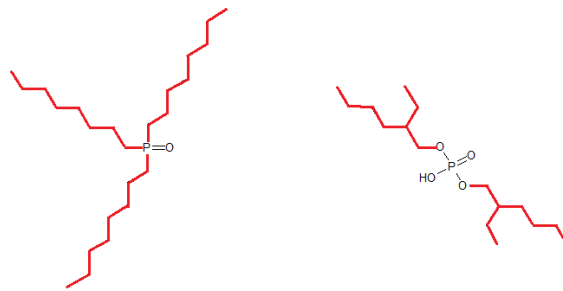


Figure 41 : Sélection des parties polaires (en noir) et apolaires (en rouge) des molécules de TOPO (à gauche) et d'HDEHP (à droite)

Lors de l'ajustement des données expérimentales, il est possible d'inclure un ou plusieurs atomes de carbone en alpha du phosphore (dans le cas du TOPO) ou en alpha des oxygènes (dans le cas de l'HDEHP) dans la partie polaire des molécules pour obtenir un meilleur ajustement.

Le facteur de forme s'exprime de la façon suivante :

$$P(q) = [f(q, R_{\text{polaire}}) + f(q, R_{\text{agrégat}})]^2 \quad (37)$$

Avec :

$$f(q, R_{\text{polaire}}) = V_{\text{polaire}} (\rho_{\text{polaire}} - \rho_{\text{apolaire}}) 3 \left( \frac{\sin(q R_{\text{polaire}}) - q R_{\text{polaire}} \cos(q R_{\text{polaire}})}{(q R_{\text{polaire}})^3} \right) \quad (38)$$

$$f(q, R_{\text{agrégat}}) = V_{\text{agrégat}} (\rho_{\text{apolaire}} - \rho_{\text{solvant}}) 3 \left( \frac{\sin(q R_{\text{agrégat}}) - q R_{\text{agrégat}} \cos(q R_{\text{agrégat}})}{(q R_{\text{agrégat}})^3} \right) \quad (39)$$

$V_{\text{polaire}}, V_{\text{agrégat}}$  ( $\text{cm}^3$ ) : volume du cœur polaire et volume de l'agrégat

$R_{\text{polaire}}, R_{\text{agrégat}}$  (Å) : rayon du cœur polaire et rayon de l'agrégat

$\rho_{\text{polaire}}, \rho_{\text{apolaire}}, \rho_{\text{solvant}}$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) : densités de longueur de diffusion du cœur polaire, de la partie apolaire et du solvant

Le calcul du facteur de forme dépend donc de la composition des agrégats :

- Le nombre d'agrégation moyen ( $N_{\text{ag}}$ ) se définit comme le nombre moyen de ligands par agrégat
- La taille du cœur polaire dépend de la quantité de solutés entraînés en phase organique par les agrégats ainsi que de la taille des parties polaires des ligands

Le calcul des volumes est détaillé dans le paragraphe suivant.

v. Calcul des volumes moléculaires des espèces présentes en phase organique

Le volume de chaque espèce chimique peut être calculé de la façon suivante :

$$V_{\text{Esp}} = \frac{M_{\text{Esp}}}{d_{\text{Esp}} N_A} \quad (40)$$

Avec :

- $M_{\text{Esp}}$  (g/mol) : la masse molaire de l'espèce X
- $d_{\text{Esp}}$  (g/cm<sup>3</sup>) : la masse volumique de l'espèce X
- $N_A$  (mol<sup>-1</sup>) : le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>)

Grâce à la formule de Tanford, il est possible de calculer les volumes occupés par les chaînes alkyles [128]:

$$V = 27,4 + 26,9 \cdot n_C \quad (41)$$

Ce volume s'exprime en Å<sup>3</sup> et dépend du nombre d'atomes de carbone,  $n_C$ , contenu dans la chaîne. Cette formule fonctionne dans le cas des chaînes linéaires et ramifiées et permet de calculer le volume occupé par la partie apolaire de chaque ligand.

Ces calculs rendent possible la détermination du volume d'un agrégat moyen :

- A partir des volumes moléculaires et du nombre moyen d'agrégation  $N_{\text{ag}}$ , il est possible de calculer le volume occupé par les ligands
- La formule de Tanford permet de calculer le volume de la couronne apolaire de l'agrégat
- Par soustraction du volume apolaire au volume total, il est possible de calculer le volume occupé par le cœur polaire de l'agrégat

Les objets étudiés étant assimilés à des sphères, il est possible de calculer le rayon de l'objet à partir de son

volume :  $R_{\text{objet}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_{\text{objet}}}$

vi. Calcul des densités de longueur de diffusion

Les densités de longueur de diffusion diffèrent suivant la technique utilisée (SAXS ou SANS) car elles rendent compte du contraste dans la phase étudiée. Le SANS est sensible au contraste entre le solvant deutéré et la couronne apolaire de l'agrégat tandis que le SAXS est sensible au contraste entre le cœur polaire et la couronne apolaire.

vii. Ajustement des données

L'ajustement des données consiste à reproduire le signal expérimental à partir des équations de diffusion et des données physico-chimiques connues des échantillons. Or le signal expérimental est composé de la somme de plusieurs contributions.

Ce signal peut se décomposer de la façon suivante dans le cas de la diffusion de neutrons :

$$I(q)_{\text{expérimental}} = I(q)_{\text{monomères}} + I(q)_{\text{agrégats}} + I(q)_{\text{solvant}} + I(q)_{\text{incohérent}} \quad (42)$$

Avec :

- $I(q)_{\text{monomères}}$  : contribution des monomères
- $I(q)_{\text{agrégats}}$  : contribution des agrégats
- $I(q)_{\text{solvant}}$  : contribution du solvant
- $I(q)_{\text{incohérent}}$  : cette contribution est principalement due à la présence d'hydrogène non deutéré dans les échantillons. En effet, les sections efficaces de l'hydrogène et du deutérium sont bien différentes ( $\sigma_{\text{incoh}}(\text{H}) = 80,26$  barn,  $\sigma_{\text{incoh}}(\text{D}) = 2,05$  barn). Ce signal généralement plat a pour effet d'augmenter le bruit de fond du signal.

Le signal de diffusion de rayons X aux petits angles diffère par la nature du bruit de fond : dans ce cas, il n'y a plus de terme lié à l'incohérent mais un bruit de fond expérimental qui est soustrait au signal.

Les expressions mathématiques des différentes contributions sont exprimées dans les paragraphes suivants :

- **Contribution des monomères**

$$I(q)_{monomères} = N_A \cdot CAC \cdot f(q, R_{mono})^2 \quad (43)$$

$$f(q, R_{mono}) = V_{mono} (\rho_{mono} - \rho_{solvant}) \cdot 3 \left( \frac{\sin(qR_{mono}) - qR_{mono} \cos(qR_{mono})}{(qR_{mono})^3} \right) \quad (44)$$

$N_A$  : Nombre d'Avogadro  
 $CAC$  : Concentration d'agrégation critique préalablement mesurée  
 $V_{mono}, R_{mono}$  : Volume et rayon d'un monomère moyen, assimilé à une sphère  
 $\rho_{mono}, \rho_{solvant}$  : Densités de longueur de diffusion du monomère moyen et du solvant

- **Contribution des agrégats**

$$I(q)_{agrégats} = \frac{N_A(C - CAC)}{N_{ag}} \cdot (f(q, R_{cœur}) + f(q, R_{agrégat}))^2 \quad (45)$$

$N_{ag}$  : Nombre d'agrégation  
 $C$  : Concentration de ligands en solution  
 $f(q, R_{cœur}), f(q, R_{agrégat})$  : Facteurs de forme du cœur polaire et de l'agrégat (voir équations (38) et (39))  
 $R_{agrégat}, R_{cœur}$  : Rayons de l'agrégat et de son cœur polaire en les assimilant à des sphères

- **Contribution du solvant**

$$I(q)_{solvant} = \varphi_{solvant} \cdot I(q)_{solvant \text{ pur}} \quad (46)$$

$\varphi_{solvant}$  : Fraction volumique du solvant  
 $I(q)_{solvant \text{ pur}}$  : Signal expérimental du solvant pur

- **Contribution de l'incohérent**

La contribution de l'incohérent provient de l'estimation de la concentration d'hydrogène présent dans l'échantillon, après avoir effectué une calibration donnant le niveau d'incohérent de plusieurs mélanges dodécane hydrogéné/ dodécane deutéré. En pratique le signal incohérent étant plat, il a été estimé aux grands angles directement sur les spectres expérimentaux, en dehors des gammes d'angles occupées par un signal attribué à l'agrégation.

Ces expressions mathématiques permettent de simuler le signal expérimental en ajustant les paramètres suivants : le nombre d'agrégation moyen, la polydispersité et la concentration d'agrégation critique. Pour les différents cas étudiés, l'objectif est d'ajuster les courbes calculées aux courbes expérimentales obtenues par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles avec un seul jeu de paramètres. Les ajustements des données de diffusion de rayonnement aux petits angles sont explicités dans les chapitres 3 et 4.

## **Chapitre 3 :**

# **Pré-organisation du système HDEHP/TOPO**



## Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>79</b>
<b>PARTIE 1 : ETUDE DES COMPLEXES HDEHP/TOPO</b> .....	<b>80</b>
1. Etude des interactions entre les ligands HDEHP et TOPO .....	80
a. Etude des interactions entre HDEHP et TOPO par spectroscopie IR .....	80
b. Etude de la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO par ESI-MS .....	81
c. Description des espèces mixtes HDEHP/TOPO par dynamique moléculaire .....	84
i. Phases organiques HDEHP/TOPO/heptane non contactées.....	85
ii. Phases organiques HDEHP/TOPO/heptane contactées à l'eau pure.....	85
iii. Espèces agrégées observées dans les boîtes de solvant.....	85
2. Etude de l'extraction d'eau et d'acide phosphorique par RMN $^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}$ .....	87
a. Evolution des déplacements chimiques du pic du proton acide (A) .....	89
b. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de l'HDEHP (B) .....	90
c. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de TOPO (C) .....	90
d. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de l'acide phosphorique (D) .....	90
<b>PARTIE 2 : ETUDE DE L'AGREGATION DU SYSTEME HDEHP/TOPO</b> .....	<b>92</b>
1. Détermination de la CAC .....	92
a. Mesure de CAC par osmométrie à pression de vapeur.....	92
b. Mesure de CAC par diffusion de neutrons aux petits angles .....	94
2. Détermination des nombres d'agrégation moyens .....	96
a. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO .....	96
b. Détermination des nombres d'agrégation moyens par dynamique moléculaire.....	97
3. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles.....	99
a. Diffusion de neutrons aux petits angles.....	99
b. Diffusion de rayons X aux petits angles.....	100
4. Description des agrégats par ajustement des données SANS/SAXS .....	103
a. Rappel d'équations .....	103
b. Paramètres utilisés pour l'ajustement .....	104
c. Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS.....	105
d. Evolution des intensités aux petits angles avec le ratio de TOPO .....	106
e. Epaulement sur le signal du solvant en SAXS .....	106
f. Effet de la polydispersité .....	107
g. Effet de la CAC .....	108
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>110</b>



## Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'organisation des ligands en phase organique avant que celle-ci n'entre en contact avec les espèces métalliques. La synergie étant obtenue pour une composition particulière du mélange HDEHP/TOPO, plusieurs hypothèses peuvent être formulées sur l'implication de ces deux ligands : soit l'agrégat de composition synergique est nucléé par le cation métallique, soit il pré-existe en phase organique avant contact avec la phase aqueuse. Le but de ce chapitre est d'étudier la structure des phases organiques et plus particulièrement les interactions entre les ligands et leurs propriétés d'auto-organisation avant extraction d'espèces métalliques. Si l'existence d'interactions entre HDEHP et TOPO a été mise en évidence dans des études antérieures [86][129][130][131], la nature de ces interactions et l'organisation supramoléculaire du mélange HDEHP/TOPO n'ont pas été rapportées. L'agrégation du ligand HDEHP est bien décrite (voir chapitre 1), cependant l'ajout de TOPO en phase organique soulève plusieurs interrogations :

- L'ajout du TOPO modifie-t-il l'agrégation d'HDEHP ?
- Existe-t-il des agrégats mixtes entre HDEHP et TOPO ? Ces agrégats se forment-ils spontanément ou sont-ils nucléés par la présence d'eau ou d'acide ?
- Dans le cas d'une agrégation, quelles sont la taille, la forme et la répartition de ces agrégats ?
- Une synergie étant observée pour l'extraction de l'uranium, y'a-t-il une pré-organisation des ligands pour un ratio molaire particulier de TOPO ou la synergie est-elle nucléée par la présence des cations métalliques ?

Dans ce chapitre est présentée en premier lieu l'étude des interactions entre ligands dans des phases organiques non contactées à une phase aqueuse. Puis la structure des phases organiques avant et après contact avec des phases aqueuses contenant ou non de l'acide est étudiée. Dans ce chapitre, aucun cation métallique n'est présent dans les phases organiques étudiées.



## Partie 1 : Etude des complexes HDEHP/TOPO

### 1. Etude des interactions entre les ligands HDEHP et TOPO

Le ligand HDEHP est connu pour s'agréger par formation de liaison hydrogène entre les groupements POOH. Il s'agit ici de déterminer comment le ligand TOPO peut interagir avec l'HDEHP et modifier les interactions entre HDEHP. Le TOPO, par son groupement P=O, peut créer des liaisons hydrogène fortes avec les groupes OH de l'HDEHP et rompre certaines liaisons intermoléculaires et ainsi créer des espèces mixtes HDEHP/TOPO.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour étudier les interactions entre ligands : la spectroscopie infrarouge couplée à des calculs DFT, la spectrométrie de masse à ionisation électrospray et la dynamique moléculaire.

#### a. Etude des interactions entre HDEHP et TOPO par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge sur des phases organiques contenant les ligands seuls ou en mélange permet de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre ligands par des apparitions ou des modifications de bandes spectrales. Cette technique a été précédemment appliquée au système HDEHP/TOPO et a montré l'existence d'interactions entre les deux ligands [129][130][131]. Nous l'avons ici couplée à des calculs DFT afin de mieux décrire la nature de ces interactions. Les spectres infrarouge de phases organiques contenant les ligands seuls et en mélange stœchiométrique ont été enregistrés par ATR pour des solutions de dodécane (Figure 42).

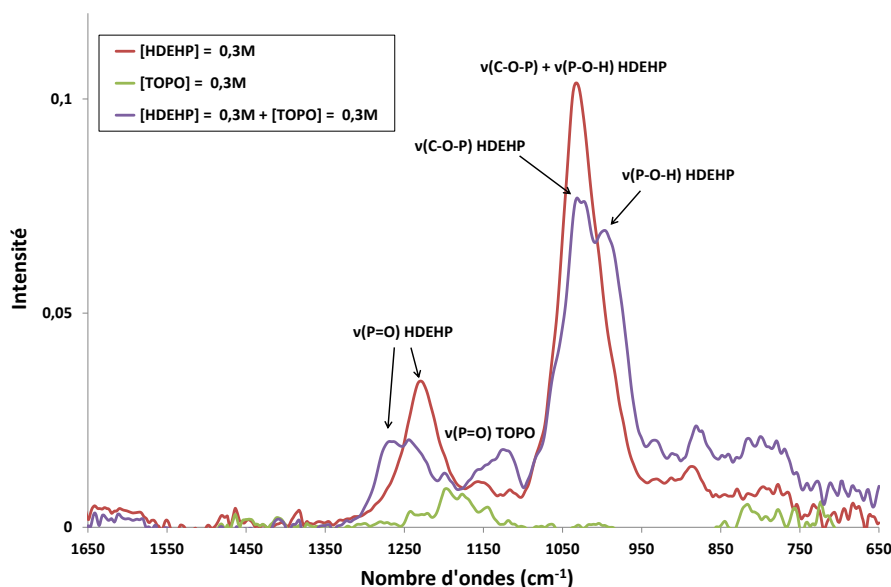


Figure 42 : Spectres IR expérimentaux (ATR) soustraits du dodécane pour des solutions d'HDEHP, TOPO et du mélange équimolaire HDEHP+TOPO, (données de Claire Cannette, stage CEA Marcoule 2011)

Afin de faciliter l'interprétation de ces spectres, des calculs de fréquence de vibration basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'espèces HDEHP/TOPO ont été réalisés par Clarisse Aguilon (Stage DRCP/SMCS/LILA 2013, encadrement D.Guillaumont, O.Pecheur). Ces calculs ont été effectués avec un modèle de solvant correspondant au n-dodécane à partir des espèces suivantes, qui permettent de rendre compte des interactions entre les espèces :

- (HDEHP)<sub>2</sub> : la molécule libre en phase organique, qui se trouve majoritairement sous forme de dimère associé par liaison hydrogène (cf. chapitre 1)
- TOPO : la molécule de TOPO, sous forme monomère en phase organique (cf. chapitre 1)
- (HDEHP)<sub>2</sub>.TOPO : ici le TOPO se lie par liaison hydrogène au dimère d'HDEHP. Cette espèce va permettre de mettre en évidence le type d'interaction qui peut exister entre HDEHP et TOPO

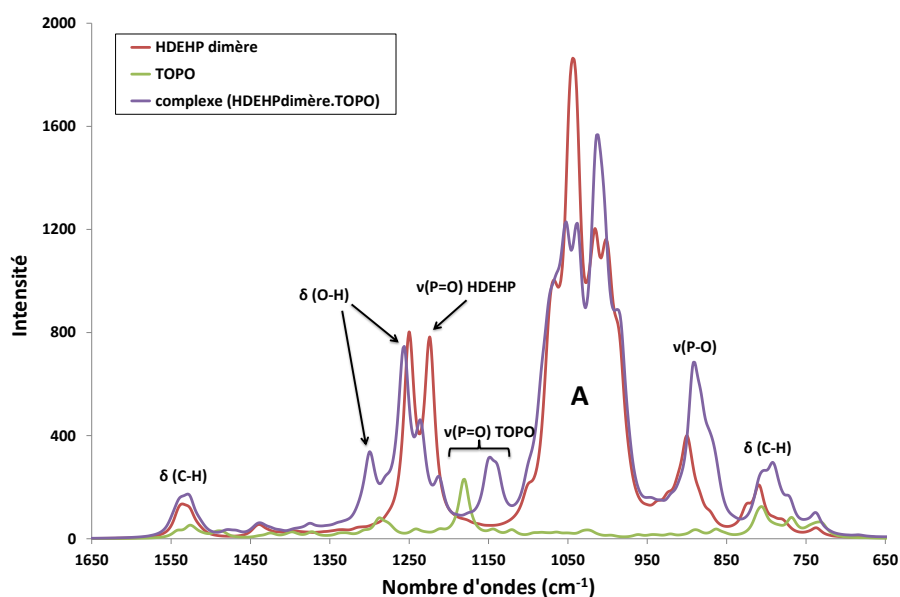


Figure 43 : Spectres IR calculés avec un modèle de solvant correspondant au n-dodécane pour HDEHP, TOPO et un mélange HDEHP+TOPO, (données de Clarisse Aguillon, stage CEA Marcoule 2013)

En comparant les spectres calculés et expérimentaux, il est possible d'attribuer les modifications observées de la façon suivante :

- Une nouvelle bande apparaît vers  $1130\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à l'élongation de la fonction P=O du TOPO et son apparition s'explique par l'existence d'une interaction de type liaison hydrogène entre TOPO et HDEHP.
- La bande attribuée à l'élongation de la liaison P=O de l'HDEHP vers  $1230\text{ cm}^{-1}$  se décale vers les hautes fréquences. Ce décalage peut s'expliquer par le passage de la forme dimère majoritaire de l'HDEHP à celle d'un complexe mixte avec le TOPO.
- Un épaulement apparaît à  $1000\text{ cm}^{-1}$  sur la bande à  $1035\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'HDEHP (région A du spectre théorique). Cet épaulement est attribué à l'élongation de la liaison P-OH de l'HDEHP.

L'observation de ces mêmes modifications sur les spectres IR expérimentaux présentés Figure 42 confirme qu'il existe des interactions de type liaison hydrogène entre les deux extractants, et plus particulièrement entre les fonctions P=O de TOPO et P-OH de HDEHP.

#### b. Etude de la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO par ESI-MS

Afin de confirmer la formation d'adduits entre HDEHP et TOPO et de caractériser la stœchiométrie des espèces formées, une phase organique contenant  $0,4\text{ mol/L}$  d'HDEHP et  $0,1\text{ mol/L}$  de TOPO dans le dodécane a été étudiée par ESI-MS. Cet échantillon a été dilué au  $1000^{\text{e}}$  (volumique) dans le méthanol et n'a pas été contacté à une phase aqueuse.

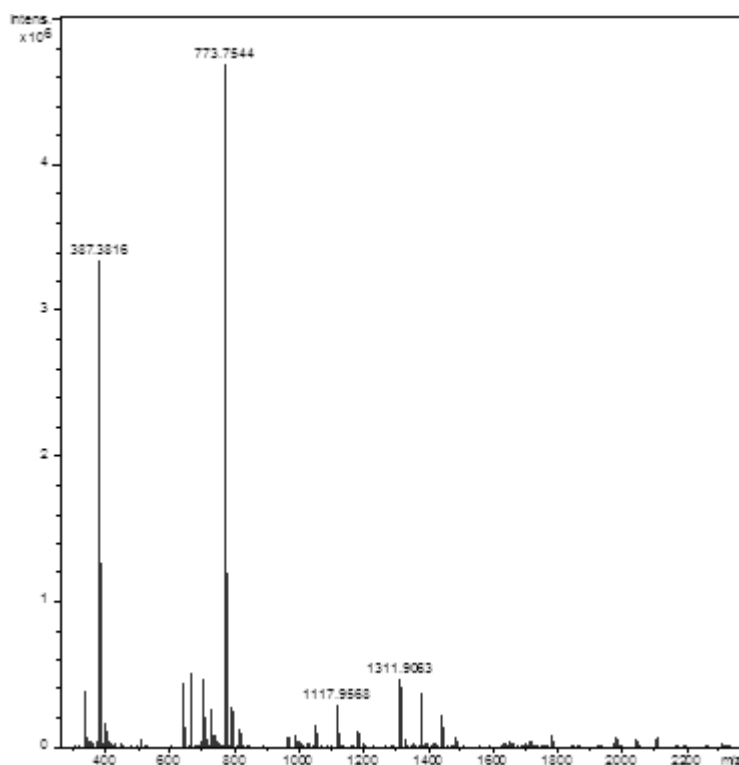


Figure 44 : Spectre ESI-MS d'une phase organique HDEHP (0,4M)/TOPO (0,1M) dans le dodécane non contactée à une phase aqueuse. Paramètres ESI-MS : ionisation positive, dilution au 1000e dans le méthanol

Les ions sont identifiés par comparaison de leur massif isotopique expérimental avec le massif isotopique calculé à partir d'hypothèses sur la stœchiométrie de l'ion (cf. Chapitre 2). Le spectre expérimental comporte de très nombreux pics et certains n'ont pu être identifiés. Le Tableau 11 présente l'identification des pics des principales espèces identifiées.

Tableau 11 : Tableau des espèces identifiées par spectrométrie de masse à ionisation électrospray (HA : HDEHP ; A : DEHP- ; T : TOPO)

Identification de l'ion	Rapport m/z	Identification de l'ion	Rapport m/z
[HA.Na] <sup>+</sup>	345,2	[(HA) <sub>4</sub> .H] <sup>+</sup>	1289,9
[T.H] <sup>+</sup>	387,4	[(HA) <sub>4</sub> .Na] <sup>+</sup>	1311,9
[(HA) <sub>2</sub> .H] <sup>+</sup>	645,5	<b>[(HA)<sub>3</sub>.T.Na]<sup>+</sup></b>	1376,1
[(HA) <sub>2</sub> .Na] <sup>+</sup>	667,4	<b>[(HA)<sub>2</sub>.T<sub>2</sub>.Na]<sup>+</sup></b>	1440,2
<b>[HA.T.H]<sup>+</sup></b>	709,6	<b>[HA.T<sub>3</sub>.Na]<sup>+</sup></b>	1504,3
<b>[HA.T.Na]<sup>+</sup></b>	731,6	[(HA) <sub>5</sub> .Na] <sup>+</sup>	1634,1
[T <sub>2</sub> .H] <sup>+</sup>	773,8	<b>[(HA)<sub>4</sub>.T.Na]<sup>+</sup></b>	1698,3
<b>[T<sub>2</sub>.Na]<sup>+</sup></b>	795,7	<b>[(HA)<sub>3</sub>.T<sub>2</sub>.Na]<sup>+</sup></b>	1762,4
[(HA) <sub>3</sub> .H] <sup>+</sup>	967,7	<b>[A.(HA)<sub>4</sub>.T.Ca]<sup>+</sup></b>	2036,5
<b>[(HA)<sub>2</sub>.T.H]<sup>+</sup></b>	1031,8	<b>[A.(HA)<sub>3</sub>.T<sub>2</sub>.Ca]<sup>+</sup></b>	2100,6
<b>[T<sub>2</sub>.HA.Na]<sup>+</sup></b>	1117,9		

L'analyse ESI-MS confirme la présence d'espèces mixtes qui contiennent à la fois de l'HDEHP et du TOPO (représentées en gras dans le Tableau 11) et ne met pas en évidence la présence d'eau dans les complexes. Cependant, l'eau faiblement liée aux complexes peut éventuellement se dissocier en phase gaz et ne pas être observable en ESI-MS. Ces résultats montrent qu'il peut exister une grande variété de stœchiométries possibles pour ces espèces mixtes. Il faut cependant souligner que certaines espèces peuvent ne pas réellement exister en solution, en particulier les espèces polymoléculaires présentant un nombre de molécules élevé, qui peuvent résulter de phénomènes d'association en phase gaz. En effet, il est possible que les ions produits en phase gaz subissent des réactions avant d'atteindre l'analyseur [108]. De plus, des adduits, qui ne sont en réalité pas

présents dans la solution, peuvent se former pendant le processus d'ionisation. C'est par exemple le cas pour des espèces contenant du sodium et du calcium, éléments chimiques toujours présents dans l'appareil.

Quelques-unes de ces espèces ont été isolées puis fragmentées lors d'expériences de spectrométrie de masse MS/MS. Sur la Figure 45 et la Figure 46 sont représentés les spectres de fragmentation des ions  $[(\text{HA})_4.\text{Na}]^+$  ( $m/z = 1311,9$ ),  $[(\text{HA})_3.\text{T.Na}]^+$  ( $m/z = 1376,1$ ),  $[(\text{HA})_2.\text{T}_2.\text{Na}]^+$  ( $m/z = 1440,2$ ),  $[\text{HA.T.H}]^+$  ( $m/z = 709,6$ ),  $[\text{T}_2.\text{Na}]^+$  ( $m/z = 795,7$ ),  $[\text{HA.T.Na}]^+$  ( $m/z = 731,6$ ), et  $[(\text{HA})_2.\text{Na}]^+$  ( $m/z = 667,4$ ).

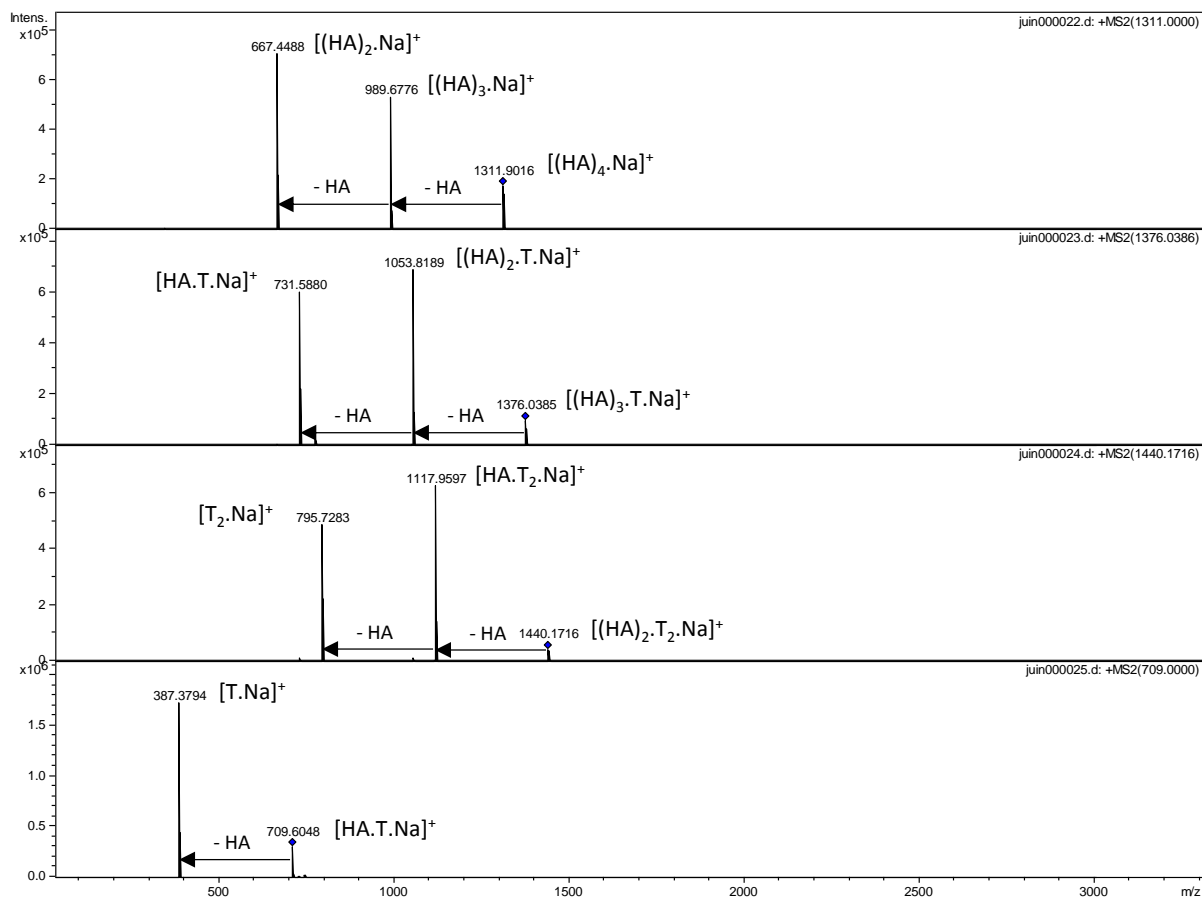


Figure 45 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions  $[(\text{HA})_4.\text{Na}]^+$ ,  $[(\text{HA})_3.\text{T.Na}]^+$ ,  $[(\text{HA})_2.\text{T}_2.\text{Na}]^+$  et  $[\text{HA.T.H}]^+$  (le losange représente le rapport  $m/z$  de l'espèce fragmentée)

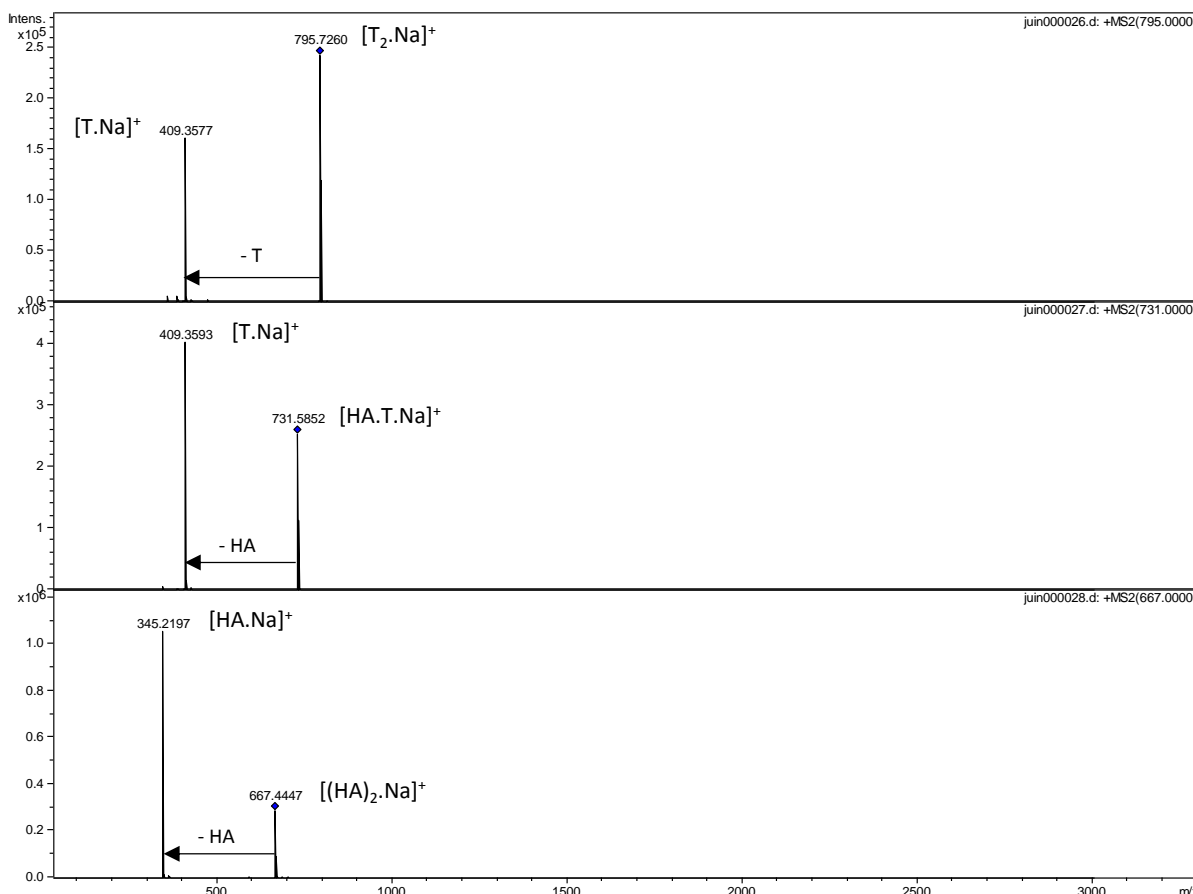


Figure 46 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions  $[T_2.Na]^+$ ,  $[HA.T.Na]^+$  et  $[(HA)_2.Na]^+$  (le losange représente le rapport m/z de l'espèce fragmentée)

La fragmentation des ions conduit à la perte d'un ou plusieurs ligands HDEHP ou TOPO, montrant que ces ligands sont probablement liés faiblement. Ceci est cohérent avec la formation de liaison hydrogène entre les deux ligands. De plus, pour les ions mixtes HDEHP/TOPO, la fragmentation conduit préférentiellement à la perte d'un ligand HDEHP, indiquant que la liaison HDEHP-TOPO est probablement plus forte que la liaison HDEHP-HDEHP.

Ainsi, l'existence de nombreuses espèces mixtes HDEHP/TOPO en phase gaz prouve que les interactions entre les deux ligands sont favorables et que ces espèces sont probablement liées par des interactions faibles de type liaison hydrogène.

### c. Description des espèces mixtes HDEHP/TOPO par dynamique moléculaire

Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées par P.Guilbaud (CEA Marcoule, DEN/DRCP/SMCS/LILA) sur des phases organiques HDEHP/TOPO non contactées ou contactées à de l'eau. Ces simulations apportent une nouvelle approche pour la description de l'organisation des phases organiques et viennent en complément de l'approche expérimentale. Dans le cas des phases organiques non contactées, ces calculs permettent dans un premier temps d'estimer la part d'espèces mixtes présente en fonction du ratio de TOPO et également d'étudier la nature des interactions au sein de ces complexes.

Ces calculs ont été effectués sur des boîtes de solvant heptane car les boîtes de solvant dodécane n'ont à ce jour pas été conçues. Les compositions des boîtes ont été fixées par les compositions obtenues expérimentalement pour les conditions choisies. Les simulations ont été effectuées pour des phases organiques contactées ou non à de l'eau. Les phases organiques contactées à de l'acide phosphorique n'ont pas pu être simulées car il n'est à ce jour pas possible de décrire l'acide phosphorique dans les boîtes de solvant par ce type de simulation. La procédure de calcul des trajectoires de dynamique moléculaire est décrite en Annexe B.

i. *Phases organiques HDEHP/TOPO/heptane non contactées*

Afin de construire les boîtes de solvant heptane et de comparer les résultats de dynamique moléculaires à des données expérimentales, des échantillons de phase organique HDEHP/TOPO/heptane ont été préparés expérimentalement. Le Tableau 12 donne la composition des six échantillons préparés. La concentration totale en ligands est fixée à 0,5 mol/L pour tous les échantillons. Ces échantillons non contactés à une phase aqueuse contiennent un faible pourcentage d'eau probablement introduit initialement par les ligands HDEHP et TOPO.

**Tableau 12 : Composition des phases organiques préparées en solvant heptane pour l'étude de dynamique moléculaire**

% TOPO	0	20	50
[HDEHP] (mol/L)	0,50	0,40	0,25
[TOPO] (mol/L)	0	0,10	0,25

La densité et la concentration en eau ont été mesurées expérimentalement. Ces caractérisations ainsi que la composition des boîtes correspondantes pour la simulation sont résumées dans le Tableau 13.

**Tableau 13 : Composition des échantillons et des boîtes de solvant heptane correspondantes, représentant les phases organiques HDEHP/TOPO non contactées**

Données expérimentales			Nombre de molécules dans la boîte				Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )
% TOPO	[H <sub>2</sub> O] <sub>org</sub> (mol/L)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	n-heptane	HDEHP	TOPO	H <sub>2</sub> O	
0	0,0322	0,729	1600	142	-	9	0,732
20	0,0427	0,728	1600	114	29	12	0,730
50	0,0476	0,727	1600	75	74	14	0,729

Le bon accord entre les densités calculées et expérimentales permet de considérer que les simulations de dynamique moléculaire sont représentatives des solutions. Les boîtes construites sont des cubes qui ont en moyenne un côté de 78 Å.

 ii. *Phases organiques HDEHP/TOPO/heptane contactées à l'eau pure*

Le même travail a été effectué sur des échantillons HDEHP/TOPO/heptane contactés à de l'eau pure, afin de connaître l'influence de l'eau sur l'agrégation des ligands. De la même façon, les échantillons ont été caractérisés expérimentalement afin de construire les boîtes de solvant. Ces données sont regroupées dans le Tableau 14.

**Tableau 14 : Composition des boîtes de solvant heptane représentant les phases organiques HDEHP/TOPO contactées à l'eau pure**

Données expérimentales			Nombre de molécules dans la boîte				Densité théorique (g/cm <sup>3</sup> )
% TOPO	[H <sub>2</sub> O] <sub>org</sub> (mol/L)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	n-heptane	HDEHP	TOPO	H <sub>2</sub> O	
0	0,0826	0,730	1600	142	-	23	0,732
20	0,1273	0,729	1600	114	29	37	0,731
50	0,2209	0,729	1600	75	74	65	0,730

Le bon accord entre les densités calculées et expérimentales permet de considérer que les modèles simulés par dynamique moléculaire sont représentatifs des solutions.

 iii. *Espèces agrégées observées dans les boîtes de solvant*

Une fois que les boîtes sont construites, il est possible d'observer directement les espèces formées sur les vues instantanées des boîtes. Ces vues instantanées montrent qu'il existe une grande diversité d'espèces mixtes. Quelques exemples de ces vues instantanées sont représentés sur les Figure 47 montrant une variété d'espèces représentées sur la Figure 48.

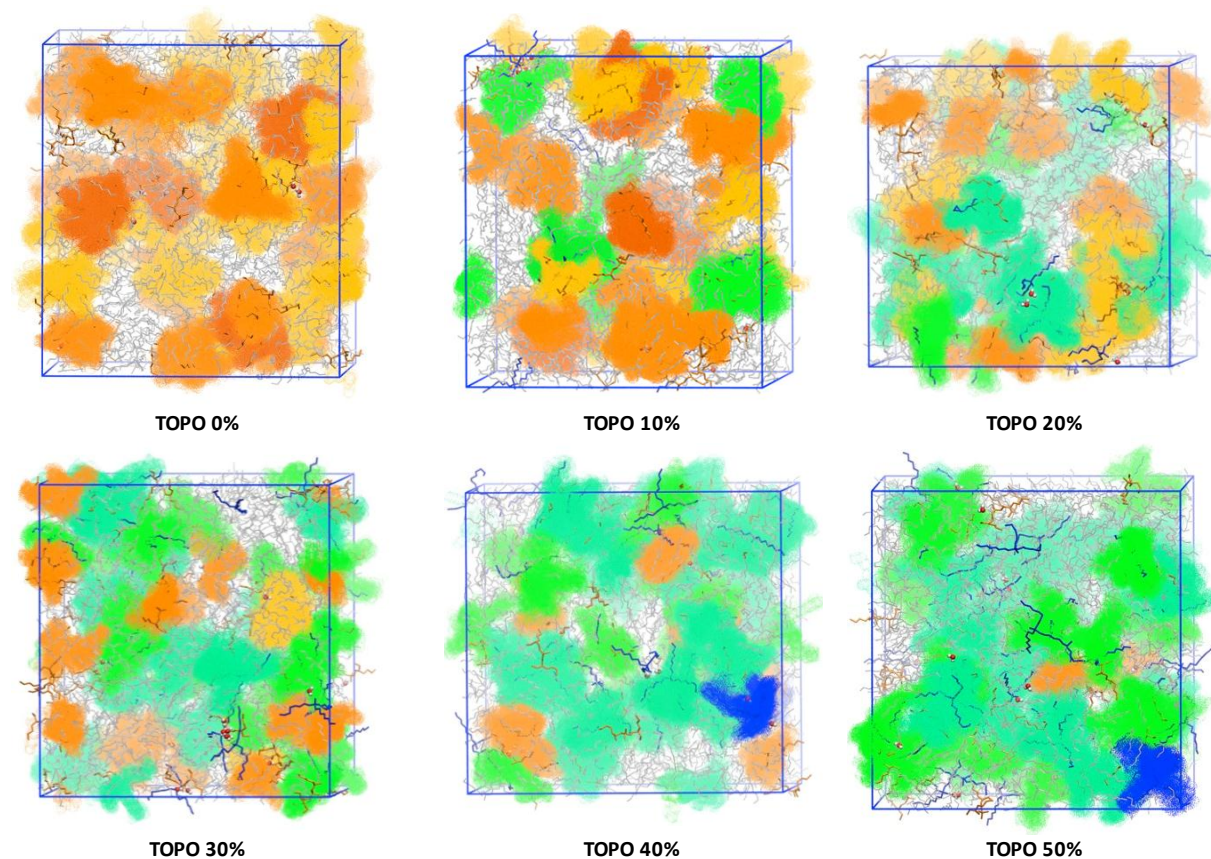


Figure 47 : Vues instantanées des boîtes de solvant de phases organiques HDEHP/TOPO/heptane contactées à l'eau pour lesquelles la fraction volumique de ligands est comprise entre 16 et 20%, avec mise en évidence du type d'agrégat. En orange : agrégats d'HDEHP seul, en vert : agrégats mixtes, en bleu : dimères de TOPO (les nuances d'une même couleur permettent de distinguer chaque agrégat)

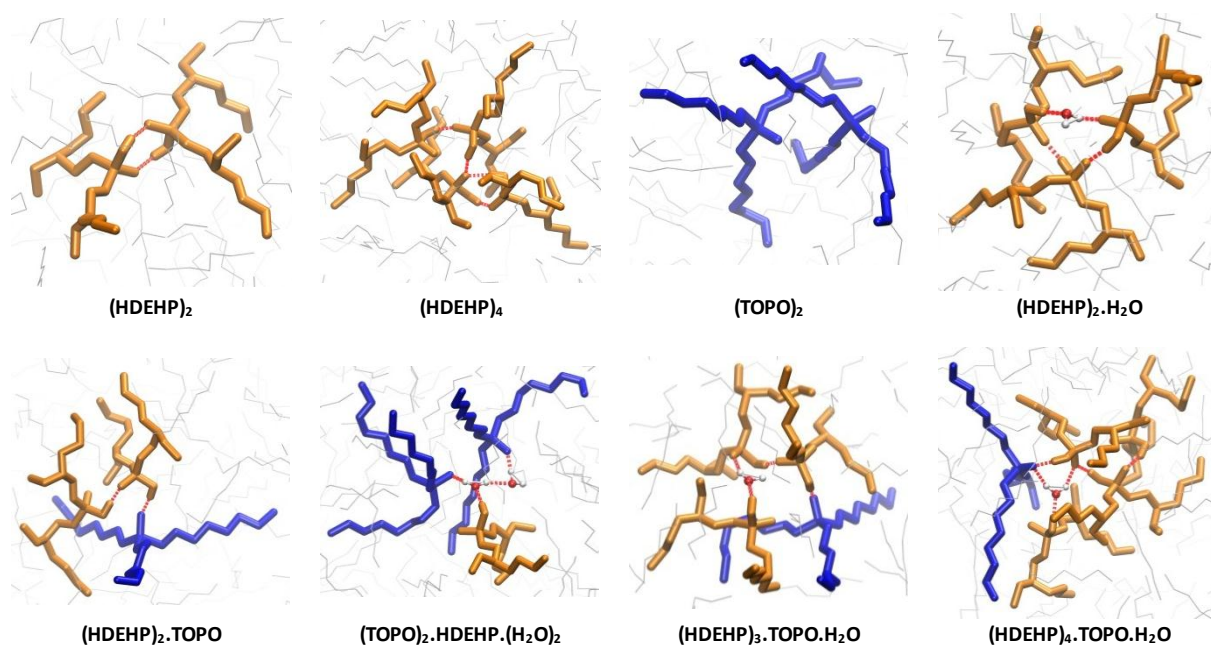


Figure 48 : Exemples de vues instantanées d'agrégats mixtes ou non mixtes observables dans les boîtes de solvant

Les résultats obtenus mettent en évidence que :

- La proportion d'espèces mixtes augmente avec le ratio de TOPO.
- Dans les espèces mixtes, le TOPO se lie à HDEHP par la formation d'une liaison hydrogène alors que les dimères de TOPO sont liés par la formation d'une liaison de type dipôle-dipôle.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les phases organiques contactées ou non contactées à l'eau, ce qui semble indiquer que la présence d'eau seule ne nucléé pas les agrégats formés en phase organique. L'organisation de la phase organique est donc imposée par le système HDEHP/TOPO indépendamment de la quantité d'eau co-extraite. Ces résultats confirment également qu'il existe une large diversité de stœchiométries possibles pour les espèces mixtes HDEHP/TOPO.

## 2. Etude de l'extraction d'eau et d'acide phosphorique par RMN $^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}$

En plus d'apporter des informations complémentaires concernant les interactions entre les ligands, la RMN est exploitée dans cette partie de manière inhabituelle mais efficace pour doser l'eau et l'acide phosphorique dans les phases organiques.

Les études ESI-MS ne mettent pas en évidence la présence d'eau dans les complexes formés alors qu'il existe des complexes mixtes contenant de l'eau dans les boîtes de solvant de la dynamique moléculaire. Le but de cette partie est de quantifier l'eau et l'acide phosphorique entraînés vers la phase organique par HDEHP/TOPO. Il est assez difficile de doser l'acide phosphorique en phase organique dans les phases organiques HDEHP/TOPO en utilisant des méthodes classiques :

- Par titration des protons acides : les deux espèces acide phosphorique et HDEHP possèdent des protons acides qu'il n'est pas possible de discriminer
- Par dosage des phosphores (ICP) : de même, il n'est pas possible de discriminer les phosphores apportés par l'acide phosphorique, l'HDEHP et le TOPO

La RMN est donc dans ce cas précis un bon outil car elle permet, par la RMN du  $^{31}\text{P}$ , de distinguer chaque molécule : l'environnement chimique des atomes de phosphore de chaque molécule étant différent, ils vont pouvoir être distingués par leur déplacement chimique et l'intégration des pics va alors permettre de doser les espèces. Les mêmes mesures ont été effectuées en RMN  $^1\text{H}$  afin d'effectuer des dosages d'eau.

Des expériences de RMN du proton et du phosphore découplé du proton ont été mises en œuvre sur des phases organiques dodécane/dodécane deutéré (avec un rapport volumique de 4 pour 1) non contactées, contactées à de l'eau pure ou à de l'acide phosphorique afin de mettre en évidence l'extraction d'eau et d'acide.

Dans un premier temps, les échantillons mesurés sont des échantillons de phase organique contactés à de l'eau ou à une phase aqueuse d'acide phosphorique à 5 mol/L. Le Tableau 15 détaille la composition des phases organiques étudiées par RMN

Tableau 15 : Composition des phases organiques préparées pour la RMN

% TOPO	[TOPO]	[HDEHP]
0	-	0,25 mol/L
20	0,05 mol/L	0,20 mol/L
50	0,125 mol/L	0,125 mol/L

Ces phases organiques ont été contactées à de l'eau pure ou à une solution d'acide phosphorique à 5 mol/L. Les pics observés sur les spectres ont été attribués d'après leur déplacement chimique. Les deux figures suivantes sont des exemples de spectres proton et phosphore découplé du proton sur lesquels tous les pics sont observables.



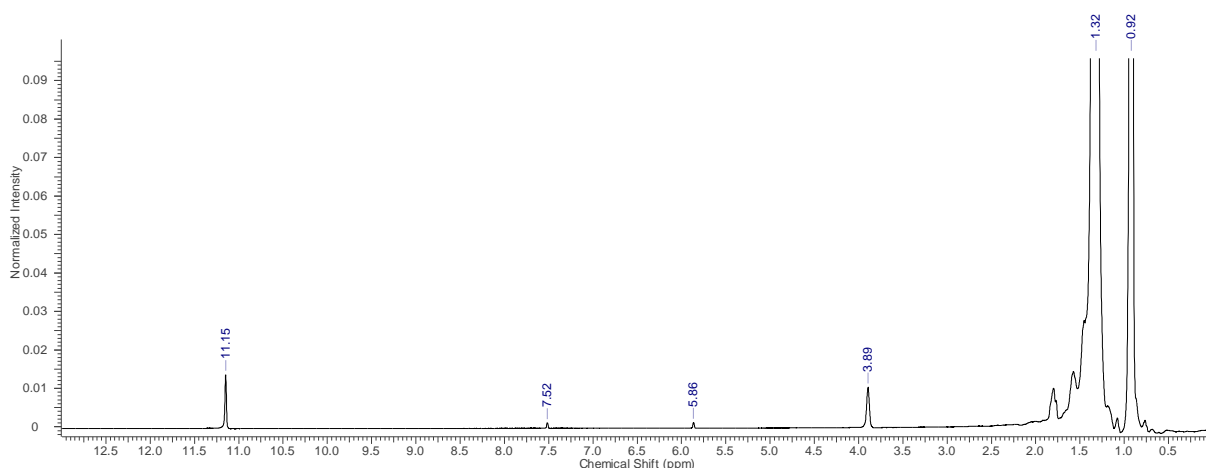


Figure 49 : Spectre de RMN  $^1\text{H}$  d'une phase organique HDEHP/TOPO (TOPO 50%) contactée à une phase aqueuse  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5 \text{ M}$

Sur les spectres de RMN du proton (Figure 49), les pics suivants ont été identifiés :

- Le pic à 11,15 ppm correspond à un proton acide très mobile. Le même pic regroupe le proton acide du ligand HDEHP, celui de l'acide phosphorique mais également les deux protons de l'eau, en échange rapide avec d'autres espèces.
- Les pics à 7,52 et 5,86 ppm sont attribués à des impuretés.
- Le pic à 3,89 ppm est attribué aux protons des  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du phosphore de l'HDEHP
- Le massif compris entre 0,5 et 2 ppm est attribué aux autres protons des chaînes alkyles des ligands HDEHP et TOPO

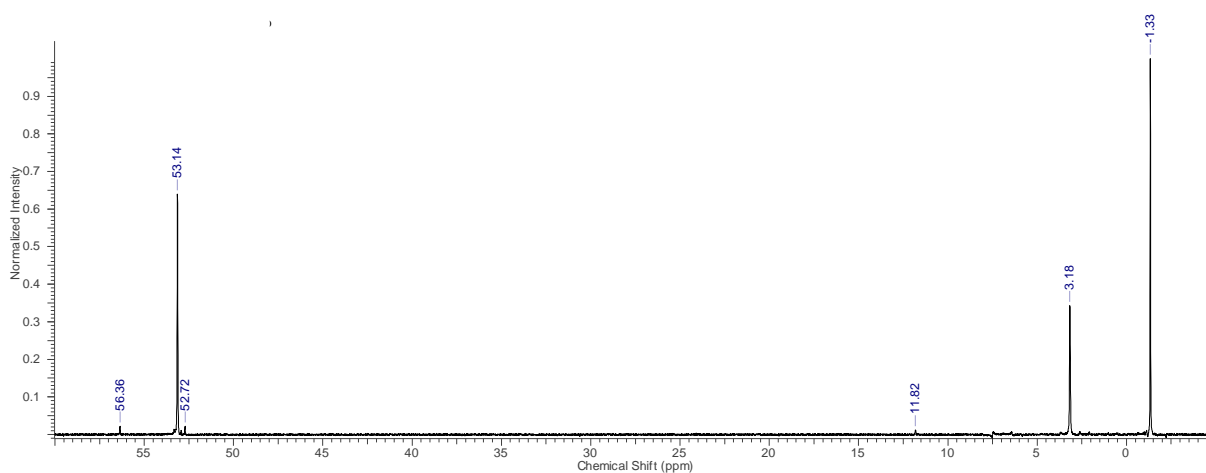


Figure 50 : Spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  découplé du proton d'une phase organique HDEHP/TOPO (TOPO 50%) contactée à une phase aqueuse  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5 \text{ M}$

Sur les spectres de RMN du phosphore découplé du proton (Figure 50), les pics suivants ont été identifiés :

- Les pics à 56,36 ; 52,72 et 11,82 ppm sont attribués à des impuretés
- Le pic à 53,14 ppm est attribué au phosphore du ligand TOPO
- Le pic à 3,18 ppm est attribué au phosphore de l'acide phosphorique
- Le pic à -1,33 ppm est attribué au phosphore du ligand HDEHP

Après avoir identifié les différents pics proton et phosphore, il est intéressant de suivre l'évolution des déplacements chimiques de certains d'entre eux car ils donnent des informations sur les interactions entre molécules :

- Le pic du proton acide
- Le pic du phosphore de HDEHP
- Le pic du phosphore du TOPO
- Le pic du phosphore de l'acide phosphorique

L'évolution des déplacements chimiques de ces quatre pics a été représentée sur la Figure 51.

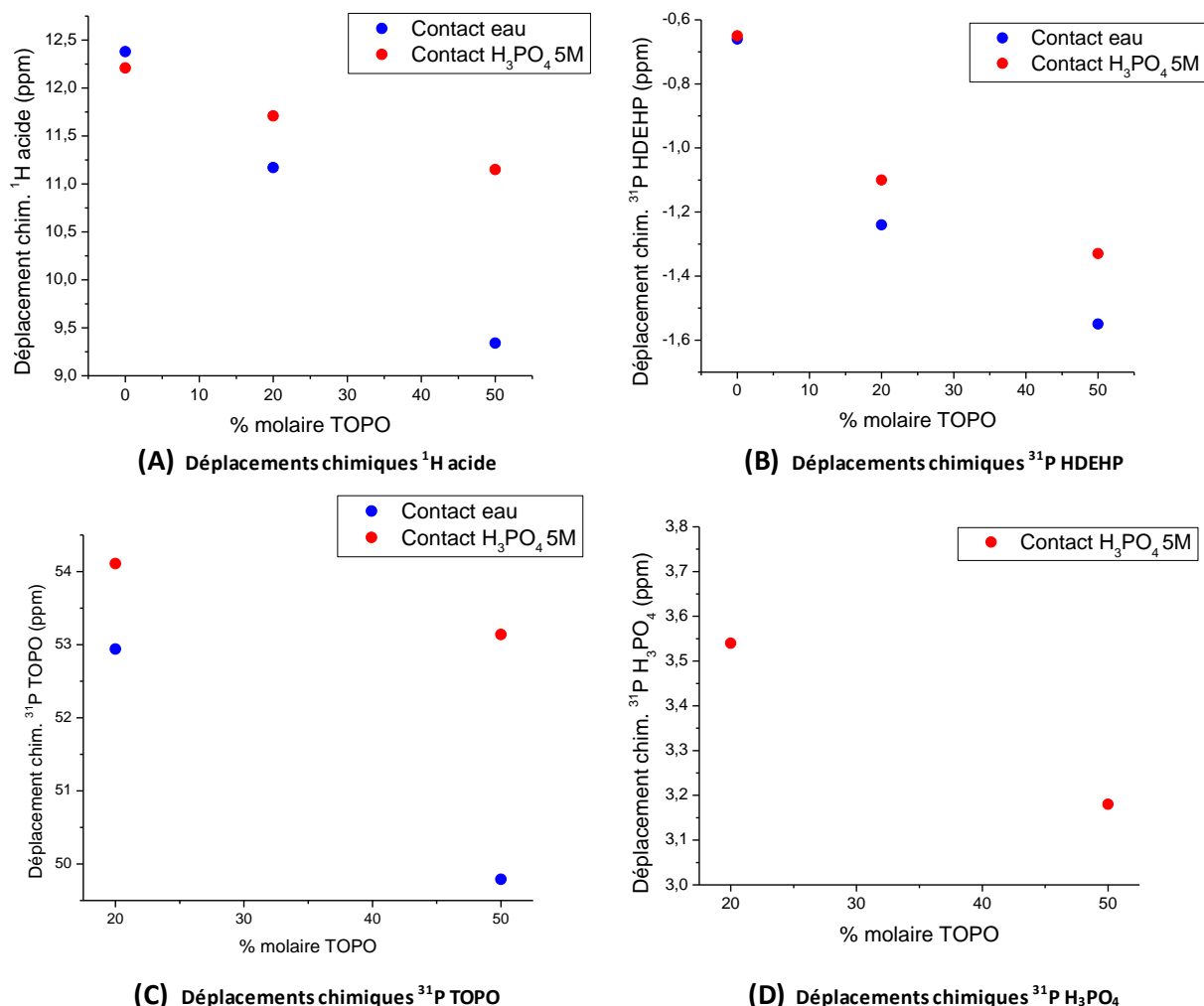


Figure 51 : Evolution des déplacements chimiques de quatre pics de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$

#### a. Evolution des déplacements chimiques du pic du proton acide (A)

Ce pic regroupe les déplacements chimiques du proton acide de l'acide phosphorique, de l'HDEHP et les deux protons de l'eau. Le déplacement chimique de ce pic est fortement influencé par la présence de TOPO en phase organique. Lorsqu'il n'y a pas de TOPO, le déplacement chimique se situe vers 12,2 ppm et n'est que très peu influencé par la nature de la phase aqueuse mise en contact.

En présence de TOPO :

- Pour une même série d'échantillons (phase organique contactée à l'eau ou à l'acide phosphorique), les déplacements chimiques diminuent lorsque le ratio molaire de TOPO augmente, ce qui signifie que l'acidité du proton diminue. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que TOPO entre en interaction avec HDEHP et a tendance à en détruire les dimères, ce qui a pour effet de réduire l'échange de protons entre les molécules d'HDEHP. Les protons d'HDEHP deviennent alors moins labiles et donc moins acides : leur déplacement chimique diminue.

- En présence de TOPO, les déplacements chimiques de la série d'échantillons contactés à de l'acide phosphorique sont plus élevés que ceux contactés à l'eau, ce qui indique que l'acidité des protons augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que le TOPO entraîne de l'acide phosphorique en phase organique.

**b. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de l'HDEHP (B)**

La quantité de TOPO présent en phase organique influence les déplacements chimiques du phosphore de l'HDEHP : le déplacement chimique diminue lorsque le ratio molaire de TOPO augmente. Ceci confirme qu'il existe une interaction entre les deux molécules.

**c. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de TOPO (C)**

L'ajout d'acide phosphorique a pour effet de faire augmenter les déplacements chimiques du pic du phosphore du TOPO. Cette sensibilité du déplacement chimique confirme une interaction TOPO-acide phosphorique. La quantité d'acide phosphorique extrait en phase organique peut être déterminée grâce au pic du phosphore lié à l'acide phosphorique (voir paragraphe suivant).

**d. Evolution du déplacement chimique du pic du phosphore de l'acide phosphorique (D)**

Le pic lié au phosphore de l'acide phosphorique ne s'observe qu'en présence de TOPO. C'est donc le ligand TOPO qui apporte de l'acide phosphorique en quantité mesurable en phase organique.

Afin de connaître la proportion d'acide phosphorique apportée par le TOPO, les pics sont intégrés. A partir des valeurs d'intégration, en ayant pris une référence de 1 pour l'intégrale du pic du phosphore du TOPO et en connaissant la concentration de TOPO en phase organique, il est possible de déduire la concentration d'acide phosphorique en phase organique. Cette technique s'avère être intéressante pour doser l'acide phosphorique directement en phase organique car le dosage s'effectue habituellement par dés extraction des phases organiques, ce qui apporte une imprécision supplémentaire.

**Tableau 16 : Concentrations d'acide phosphorique en phase organique déterminées par RMN**

% TOPO	20%	50%
[TOPO] (mol/L)	0,05	0,125
[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] <sub>org</sub> (mol/L)	0,0265 ± 0,0013	0,0875 ± 0,0044

Le Tableau 16 montre qu'une molécule de TOPO entraîne en phase organique 0,5 molécule d'acide phosphorique à 20% et 0,7 à 50%.

Une fois que les concentrations d'acide phosphorique sont connues, il devient possible avec les spectres protons de calculer les concentrations d'eau en phase organique. Le pic du proton acide est alors intégré en considérant qu'il représente le proton acide de l'HDEHP (concentration connue), deux protons de l'eau (concentration recherchée) et le proton acide de l'acide phosphorique (concentration connue). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 17 et sont comparés aux mesures Karl Fischer dans le cas de phases organiques contactées à de l'eau et de concentration totale en extractants de 0,20 mol/L (Tableau 18).

**Tableau 17 : Concentrations d'eau en phase organique déterminées par RMN pour une concentration totale d'extractants de 0,25 mol/L**

%TOPO	0%	20%	50%
[TOPO] (mol/L)	-	0,05	0,125
[H <sub>2</sub> O] <sub>org</sub> (mol/L) - contact H <sub>2</sub> O	0,0263 ± 0,0013	0,0590 ± 0,0029	0,0744 ± 0,0037
[H <sub>2</sub> O] <sub>org</sub> (mol/L) - contact H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,0188 ± 0,0009	0,0558 ± 0,0028	0,0963 ± 0,0048

**Tableau 18 : Concentrations d'eau en phase organique déterminées par titrage Karl Fischer de phases organiques de concentration totale en extractants de 0,20 mol/L contactées à de l'eau**

%TOPO	0%	20%	50%
[TOPO] (mol/L)	-	0,04	0,10
[H <sub>2</sub> O] <sub>org</sub> (mol/L) - contact H <sub>2</sub> O	0,015 ± 0,002	0,034 ± 0,003	0,061 ± 0,006

Les résultats obtenus par RMN sont compatibles avec les résultats obtenus par titrage Karl Fischer.

Le Tableau 17 montre que de l'eau est présente en phase organique même en l'absence de TOPO. Cette présence d'eau peut être attribuée à l'eau résiduelle présente dans le solvant dodécane avant extraction ainsi qu'à l'eau entraînée par HDEHP. En soustrayant l'eau présente en l'absence de TOPO, une molécule de TOPO entraîne de 0,4 à 0,7 molécule d'eau en phase organique. Ces résultats sont cohérents avec ceux fournis par la littérature (cf. chapitre 1).

Ces résultats montrent qu'après contact à l'eau ou à l'acide phosphorique, les phases organiques contiennent des quantités significatives de ces deux espèces.

## Partie 2 : Etude de l'agrégation du système HDEHP/TOPO

Les calculs de dynamique moléculaire ont conclu à une polydispersité dans l'association des molécules extractantes : il existe une grande diversité d'espèces mixtes HDEHP/TOPO qui peuvent être qualifiées d'agrégats. Ces dernières années, les approches de la physico-chimie colloïdale pour décrire les structures de phases d'extractants ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Ce sont ces approches qui ont été utilisées ici pour décrire l'agrégation des extractants mixtes : la CAC, le nombre d'agrégation moyen, la taille et la forme globale des agrégats ont été déterminés pour chaque ratio de TOPO. Les techniques d'analyse telles que la VPO, la dynamique moléculaire et la diffusion de rayonnement aux petits angles ont permis de caractériser la structure des phases organiques autour des compositions synergiques (taille des agrégats, des cœurs polaires, nombres d'agrégation moyens, etc.). Là encore, aucun sel métallique n'a été extrait. Préalablement à toute extraction de sel métallique, il s'agit de déterminer si la composition synergique présente une organisation supramoléculaire particulière.

### 1. Détermination de la CAC

La mesure de CAC d'un système permet de rendre compte de sa facilité à s'agréger : plus la CAC est faible plus le système s'agrége facilement. Les mesures de CAC du système HDEHP/TOPO contacté à une phase contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique ont déjà été publiées et sont de l'ordre de 0,06 à 0,1 mol/L avec une valeur minimisée au ratio synergique [88]. Il s'agit ici de les déterminer dans le cas du système non contacté afin d'estimer l'effet de l'absence de la complexation d'espèces métalliques sur la capacité du système à s'agréger. Cependant, la mesure d'une CAC dans le cas d'un système non contacté est plus difficile : dans ce cas-là il n'est pas possible d'utiliser la tensiométrie de surface car l'interface étudiée serait alors l'interface phase organique/air et des tests ont montré qu'aucune CAC n'a pu être déterminée de cette façon à cause de la faible propension des molécules extractantes à se placer à ces interfaces. La mesure des CAC des phases non contactées a donc été effectuée au moyen d'autres techniques : l'osmométrie à pression de vapeur et la diffusion de neutrons aux petits angles.

#### a. Mesure de CAC par osmométrie à pression de vapeur

Des mesures de VPO ont été effectuées en solvant heptane sur trois séries d'échantillons de phases organiques qui n'ont pas été préalablement contactées. Les trois séries diffèrent par le ratio molaire de TOPO. La composition des échantillons est présentée dans le Tableau 19 et le Tableau 20.

Tableau 19 : Composition des phases organiques étudiées par VPO

[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/L)		0,01	0,05	0,07	0,09	0,1	0,11	0,12	0,13	0,14
TOPO 0%	[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/kg)	0,01	0,07	0,10	0,13	-	0,16	-	0,19	-
	[HDEHP] (mol/L)	0,01	0,05	0,07	0,09	-	0,11	-	0,13	-
	[TOPO] (mol/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPO 20%	[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/kg)	0,01	-	-	-	0,15	0,17	0,18	0,20	0,21
	[HDEHP] (mol/L)	0,008	-	-	-	0,08	0,088	0,096	0,104	0,112
	[TOPO] (mol/L)	0,002	-	-	-	0,02	0,022	0,024	0,026	0,028
TOPO 50%	[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/kg)	0,01	0,07	0,11	0,14	-	0,17	0,18	0,20	0,22
	[HDEHP] (mol/L)	0,005	0,025	0,035	0,045	-	0,055	0,06	0,065	0,07
	[TOPO] (mol/L)	0,005	0,025	0,035	0,045	-	0,055	0,06	0,065	0,07

Tableau 20 : Composition des phases organiques étudiées par VPO (suite)

[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/L)		0,15	0,16	0,17	0,19	0,20	0,30	0,40	0,50
TOPO 0%	[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/kg)	0,23	-	0,26	0,29	0,31	0,48	0,67	0,88
	[HDEHP] (mol/L)	0,15	-	0,17	0,19	0,20	0,30	0,40	0,50
	[TOPO] (mol/L)	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPO 20%	[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/kg)	0,23	0,25	0,26	-	0,31	0,49	-	0,89
	[HDEHP] (mol/L)	0,12	0,128	0,136	-	0,16	0,24	-	0,4
	[TOPO] (mol/L)	0,03	0,032	0,034	-	0,04	0,06	-	0,1
TOPO 50%	[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/kg)	0,23	0,25	0,27	-	0,32	0,50	-	0,91
	[HDEHP] (mol/L)	0,075	0,08	0,085	-	0,1	0,15	-	0,25
	[TOPO] (mol/L)	0,075	0,08	0,085	-	0,1	0,15	-	0,25

Sur les graphiques de la Figure 52 sont représentées les valeurs du signal VPO en fonction de la molalité des ligands. La molalité des ligands s'exprime en mole de ligands par kilogramme de solvant.

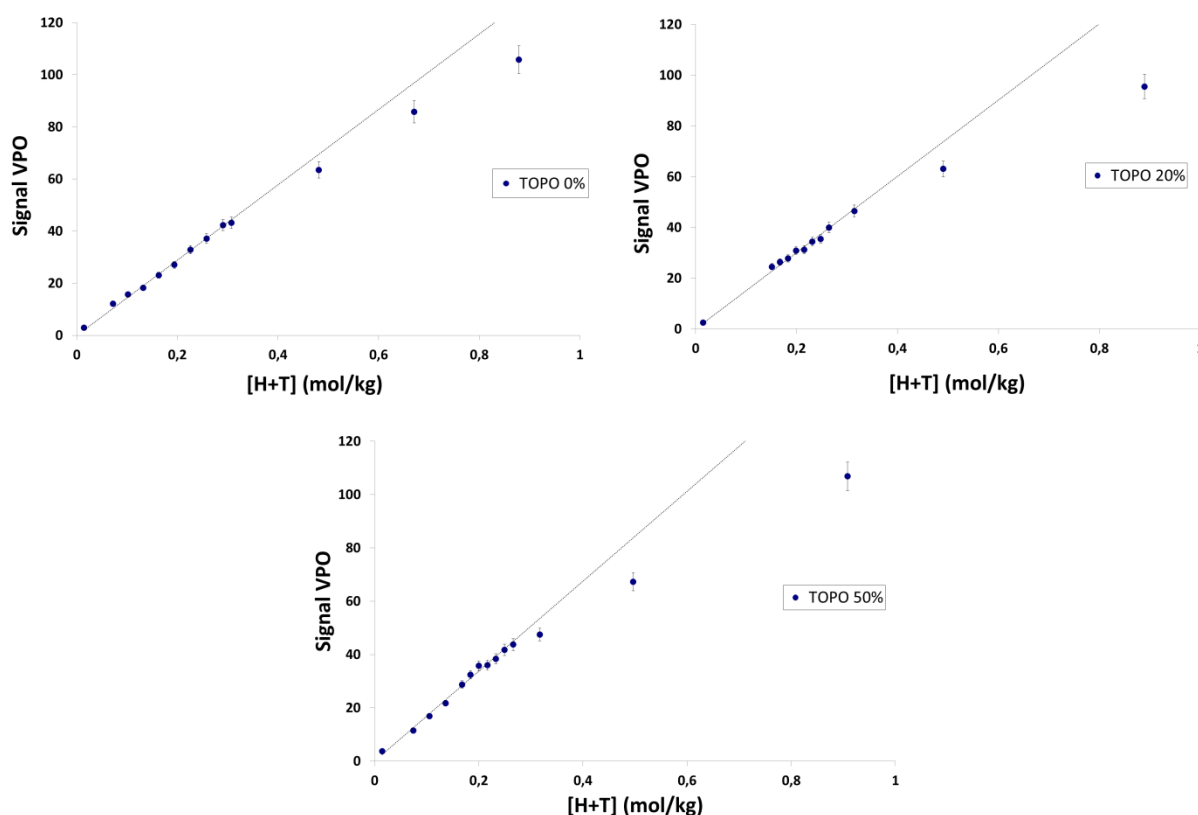


Figure 52 : Mesure du signal VPO en fonction de la concentration totale en molécules extractantes de phases organiques non contactées

Sur ces graphiques, les points correspondant aux échantillons les moins concentrés ont un comportement idéal et sont alignés selon une droite passant par l'origine. Lorsque les points correspondant aux échantillons plus concentrés s'écartent de la droite formée par les premiers points, cela signifie qu'il y a un écart à l'idéalité correspondant à deux comportements possibles : une agrégation et/ou des interactions entre les monomères.

Dans le cadre de cette étude, cet écart est assimilé à une agrégation et permet de déterminer la valeur de la CAC (qui correspond à l'abscisse du premier point s'écartant du comportement idéal).

Dans le Tableau 21 sont résumées les valeurs de CAC obtenues qui sont exprimées en mol/L afin de pouvoir être comparées avec les valeurs obtenues pour d'autres techniques.

Tableau 21 : Valeurs de CAC obtenues par VPO

	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 50%
CAC (mol/L)	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,17 ± 0,01

Ces valeurs de CAC seront comparées aux valeurs obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles dans le paragraphe suivant.

**b. Mesure de CAC par diffusion de neutrons aux petits angles**

La détermination de CAC par mesure de diffusion de neutrons repose sur le fait que des molécules extractantes sous forme monomérique ne diffusent pas le signal de la même façon que les molécules agrégées sous forme d'agrégats sphériques ou globulaires. L'intensité diffusée à angle nul est proportionnelle à la densité d'objets diffusants multipliée par le volume d'objets au carré ( $nV^2$ )

Lorsque la CAC est atteinte, le volume des agrégats étant plus grand que celui des monomères, il se produit une rupture de pente dans la courbe représentant l'intensité initiale en fonction de la concentration en extractants. Il est donc possible de déterminer la CAC à partir du suivi du signal de diffusion à angle nul en fonction de la concentration en extractants.

Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées en solvant dodécane deutéré sur une gamme d'échantillons avec une concentration croissante en HDEHP et TOPO et différents ratios molaires de TOPO. Le Tableau 22 résume la gamme de concentrations étudiée.

Tableau 22 : Composition des échantillons étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles

[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/L)	0,01	0,05	0,1	0,14	0,17	0,2	0,25	0,3	0,5	
TOPO 0%	[HDEHP] (mol/L)	0,01	0,05	0,1	0,14	0,17	0,2	0,25	0,3	0,5
	[TOPO] (mol/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPO 20%	[HDEHP] (mol/L)	0,008	0,04	0,08	0,112	0,136	0,16	0,2	0,24	0,4
	[TOPO] (mol/L)	0,002	0,01	0,02	0,028	0,034	0,04	0,05	0,06	0,1
TOPO 50%	[HDEHP] (mol/L)	0,005	0,025	0,05	0,07	0,085	0,1	0,125	0,15	0,25
	[TOPO] (mol/L)	0,005	0,025	0,05	0,07	0,085	0,1	0,125	0,15	0,25

Sur la Figure 53 est représentée, pour la série TOPO 0%, la variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde. L'intensité diffusée augmente avec la concentration d'extractants et présente un plateau aux petits angles qui permet d'extrapoler sa valeur à angle nul.

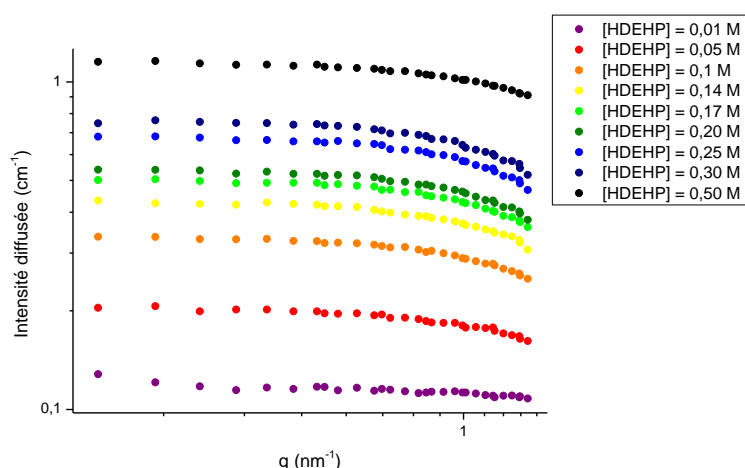


Figure 53 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour la série d'échantillons TOPO 0%

A partir des signaux obtenus, l'intensité diffusée à angle nul a été tracée en fonction de la concentration de l'échantillon. Ce tracé a été effectué pour les trois séries d'échantillons sur la Figure 54.

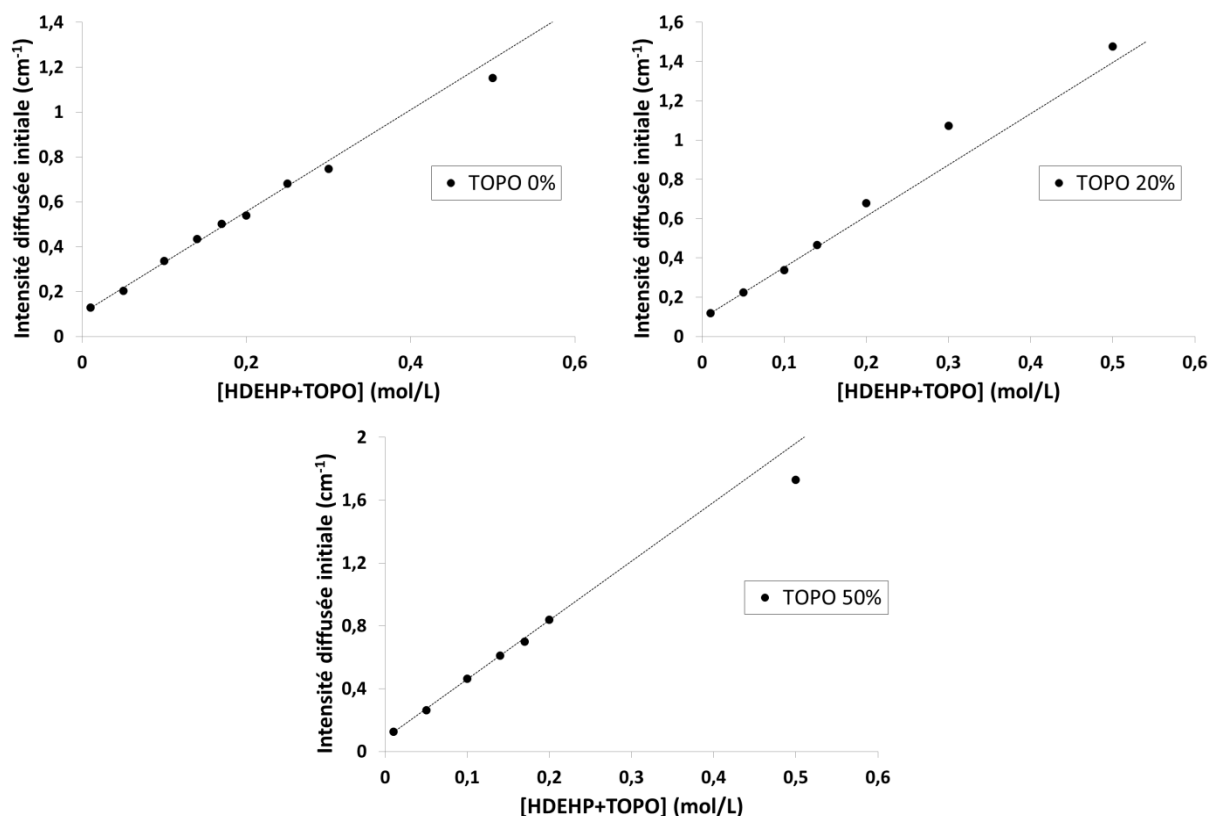


Figure 54 : Représentation de l'intensité diffusée initiale mesurée par diffusion de neutrons aux petits angles en fonction de la concentration totale en ligands

Pour les faibles concentrations en extractants, les points obtenus sont alignés. Au-delà d'une certaine concentration, les points s'écartent de cette droite. La présence d'agrégats augmente d'abord la diffusion du signal et par conséquent l'intensité du signal. Aux plus fortes concentrations en molécules extractantes, les interactions entre les agrégats deviennent non négligeables et l'apparition d'un facteur de structure non attractif peut alors se traduire par une diminution de l'intensité diffusée aux petits angles.

Sur les graphiques de la Figure 54 sont observés ces deux types de comportements qui doivent être décorrélés pour identifier une CAC :

- Sur les graphiques correspondant aux ratios de TOPO 0 et 50%, aucune augmentation d'intensité n'est observée pouvant rendre compte d'une CAC. Ce phénomène peut être soit attribué au fait qu'il n'existe pas de transition nette entre un état non agrégé et agrégé, soit parce que la transition entre ces deux états est très progressive, soit parce qu'il n'existe pas réellement d'état monomérique. Il peut aussi être considéré que cette absence d'inflexion à la CAC est due à des interactions entre agrégats intervenant à des concentrations trop proches des CAC attendues pour permettre de distinguer ces deux régimes.
- Sur le graphique correspondant au ratio de TOPO de 20%, une augmentation de l'intensité est observable à partir d'une concentration de ligands de 0,14 mol/L, caractérisant donc une CAC comprise entre 0,14 et 0,20 mol/L. L'intensité diffusée diminue ensuite après 0,5 mol/L à cause des interactions entre les espèces.

La CAC obtenue à 20% de TOPO par diffusion de neutrons aux petits angles est du même ordre de grandeur que celle obtenue par VPO dans les mêmes conditions. Ces valeurs de CAC obtenues par deux techniques sont résumées dans le Tableau 23. Ces données sont comparées à celles obtenues dans le cas du système HDEHP/TOPO contacté à une phase aqueuse contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique et publiées dans la littérature par Dourdain et al. [88] (voir Tableau 24)



Tableau 23 : Comparaison des CAC obtenues pour le système HDEHP/TOPO non contacté

Technique	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 50%
VPO	0,20 M	0,20 M	0,17 M
SANS	-	0,14 M < CAC < 0,20 M	-

Tableau 24 : Comparaison des CAC obtenues pour le système HDEHP/TOPO contacté à une phase aqueuse  $[H_3PO_4] = 5 \text{ mol/L}$  ;  $[U] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ;  $[Fe] = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  [88]

Technique	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 30%	TOPO 50%
Tensiométrie	0,12 M	0,08 M	0,06 M	0,11 M
SANS	0,11 M	0,05 M	-	0,08 M
SAXS	0,06 M	-	0,05 M	0,07 M

Les CAC obtenues dans le cas des systèmes non contactés sont plus élevées que pour les systèmes contactés aux espèces métalliques et à l'acide phosphorique [88]. Ceci peut probablement s'expliquer par une agrégation favorisée, voire nucléée, par la présence d'espèces métalliques en phase organique. Cette hypothèse sera évaluée dans le chapitre suivant.

Les mesures de CAC effectuées dans le cadre des systèmes non contactés ne montrent pas de nette diminution de CAC au ratio synergique de 20%. Cet effet, qui avait été observé sur la phase contactée et interprété comme dû à une agrégation privilégiée au ratio d'extraction synergique, semble seulement être dû à une plus forte extraction d'uranium. La synergie d'extraction n'est donc pas due à une propriété d'agrégation synergique intrinsèque au couple HDEHP/TOPO, mais l'agrégation synergique observée en présence de cations est inhérente à la présence de plus de cations métalliques au ratio de TOPO de 20%.

## 2. Détermination des nombres d'agrégation moyens

La détermination des nombres d'agrégation moyens est une étape importante dans la description des agrégats. Le nombre d'agrégation moyen correspond au nombre moyen de ligands par agrégats et donne donc une indication sur la taille des agrégats. Ces nombres ont été déterminés par deux techniques : l'osmométrie à pression de vapeur et la dynamique moléculaire.

### a. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO

A partir des données de VPO, présentées dans le paragraphe 3.a.i de ce chapitre, il est possible de calculer le nombre d'agrégation moyen pour chaque concentration de ligands. La méthode de calcul permettant d'extraire ces nombres d'agrégation a été présentée au chapitre 2 dédié à la méthodologie. Les nombres d'agrégation moyens pour les trois séries de TOPO ont été rapportés sur la Figure 55.

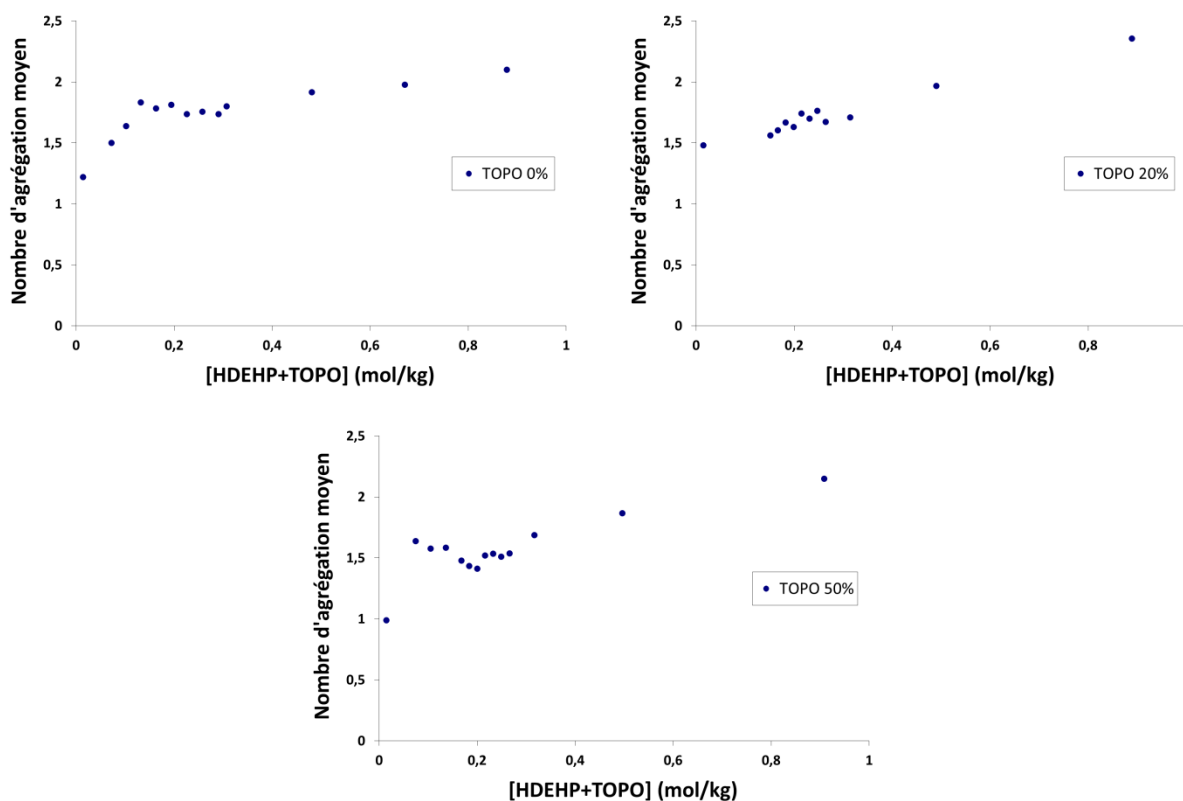


Figure 55 : Détermination des nombres d'agrégation moyens à partir des données VPO pour chaque concentration de ligands

Les nombres d'agrégation moyens sont proches de 2 pour les échantillons les plus concentrés, ce qui montre que les agrégats sont globalement de petite taille. Les nombres d'agrégation sont légèrement plus élevés au ratio synergique. Les nombres d'agrégation obtenus à 0,5 mol/L sont regroupés dans le Tableau 25. Ils seront comparés dans le paragraphe suivant à ceux obtenus par dynamique moléculaire.

Tableau 25 : Valeurs des nombres d'agrégation moyens à 0,5 mol/L obtenus par VPO

	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 50%
<b><math>N_{ag}</math> moyen</b>	$2,10 \pm 0,10$	$2,36 \pm 0,12$	$2,15 \pm 0,10$

#### b. Détermination des nombres d'agrégation moyens par dynamique moléculaire

Les boîtes de solvant décrites dans le paragraphe 1.c de ce chapitre ont également été utilisées pour déterminer les nombres d'agrégation moyens des phases organiques non contactées ou contactées à l'eau.

Par observation directe des boîtes et par l'utilisation de fonctions de distribution radiale, il est possible de connaître la répartition des espèces ainsi que les nombres d'agrégation moyens. Le Tableau 26 représente la répartition des ligands dans les agrégats et les monomères pour chaque ratio de TOPO pour les deux séries d'échantillons (phases organiques non contactées ou contactées à l'eau).

**Tableau 26 : Répartition des ligands impliqués dans les agrégats dans les boîtes correspondant aux phases organiques HDEHP/TOPO/heptane non contactés (à gauche) et contactés à l'eau (à droite) (pour 100 ligands)**

Phases org. HDEHP/TOPO/heptane non contactées				Phases org. HDEHP/TOPO/heptane contact eau			
%TOPO	0%	20%	50%	%TOPO	0%	20%	50%
Monomères	15	16	18	Monomères	11	16	17
Dimères	38	33	35	Dimères	33	34	42
Trimères	36	38	32	Trimères	42	33	29
Tétramères	9	10	12	Tétramères	9	14	10
Pentamères	2	3	3	Pentamères	3	2	2
Hexamères	1	0	1	Hexamères	1	0	0

Le Tableau 26 montre que les ligands se trouvent en majorité dans les dimères et les trimères. Dans le cas des phases organiques non contactées, 82 à 85% des ligands sont impliqués dans des agrégats. Cette proportion passe de 83 à 89% dans le cas des phases organiques contactées à l'eau, montrant que ces systèmes sont assez fortement agrégés. Ces données permettent de calculer le nombre d'agrégation moyen pour chaque ratio de TOPO. Ce nombre se calcule simplement grâce à la moyenne arithmétique :

$$N_{ag} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (47)$$

Avec :

- $N_{ag}$  le nombre d'agrégation moyen
- $n$  le nombre total d'agrégats et de monomères
- $x_i$  le nombre de ligands dans l'agrégat  $i$  ou le monomère  $i$

Les nombres d'agrégation moyens ont été calculés pour chaque boîte de solvant et résumés dans le Tableau 27. Les valeurs obtenues par VPO ont été rajoutées dans ce même tableau afin de pouvoir être comparées.

**Tableau 27 : Nombres d'agrégation moyens calculés à partir des données de dynamique moléculaire (DM) et déterminés par VPO**

%TOPO	0%	20%	50%
$N_{ag}$ (DM) non contactés	2,08	2,07	2,01
$N_{ag}$ (DM) contact eau	2,22	2,06	1,98
$N_{ag}$ (VPO) non contactés	2,10 ± 0,10	2,36 ± 0,12	2,15 ± 0,10

Les nombres d'agrégation moyens obtenus par VPO et par dynamique moléculaire sont du même ordre de grandeur dans le cas des phases organiques non contactées, ce qui permet de conforter le modèle obtenu par dynamique moléculaire. De plus, la répartition des ligands ainsi que les nombres d'agrégation moyens calculés dans le cas des phases organiques contactées à l'eau présente très peu de différences par rapport aux échantillons non contactés. Ainsi l'eau extraite ne modifie pas en moyenne l'état d'organisation des agrégats HDEHP/TOPO, puisque la répartition des ligands dans les agrégats reste globalement la même (voir Tableau 26), même si la quantité d'eau extraite augmente avec le ratio de TOPO.

### 3. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles

#### a. Diffusion de neutrons aux petits angles

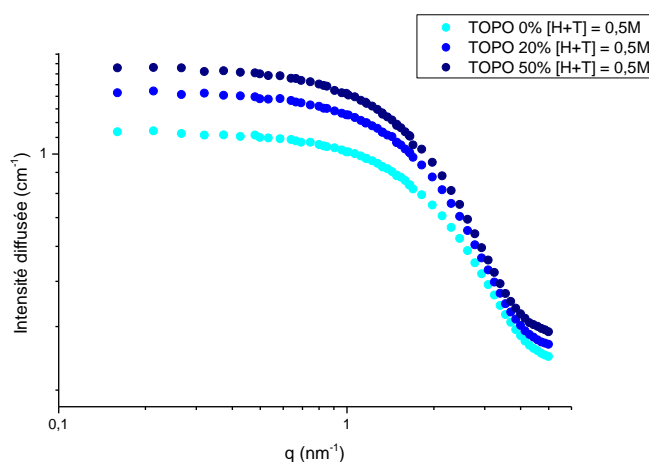
Parmi les échantillons présentés au paragraphe 3.a.ii de ce chapitre, les trois échantillons de concentration totale 0,5 mol/L ont été mesurés aux moyens et grands angles et leur concentration en eau a été mesurée par la méthode de Karl Fischer. La composition de ces échantillons non contactés à l'eau est détaillée dans le Tableau 28.

**Tableau 28 : Composition des phases organiques mesurées par diffusion de neutrons aux petits angles**

% TOPO	[HDEHP]	[TOPO]	$[H_2O]_{org}$	$\varphi_{(H+T)}$	$\Delta\rho_{neutrons}^2$
0	0,5 M	-	$1,00.10^{-2}$ M	0,1672	$5,089.10^{21} \text{ cm}^{-4}$
20	0,4 M	0,1 M	$5,00.10^{-2}$ M	0,1782	$5,106.10^{21} \text{ cm}^{-4}$
50	0,25 M	0,25 M	$1,20.10^{-1}$ M	0,1955	$5,266.10^{21} \text{ cm}^{-4}$

$\varphi_{(H+T)}$ , grandeur sans unité, représente la fraction volumique des molécules extractantes, HDEHP et TOPO. La fraction volumique d'eau est ici négligeable par rapport à la fraction volumique d'extractants, elle n'a donc pas été prise en compte dans le calcul de la fraction volumique d'objets ( $\varphi_{(H+T)}$ ).  $\Delta\rho_{neutrons}$  représente le contraste de densité entre le solvant deutéré et les molécules extractantes.

Les tracés des spectres de diffusion de neutrons non soustraits du bruit de fond correspondant aux trois séries d'échantillon sont représentés sur la Figure 56.



**Figure 56 : Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles tracés sur toute la gamme d'angles pour trois séries d'échantillon (TOPO 0, 20 et 50%) et pour une concentration totale de ligands de 0,5 mol/L (signal du solvant non soustrait)**

Ces tracés révèlent que la fraction molaire de TOPO a une forte influence sur l'intensité diffusée : l'augmentation de la part de TOPO en phase organique fait augmenter l'intensité diffusée.

On rappelle que dans le cas de la diffusion de neutrons aux petits angles, l'intensité diffusée peut s'exprimer de la façon suivante [126]:

$$I(q) = \Delta\rho_{neutrons}^2 N_p V_p^2 P(q) S(q) + I_{inc} \quad (48)$$

Avec :

- $\Delta\rho_{neutrons}$  le contraste de diffusion entre les solutés et le solvant ( $\text{cm}^{-2}$ )
- $N_p$  le nombre d'objets diffusants par unité de volume ( $\text{cm}^{-3}$ )
- $V_p$  le volume d'objet moyen ( $\text{cm}^3$ )
- $P(q)$  le facteur de forme
- $S(q)$  le facteur de structure
- $I_{inc}$  bruit de fond dû à l'incohérent

Cette équation peut être modifiée de la façon suivante :

$$I(q) = \Delta\rho_{neutrons}^2 \varphi_{objets} V_p P(q) S(q) + I_{inc} \quad (49)$$

Avec  $\varphi_{objets}$  la fraction volumique d'objets diffusants, qui s'exprime sans unité. Dans le cas de la diffusion de neutrons, il s'agit de la fraction volumique de molécules extractantes, HDEHP et TOPO.

Avec la gamme de concentrations choisie et les profils des plateaux d'intensité très plats obtenus sur les spectres de diffusion, les interactions peuvent être considérées comme négligeables et le facteur de structure égal à 1. Ainsi, en soustrayant le bruit de fond à l'intensité diffusée et en divisant la valeur obtenue par le contraste de densité de longueur de diffusion au carré et la fraction volumique, il reste :

$$\frac{I(q) - I_{inc}}{\Delta\rho_{neutrons}^2 \varphi_{objets}} = V_p P(q) \quad (50)$$

Le signal alors obtenu ne dépend plus que du volume d'objet moyen et du facteur de forme. Appliquée aux signaux du système HDEHP/TOPO, cette opération permet de décorrélérer l'effet du nombre d'objets diffusants et du contraste de celui du volume des objets et de leur forme sur l'évolution des spectres avec le ratio de TOPO. On peut ainsi déduire l'évolution de la taille des objets en phase organique lorsque le ratio de TOPO augmente. Cette opération a été effectuée sur les spectres représentés sur la Figure 57.

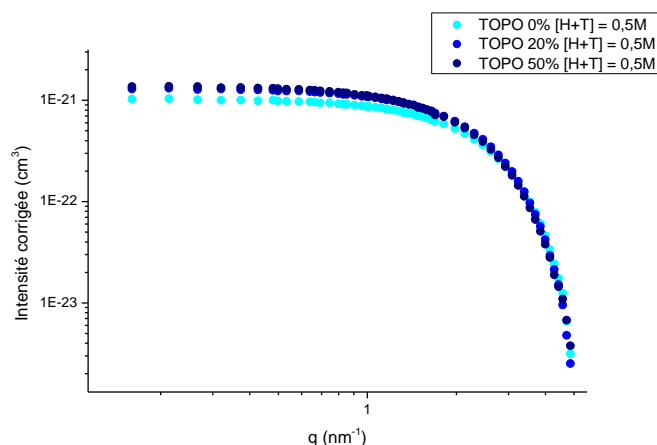


Figure 57 : Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles après soustraction du bruit de fond et division par la fraction volumique d'objets diffusants et du contraste de diffusion pour une concentration totale de ligands de 0,5 mol/L

Après cette opération, les signaux sont pratiquement superposés, indiquant que sans séparer la contribution des monomères, il n'est pas observé de variation de la taille des objets en phase organique lorsque le TOPO remplace l'HDEHP au sein des agrégats. On observe une légère augmentation du signal pour 20 et 50% de TOPO par rapport au signal à 0% qui pourrait s'expliquer par un volume moléculaire plus important pour le TOPO ( $730 \text{ \AA}^3$ ) par rapport à l'HDEHP ( $555 \text{ \AA}^3$ ) et également par l'extraction d'eau apportée par le TOPO qui a tendance à faire augmenter la taille des agrégats et donc  $V_p$  le volume d'objet moyen.

#### b. Diffusion de rayons X aux petits angles

Les phases organiques non contactées ayant une concentration totale d'extractants de 0,5 mol/L ont également été mesurées sur le banc de diffusion X de l'ICSM par diffusion de rayons X aux petits angles. La composition de ces échantillons est rappelée dans le Tableau 29, avec les contrastes de diffusion calculés entre le cœur et la coquille de l'agrégat ( $\Delta\rho_{RX}$ ) et la fraction volumique d'objets diffusants.

Tableau 29 : Composition des phases organiques mesurées par diffusion de rayons X aux petits angles

% TOPO	[HDEHP]	[TOPO]	$[\text{H}_2\text{O}]_{org}$	$\varphi_{vol}(objets)$	$\Delta\rho_{RX}^2$
0	0,5 M	-	$1,00 \cdot 10^{-2}$ M	0,1672	$1,384 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$
20	0,4 M	0,1 M	$5,00 \cdot 10^{-2}$ M	0,1782	$1,430 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$
50	0,25 M	0,25 M	$1,20 \cdot 10^{-1}$ M	0,1955	$7,439 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$

$\phi_{\text{voi}}(\text{objets})$  représente la fraction volumique d'objets diffusants, dans ce cas l'eau et les extractants.

Sur la Figure 58, à gauche, sont représentés les spectres de diffusion de rayons X aux petits angles des trois échantillons étudiés ainsi que le spectre du solvant. A droite, seuls les spectres des trois échantillons sont représentés sans le signal du solvant pour plus de clarté. Sur ces spectres, il est clair que la zone de diffusion du solvant (caractérisé par un pic de diffusion) se retrouve dans la même gamme d'angles que la zone de décroissance du signal de diffusion pour les phases organiques étudiées. Il va donc être difficile dans ce cas de séparer les contributions liées aux agrégats et au solvant.

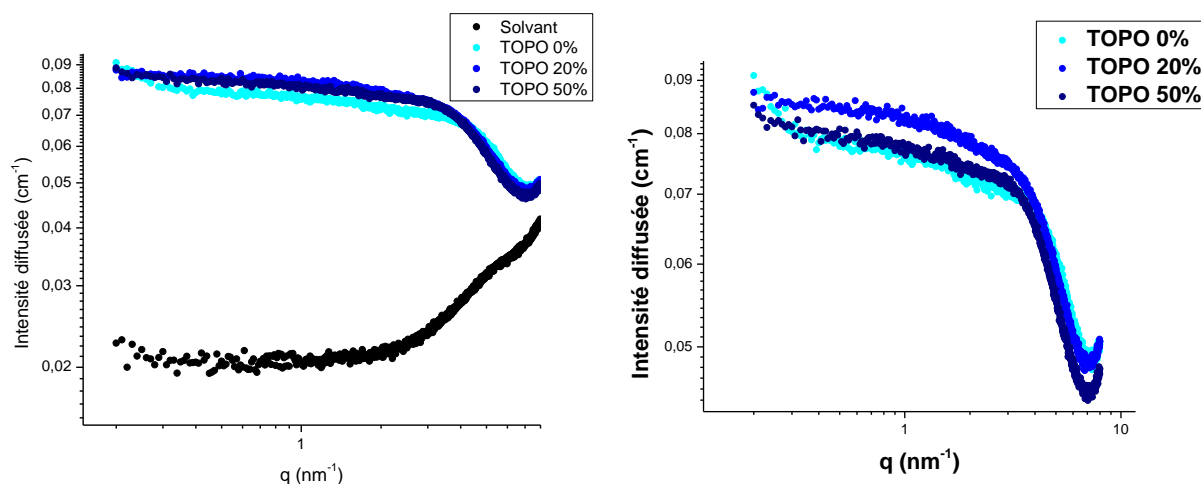


Figure 58 : (à gauche) Spectres de diffusion de rayons X aux petits angles tracés sur toute la gamme d'angles pour trois séries d'échantillons (TOPO 0, 20 et 50%) avec une concentration totale en ligands de 0,5 mol/L et le solvant pur (dodécane). (à droite) Zoom sur le signal diffusé par les échantillons

Indépendamment de ces remarques, les figures montrent que le spectre correspondant à la phase organique TOPO 0% diffuse moins intensément que les autres. Ceci permet de conclure que l'introduction de TOPO augmente la partie du volume diffusant visible en SAXS. On observe également que l'échantillon à 20% molaire de TOPO présente une intensité légèrement supérieure à celle des deux autres échantillons. L'origine de cette augmentation liée à la dépendance de l'intensité diffusée au contraste de densité électronique, de la CAC, du nombre d'agrégation et du volume des agrégats sera expliquée dans la partie 3.d de ce chapitre.

Le même traitement (cf. équation (50)) a été effectué sur les signaux de diffusion de rayons X aux petits angles. Ce traitement est représenté sur la Figure 59.

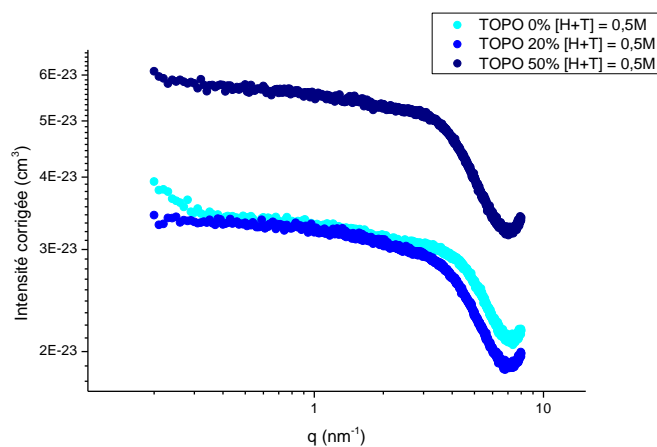


Figure 59 : Spectres de diffusion de rayons X aux petits angles corrigés par division de la fraction volumique d'objets diffusants et du contraste de diffusion pour une concentration totale de ligands de 0,5 mol/L

Le signal correspondant au ratio de TOPO de 50% se détache nettement des signaux à 0 et 20% de TOPO. On rappelle que la diffusion de rayons X est très sensible à la composition du cœur polaire de l'agrégat, riche en électrons, et l'extraction d'eau est significativement plus élevée à 50% de TOPO. Un fort accroissement du volume de cœur justifie alors la forte augmentation du signal au ratio de 50% après un traitement suivant l'équation (50). Les échantillons ayant été préparés plusieurs jours avant l'expérience, l'autre interprétation serait que l'échantillon avec un ratio de TOPO de 50% contient plus d'eau que prévu.

En résumé, les études supramoléculaires réalisées sur les phases organiques ont permis :

- D'estimer les valeurs de CAC pour chaque ratio de TOPO ainsi que les nombres d'agrégation à 0,5 mol/L d'extractants
- De connaître l'influence du TOPO sur l'intensité des signaux de diffusion de rayonnement aux petits angles
- De connaître la répartition des ligands au sein des agrégats ainsi que la répartition en nombre des agrégats (polydispersité)

Ces études ont mis en évidence que le ratio synergique n'a pas d'effet remarquable sur l'organisation supramoléculaire des phases organiques non contactées aux espèces métalliques et que l'eau n'est pas à l'origine d'une nucléation des agrégats.

Ces informations qualitatives et quantitatives ont dans la suite été utilisées pour la simulation des données de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles. La création de ce modèle ainsi que l'ajustement des données font l'objet du paragraphe suivant.

#### 4. Description des agrégats par ajustement des données SANS/SAXS

Avec les données connues sur les agrégats (estimation de la CAC et des nombres d'agrégation moyens), il est intéressant d'ajuster simultanément les données de diffusion de rayonnement X et neutrons aux petits angles afin de décrire les agrégats de façon plus fine en limitant le nombre de paramètres d'ajustement. Le traitement de ces données permettra également de déterminer si les agrégats présentent une organisation particulière au ratio synergique. Dans un premier temps, les équations utilisées sont rappelées pour préciser les paramètres qui ont été ajustés et fixés dans ce modèle. Un exemple d'ajustement possible est ensuite présenté et l'influence de la polydispersité et de la CAC choisies est discutée.

##### a. Rappel d'équations

Afin d'ajuster les données expérimentales de diffusion de rayonnement aux petits angles, les équations classiques de la diffusion qui permettent d'ajuster simultanément les données de diffusion de neutrons et des rayons X ont été utilisées. Ces équations ont été développées dans le chapitre 2 dédié à la méthodologie. Pour rappel, l'intensité diffusée peut être décomposée comme la somme de trois composantes :

$$I(q)_{\text{expérimental}} = I(q)_{\text{agrégats}} + I(q)_{\text{solvant}} + BdF \quad (51)$$

Avec :

$$I(q)_{\text{agrégats}} = \frac{N_A C}{N_{ag}} \cdot (f(q, R_{\text{cœur}}) + f(q, R_{\text{agrégat}}))^2 \quad (52)$$

$$I(q)_{\text{solvant}} = \varphi_{\text{solvant}} \cdot I(q)_{\text{solvant pur}} \quad (53)$$

BdF : le bruit de fond

Ici, la contribution des monomères au signal a volontairement été intégrée au signal des agrégats. Il a été choisi d'utiliser un modèle de sphère comportant un cœur et une coquille pour l'ensemble des agrégats. Ainsi, les monomères sont considérés comme des sphères cœur-coquille avec un nombre d'agrégation de 1.

Les expressions des facteurs de forme  $f(q, R_{\text{cœur}})$  et  $f(q, R_{\text{agrégat}})$  sont explicitées au chapitre 2

Les équations utilisées pour ajuster les données de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles diffèrent uniquement par les valeurs de densité de longueur de diffusion des différentes espèces induisant un contraste différent avec ces deux techniques. L'expression des longueurs de densité de diffusion est également détaillée dans le chapitre 2.

Les densités de longueur de diffusion du cœur, de la couronne, et du solvant, ont été calculées à partir des données expérimentales de composition des phases organiques mesurées, dont les valeurs sont présentées au paragraphe 3.b.

$$\rho_{\text{Solvant}}^{\text{SANS}} = \frac{\sum_i b_i \text{coh}^{n_i}}{V_{\text{Solvant}}} \quad \text{et} \quad \rho_{\text{Solvant}}^{\text{SAXS}} = \frac{f_e \sum_i Z_i n_i}{V_{\text{Solvant}}} \quad (54)$$

Le cœur et la couronne des agrégats étant constitués d'un mélange d'espèces, la fraction volumique de chaque espèce a été préalablement calculée :

$$\varphi_{\text{Esp}} = [\text{Esp}] \cdot N_A \cdot V_{\text{Esp}} \quad (55)$$

Où :

- [Esp] est la concentration de l'espèce considérée (en mol/L)
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro (en  $\text{mol}^{-1}$ )
- $V_{\text{Esp}}$  est le volume moléculaire de l'espèce (en L)



Selon cette approche, la fraction volumique de solvant se calcule en connaissant les fractions volumiques de tous les autres constituants de l'échantillon (i.e. l'eau et les extractants) :

$$\varphi_{solvant} = 1 - (\varphi_{TOPO} + \varphi_{HDEHP} + \varphi_{H_2O}) \quad (56)$$

Où  $\varphi$  est la fraction volumique de l'espèce.

Les densités de longueur de diffusion des cœurs et couronnes des agrégats s'expriment de la façon suivante :

$$\rho_{cœur} = \frac{\varphi_{Tpol}\rho_{Tpol} + \varphi_{Hpol}\rho_{Hpol} + \varphi_{H_2O}\rho_{H_2O}}{\varphi_{Tpol} + \varphi_{Hpol} + \varphi_{H_2O}} \quad (57)$$

$$\rho_{couronne} = \rho_{Tapol}\Phi_T + \rho_{Hapol}\Phi_H \quad (58)$$

Où :

- $\varphi_{Tpol}$  et  $\varphi_{Hpol}$  sont les fractions volumiques des parties polaires des ligands TOPO et HDEHP
- $\rho$  est la densité de longueur de diffusion de l'espèce
- $\Phi_H$  et  $\Phi_T$  sont les ratios molaires de HDEHP et de TOPO.
- $\rho_{Tapol}$  et  $\rho_{Hapol}$  sont les densités de longueur de diffusion des parties apolaires de TOPO et HDEHP

De la même manière, les volumes (et donc les rayons) ont été calculés à partir des données de composition connues des échantillons, pondérés par le nombre d'agrégation de chaque type d'agrégat :

$$V_{cœur} = N_{ag}(\Phi_T V_{Tpol} + \Phi_H V_{Hpol} + \frac{[H_2O]V_{H_2O}}{C-CAC}) \quad (59)$$

$$V_{agrégat} = V_{cœur} + N_{ag}(\Phi_T V_{Tapol} + \Phi_H V_{Hapol}) \quad (60)$$

Les rayons des agrégats et des cœurs sont déduits des volumes :

$$R_{agrégat} = \sqrt[3]{\frac{3V_{agrégat}}{4\pi}} \quad \text{et} \quad R_{cœur} = \sqrt[3]{\frac{3V_{cœur}}{4\pi}} \quad (61)$$

### b. Paramètres utilisés pour l'ajustement

Les équations présentées dans le paragraphe précédent mettent en jeu de nombreux paramètres, cependant un grand nombre d'entre eux est fixé par les conditions expérimentales ou connu par la caractérisation des phases organiques

Finalement seulement deux paramètres sont laissés libres pour ajuster simultanément les données de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles :

- Le nombre d'agrégation moyen
- La concentration d'agrégation critique

L'ajustement des données nécessite également de définir la polydispersité utilisée, c'est-à-dire la répartition des ligands dans les différents agrégats. Afin d'être en accord avec les résultats de dynamique moléculaire, une polydispersité discrète sur les nombres d'agrégation a été introduite. Le calcul a donc été conduit en ajustant des fractions de familles d'agrégats présentant des nombres d'agrégation allant de 1 jusqu'à 7. Selon cette démarche, la CAC étant aussi la concentration de monomères en présence des agrégats, elle est dans ce modèle ajustée en modifiant la fraction d'agrégat de  $N_{ag} = 1$ . La CAC, exprimée en mol/L, est alors égale à la fraction molaire de ces agrégats multipliée par la concentration totale de molécules extractantes dans l'échantillon.

Pour les données de diffusion de neutrons, le bruit de fond expérimental (correspondant à un plateau aux grands angles) a été retiré au signal et le signal du solvant a été pris comme une constante le long de la gamme d'angles, pondérée par la fraction volumique de solvant. Dans le cas de la diffusion de rayons X, le signal

expérimental du solvant a été utilisé pour les ajustements car celui-ci n'est pas constant sur la gamme d'angles mesurée.

### c. Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS

La Figure 60 présente un exemple d'ajustement simultané des données de rayonnement aux petits angles obtenu avec les répartitions de nombres d'agrégation présentées à la Figure 61(b).

Pour cet ajustement, une largeur de polydispersité similaire à celle obtenue en dynamique moléculaire (Figure 61(a)) a été imposée, conduisant à des nombres d'agrégation moyens légèrement supérieurs. La comparaison des dispersions de nombres d'agrégation obtenues par ces deux méthodes est présentée à la Figure 61. L'ajustement a été conduit en visant un jeu de nombres d'agrégation commun aux mesures neutrons et rayons X, permettant d'ajuster la hauteur du plateau d'intensité aux petits angles. Les valeurs de bruit de fond ont été choisies afin d'ajuster au mieux les grands angles. Ces données expérimentales ont été ajustées à l'aide d'un programme écrit sur le logiciel MatLab par S. Dourdain.

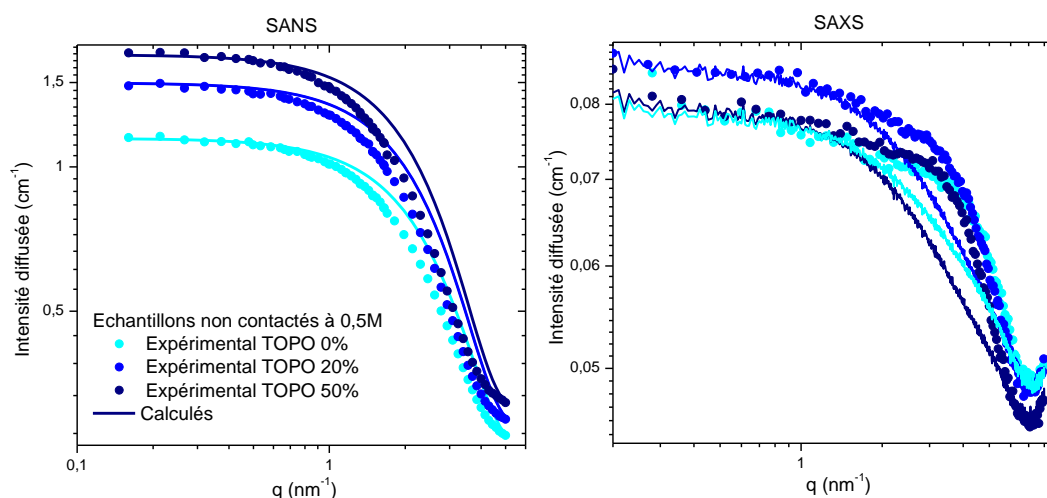


Figure 60 : Ajustement simultané des données de diffusion de neutrons et de rayons X de phases organiques non contactées à 0, 20 et 50% de TOPO

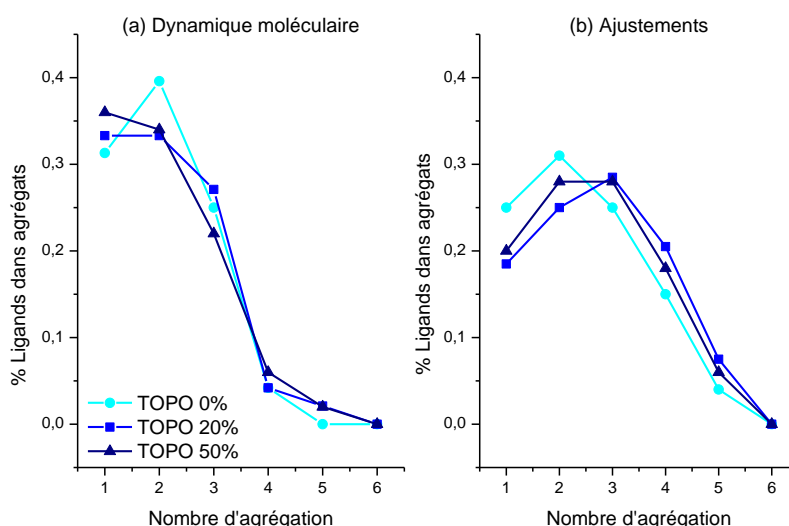


Figure 61 : Répartitions des nombres d'agrégations moyens utilisés pour ajuster les données de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles

La forme des courbes dans les gammes d'angles intermédiaires n'est pas parfaite mais a été jugée satisfaisante compte tenu des effets des paramètres évalués par la suite. La différence observée entre les ajustements et les

mesures expérimentales provient certainement du fait que, pour les ajustements, une hypothèse forte d'agrégats sphériques avec une interface bien définie a été prise en compte, ainsi des hypothèses fortes sur les valeurs de densités des molécules (et donc des volumes), particulièrement pour le cœur des agrégats.

Le Tableau 30 présente les nombres d'agrégation moyens obtenus en dynamique moléculaire et par l'ajustement des données SAXS et SANS pour les ratios 0, 20 et 50 % de TOPO, et les rayons de cœur et d'agrégats moyens déduits des ajustements.

Tableau 30 : Nombres d'agrégation et rayons obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles

%TOPO	0%	20%	50%
$N_{ag}$ moyen	2,42	2,74	2,63
$R_{cœur}$ moyen (nm)	0,332	0,340	0,364
$R_{agrégat}$ moyen (nm)	0,667	0,711	0,723

Un nombre d'agrégation moyen de l'ordre de 2 à 3 est obtenu par l'ajustement des données SAXS et SANS. Ces valeurs sont cohérentes avec celles obtenues grâce à la VPO et à la dynamique moléculaire. Comme en VPO, le nombre d'agrégation obtenu au ratio synergique par l'ajustement des courbes SAXS/SANS présente un léger extremum. Les rayons moyens de cœur et d'agrégats obtenus sont respectivement de 3 et 7 Å, sans inflexion significative au ratio synergique.

#### d. Evolution des intensités aux petits angles avec le ratio de TOPO

Deux tendances sont observées concernant l'évolution de l'intensité en fonction du ratio de TOPO (voir Figure 60) :

- Diffusion de neutrons : l'intensité augmente lorsque le ratio de TOPO augmente
- Diffusion de rayons X : la plus grande intensité correspond au ratio molaire de 20%

Ces différences peuvent s'expliquer par l'étude de l'expression de l'intensité quand  $q$  tend vers 0 :

$$I(q \rightarrow 0) = \frac{N_A C}{N_{ag}} \cdot (V_{cœur} \Delta\rho_{cœur} + V_{agrégat} \Delta\rho_{agrégat})^2 \quad (62)$$

Cette équation comporte plusieurs paramètres qui ont été évalués dans le Tableau 31 pour les différents ratios de TOPO.

Tableau 31 : Valeur des paramètres impliqués dans l'équation (62)

%TOPO	SANS		SAXS		$V_{agrégat}$ moyen (Å <sup>3</sup> )	$V_{cœur}$ moyen (Å <sup>3</sup> )
	$\Delta\rho_{cœur}^2$ (cm <sup>-4</sup> )	$\Delta\rho_{agrégat}^2$ (cm <sup>-4</sup> )	$\Delta\rho_{cœur}^2$ (cm <sup>-4</sup> )	$\Delta\rho_{agrégat}^2$ (cm <sup>-4</sup> )		
0%	$1,542 \cdot 10^{21}$	$5,089 \cdot 10^{21}$	$1,384 \cdot 10^{22}$	$5,153 \cdot 10^{18}$	1241	153
20%	$1,442 \cdot 10^{21}$	$5,106 \cdot 10^{21}$	$1,430 \cdot 10^{22}$	$5,063 \cdot 10^{18}$	1503	165
50%	$1,147 \cdot 10^{21}$	$5,266 \cdot 10^{21}$	$7,439 \cdot 10^{21}$	$6,864 \cdot 10^{18}$	1580	202

L'augmentation d'intensité en SANS peut être à la fois expliquée par une augmentation de volume des agrégats et de contraste avec le ratio de TOPO. Pour le SAXS, les volumes d'agrégats et nombres d'agrégation ne permettent pas d'expliquer l'augmentation d'intensité à 20%. L'évolution des intensités aux petits angles en SAXS peut cependant être attribuée à l'évolution du contraste de densité de longueur de diffusion entre le cœur et la couronne,  $\Delta\rho_{cœur}^2$ , prépondérante en SAXS.

#### e. Epaulement sur le signal du solvant en SAXS

L'ajustement des données SAXS diffère beaucoup des données expérimentales pour une gamme d'angle comprise entre 0,2 et 0,6 Å<sup>-1</sup>. Cet écart peut en partie être attribué à un épaulement présent avant le pic du solvant aux grands angles sur le signal du dodécane pur (Figure 62). Cependant, l'ajout du signal expérimental

du solvant ne permet pas de pallier l'écart entre les données expérimentales et calculées. Cet écart est peut-être dû à des interactions difficiles à simuler et qui ne sont pas prises en compte dans le modèle.

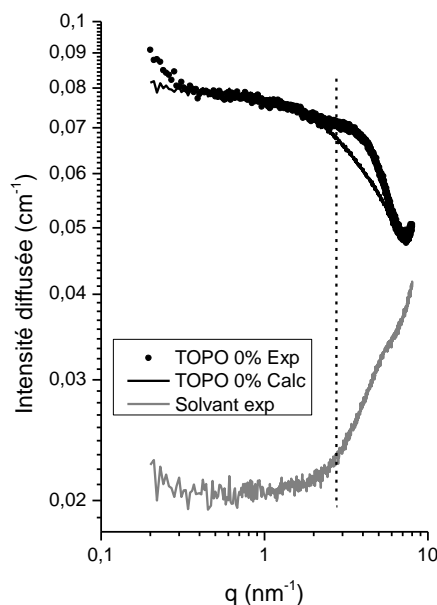


Figure 62 : Représentation de l'épaule du signal du solvant et de la conséquence sur l'ajustement des données SAXS

Cette contribution du solvant apporte un épaule au signal expérimental impossible à simuler par notre modèle. Comme présenté dans le chapitre suivant, cet écart est moins important pour les échantillons pour lesquels l'influence du solvant dans les données de diffusion est moins importante, comme pour les échantillons contactés pour lesquels les intensités diffusées, sont globalement plus élevées.

#### f. Effet de la polydispersité

Une polydispersité discrète similaire à celle obtenue en dynamique moléculaire a été imposée pour ces ajustements. Comme il est reconnu que la polydispersité peut tendre à modifier l'allure des courbes de diffusion, un autre type de polydispersité a été testé de manière à vérifier son effet sur l'amélioration des ajustements : cette nouvelle répartition, appelée « répartition étroite » sur la Figure 64, se caractérise par l'unique présence de dimères et de trimères en phase organique, contrairement à la répartition utilisée pour les ajustements qui présente une gamme plus large, du monomère à l'hexamère. Les répartitions présentées sur la Figure 63 ont permis d'obtenir les ajustements présentés sur la Figure 64.

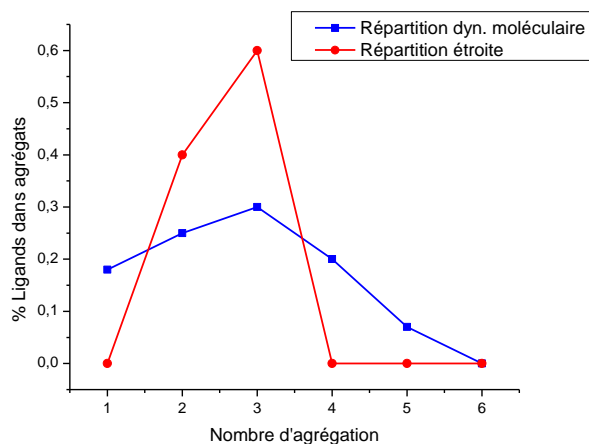


Figure 63 : Répartitions des nombres d'agrégation moyens ayant servi à ajuster la même série de données expérimentales. En rouge, répartition étroite, en bleu, répartition large

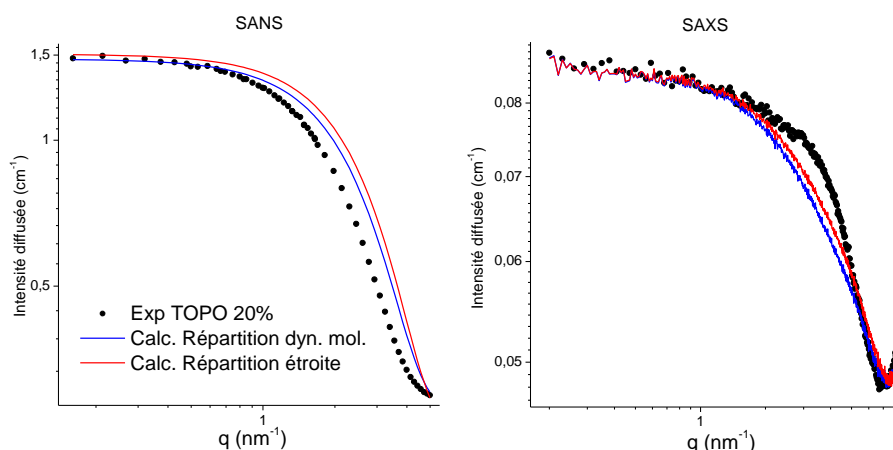


Figure 64 : Ajustement simultané des données SANS et SAXS avec deux types de polydispersité

Les ajustements obtenus sont très proches et montrent qu'il n'est pas vraiment possible de les distinguer. Ce résultat justifie à posteriori le choix d'une largeur de polydispersité similaire à celle de dynamique moléculaire car une polydispersité plus large ou plus fine n'aurait pas modifié la qualité des ajustements.

#### g. Effet de la CAC

Comme expliqué ci-dessus, l'ajustement de la proportion d'agrégats de  $N_{ag} = 1$  peut permettre d'injecter ou d'estimer une CAC. Or, celle-ci a été déterminée de façon expérimentale par VPO et SANS. Afin d'évaluer son importance dans la qualité des ajustements, les courbes SANS et SAXS au ratio de 20% ont aussi été calculées en imposant la CAC obtenue expérimentalement ( $[CAC]_{exp} = 0,20$  mol/L, ce qui représente 40% de la concentration molaire totale d'extractants, de 0,5 mol/L). Dans ce cas, l'ajustement a nécessité une distribution de nombres d'agrégation représentée à la Figure 65. La Figure 66 montre l'effet de cette CAC sur les courbes ajustées.

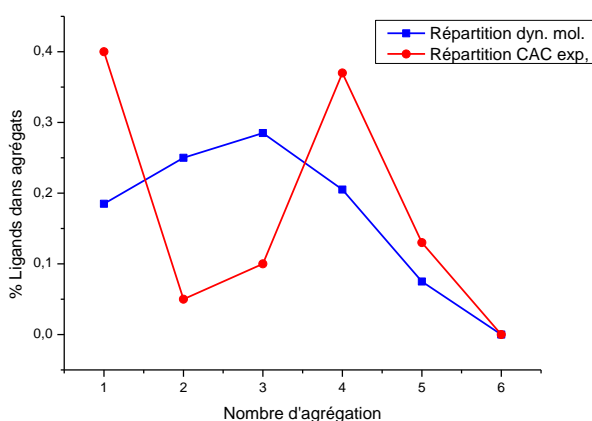


Figure 65 : Répartitions de nombres d'agrégation moyens utilisées pour ajuster les données expérimentales avec deux CAC différentes (correspondant à la proportion de monomères en phase organique)

Ces répartitions ont été utilisées pour ajuster les données expérimentales présentées sur la Figure 66.

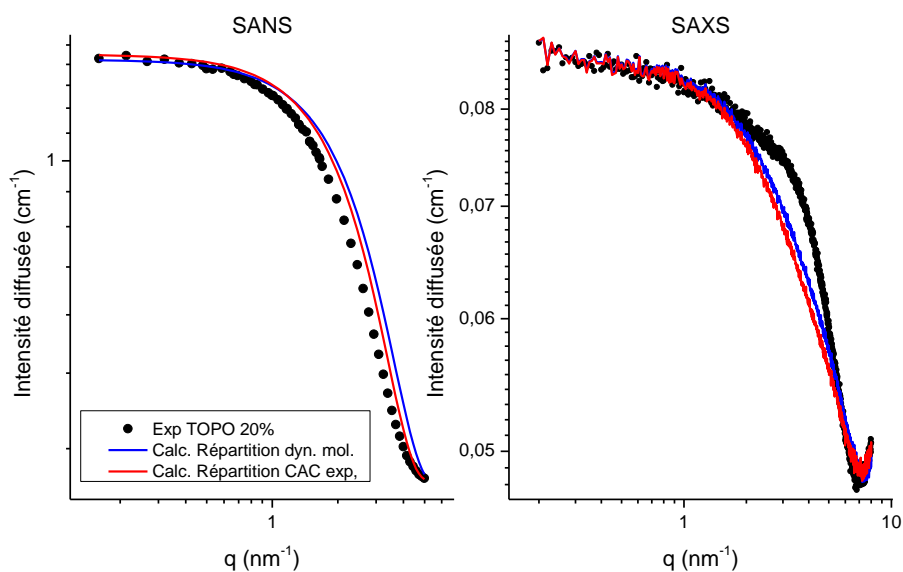


Figure 66 : Ajustement des données expérimentales SANS et SAXS à l'aide de deux valeurs de CAC différentes

Ici encore, les ajustements obtenus sont très proches : il n'est donc pas possible de déterminer une meilleure estimation de la CAC à partir des ajustements.

Les ajustements des données de diffusion de rayonnement aux petits angles ont permis de mettre en évidence des agrégats de nombre d'agrégation moyen compris entre 2,4 et 2,7. La taille des agrégats a été estimée entre 3,3 et 3,6 Å pour le cœur polaire et entre 6,7 et 7,2 Å pour l'agrégat entier. Il n'est pas possible, par l'intermédiaire des ajustements, de fixer une CAC ainsi qu'une polydispersité car plusieurs modèles peuvent aboutir au même ajustement. Ces deux paramètres ont donc été choisis pour se rapprocher des résultats expérimentaux. Ces ajustements ont également permis de montrer qu'il n'existe pas de particularité dans l'organisation des agrégats au ratio synergique de 20%.

## Conclusion

L'étude des phases organiques avant contact avec des espèces métalliques a permis de décrire les modifications de structure des phases organiques induites par l'ajout du ligand TOPO. De fortes modifications ont été observées à l'échelle moléculaire alors que les propriétés supramoléculaires ont été assez peu modifiées. Cette étude a permis de mettre en évidence les interactions entre les deux ligands : HDEHP et TOPO peuvent former des espèces mixtes par liaison hydrogène entre la fonction P=O du TOPO et la fonction P-O-H de l'HDEHP. L'étude par dynamique moléculaire a permis de montrer que l'augmentation de la fraction molaire de TOPO dans l'extractant mixte est corrélée à une diminution du nombre de dimères et trimères d'HDEHP indiquant que la liaison HDEHP-TOPO est plus forte que la liaison HDEHP-HDEHP. Les études sur la stœchiométrie des espèces mixtes ont mis en évidence que ces espèces sont très polydisperses avec une augmentation de la part d'espèces mixtes avec le ratio de TOPO. Outre la formation d'espèces mixtes, l'ajout de TOPO modifie également les propriétés d'extraction d'eau et d'acide en favorisant leur extraction en quantité significative en phase organique.

Pour identifier les modifications des propriétés d'agrégation du système, les CAC pour différents ratios de TOPO ont été mesurées par différentes techniques, montrant que dans le cas du système non contacté, les CAC sont plus élevées que dans le cas du système contacté aux espèces métalliques. Par ailleurs, les CAC ne présentent pas d'inflexion particulière au ratio synergique. De même, les nombres d'agrégation moyens ont été déterminés grâce à différentes techniques. Ces nombres d'agrégation sont légèrement supérieurs à 2 quel que soit le ratio de TOPO et ne présentent pas d'inflexion significative au ratio synergique ou d'augmentation en présence d'eau. Ces deux paramètres (CAC et nombres d'agrégation moyens) ont été utilisés pour ajuster simultanément les données de diffusion de rayonnement aux petits angles. Ces ajustements, réalisés en prenant comme hypothèse que les agrégats sont sphériques, ont permis de révéler une taille moyenne d'agrégats de 7 Å qui ne présente pas d'inflexion particulière au ratio synergique.

Ces résultats montrent que la synergie d'extraction n'est pas due à une propriété d'agrégation synergique intrinsèque au couple HDEHP/TOPO mais est plutôt inhérente à la présence d'espèces métalliques.

## **Chapitre 4 : Organisation des phases organiques HDEHP/TOPO après extraction d'espèces métalliques**





## Sommaire

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>113</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>115</b>
<b>PARTIE 1 : SPECIATION DES COMPLEXES HDEHP/URANYLE EN PRESENCE DE TOPO .....</b>	<b>115</b>
1. Etude de la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO/uranium par ESI-MS.....	115
2. Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction TOPO-uranium.....	118
a. Etude du système HDEHP/uranyle en phase organique.....	118
b. Etude du système HDEHP/TOPO/uranium en phase organique .....	119
3. Etude de la sphère de coordination de l'uranium par spectrophotométrie UV-visible.....	120
4. Etude des distances uranium-ligand par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS).....	122
a. Analyse qualitative des données .....	122
b. Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données .....	126
c. Discussion.....	129
5. Description des espèces HDEHP/TOPO/uranyle par dynamique moléculaire.....	130
<b>PARTIE 2 : ETUDE DE L'AGREGATION DU SYSTEME URANYLE/HDEHP/TOPO .....</b>	<b>135</b>
1. Détermination de la CAC par VPO et SANS .....	135
a. Détermination de la CAC par VPO.....	135
b. Détermination de la CAC par SANS .....	136
2. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO et dynamique moléculaire.....	138
a. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO .....	138
b. Détermination des nombres d'agrégation moyens par dynamique moléculaire.....	138
3. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles.....	139
a. Traitement qualitatif des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles .....	139
b. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayons X aux petits angles .....	144
4. Ajustement des données de diffusion de neutrons aux petits angles .....	146
a. Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS.....	146
b. Bilan des ajustements et comparaison système contacté/système non contacté .....	148
<b>PARTIE 3 : ETUDE DE L'EXTRACTION DU FER PAR HDEHP ET TOPO .....</b>	<b>149</b>
1. Quantification de l'extraction du fer par HDEHP et TOPO .....	149
2. Spéciation du fer en phase organique .....	150
a. Etude par ESI-MS.....	150
b. Etude par spectroscopie infrarouge .....	152
c. Comparaison extraction du fer/extraction de l'uranium.....	153
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>155</b>



## Introduction

Comme il a été vu au chapitre 1, la littérature propose plusieurs mécanismes qui permettent de formuler des hypothèses sur la formation des complexes HDEHP/uranium et HDEHP/TOPO/uranium. Les complexes proposés par la littérature présentent les caractéristiques suivantes :

- En absence de TOPO, le complexe uranyle/HDEHP est de type  $UO_2.(HA_2)_2$  (avec HA = HDEHP)
- En présence de TOPO, des complexes mixtes se forment, de type  $UO_2.(HA_2)_2.TOPO_m$  avec  $m \leq 2$ .
- Le TOPO peut prendre place en première ou deuxième sphère du complexe de l'uranyle
- Une molécule d'eau peut s'insérer en première sphère en prenant un site de coordination

La stœchiométrie des complexes a été déterminée à partir de la mesure des coefficients de distribution de l'uranium en phase organique en fonction des concentrations en extractants. Si de nombreuses études paramétriques ont été rapportées sur ce système, peu d'études font référence aux propriétés structurales [87]. Le but de ce chapitre est de décrire de manière approfondie l'organisation moléculaire autour de l'uranium et la structure supramoléculaire de la solution organique en présence d'uranium afin d'apporter de nouveaux éléments de description des espèces mixtes HDEHP/TOPO/uranium.

Dans une première partie, la spéciation des complexes est étudiée afin de déterminer le rôle du TOPO dans les complexes mixtes et de révéler la nature des interactions entre le TOPO et l'uranium. Dans une deuxième partie, la structure de la phase organique et plus particulièrement les agrégats formés ont été étudiés. En comparant les données décrites dans le chapitre précédent, les rôles respectifs de la complexation et de l'agrégation dans la synergie d'extraction sont discutés. Enfin, dans une dernière partie, l'extraction du fer est étudiée afin de comparer le comportement du système extractant vis-à-vis d'un autre sel métallique.

## Partie 1 : Spéciation des complexes HDEHP/uranyle en présence de TOPO

Le but de cette première partie est de proposer une description des complexes formés par les extractants HDEHP et TOPO après extraction de sel d'uranyle. Il s'agit dans un premier temps de déterminer comment le ligand TOPO participe au complexe formé par HDEHP et l'uranyle et d'étudier la nature des interactions entre le ligand TOPO et l'uranium. Il s'agit de décrire de la façon la plus complète possible les complexes en termes de distances uranium-ligand et de stœchiométrie.

La stœchiométrie des complexes a été caractérisée par spectrométrie de masse ESI-MS. L'environnement local de l'uranium et les interactions métal-ligand ont été sondés par spectrophotométrie UV-visible, spectroscopie d'absorption des rayons X et infrarouge. Les études expérimentales ont été complétées par des simulations de dynamique moléculaire. Les expériences de RMN du proton et du phosphore décrites au chapitre 3 ont été poursuivies sur les phases organiques après extraction de métaux. Cette étude RMN n'a cependant pas permis d'étudier la stœchiométrie des complexes en raison d'un échange rapide entre les ligands HDEHP libres et liés. La RMN a permis de quantifier l'extraction d'eau et d'acide par le système HDEHP/TOPO en présence de métaux, les résultats sont rapportés en Annexe A.

### 1. Etude de la stœchiométrie des complexes HDEHP/TOPO/uranium par ESI-MS

La spectrométrie de masse à ionisation électrospray a été utilisée pour étudier la spéciation des complexes HDEHP/TOPO/uranium formés en phase organique. Un échantillon de phase organique contenant de l'uranium, de l'HDEHP et du TOPO a été analysé par ESI-MS. La préparation de cet échantillon est détaillée dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Préparation de l'échantillon pour la spectrométrie ESI-MS

Phase organique avant extraction			Phase aqueuse avant extraction	
[HDEHP]	[TOPO]	Solvant	$[UO_2(NO_3)_2]$	$[H_3PO_4]$
0,4 mol/L	0,1 mol/L	dodécane	0,4 mol/L	2,5 mol/L

Les phases organique et aqueuse ont été contactées par extraction liquide-liquide. La phase aqueuse a été volontairement enrichie en uranium et appauvrie en acide phosphorique afin d'assurer une quantité suffisante

d'uranium extrait en phase organique. La phase organique obtenue après extraction et séparation des phases a été diluée au 1000<sup>e</sup> dans le méthanol.

La Figure 67 représente le spectre obtenu à partir de l'échantillon de phase organique précédemment décrit. L'ionisation a été effectuée en mode positif.

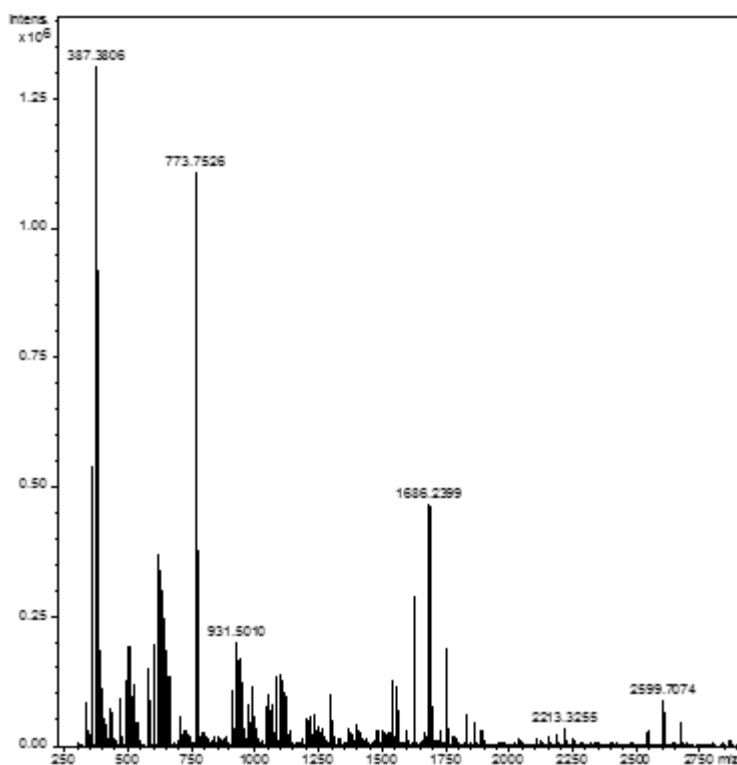


Figure 67 : Spectre ESI-MS d'une phase organique [HDEHP]/[TOPO] 0,4M/0,1M dans le dodécane et dilution au 1000e dans le méthanol après extraction d'une solution contenant 0,4M de nitrate d'uranyle et 2,5M d'acide phosphorique. Paramètres ESI-MS : ionisation positive, dilution au 1000e dans le méthanol

Le spectre est constitué de nombreux pics, correspondant à de nombreuses espèces formées. Les ions sont identifiés par comparaison de leur massif isotopique expérimental avec le massif isotopique calculé à partir d'hypothèses sur la stœchiométrie de l'ion (voir Chapitre 2). Le Tableau 33 résume les espèces uranyle/HDEHP et uranyle/HDEHP/TOPO identifiées.

Tableau 33 : Espèces uranyle/HDEHP et uranyle/HDEHP/TOPO identifiées par ESI-MS

m/z	Espèces uranyle/HDEHP	m/z	Espèces uranyle/HDEHP/TOPO
913,5	[A.AH.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	977,6	[A.T.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
931,5	[A.AH.UO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	995,6	[A.T.UO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>
949,5	[A.AH.UO <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1299,9	[A.AH.T.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1235,7	[A.(AH) <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1364,0	[A.T <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1253,7	[A.(AH) <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O] <sup>+</sup>	1622,1	[A.(AH) <sub>2</sub> .T.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1558,0	[A.(AH) <sub>3</sub> .UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1686,2	[A.AH.T <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1826,0	[A <sub>3</sub> .AH.(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1750,4	[A.T <sub>3</sub> .UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
2470,4	[A <sub>3</sub> .(AH) <sub>3</sub> .(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1890,1	[A <sub>3</sub> .T.(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		2534,6	[A <sub>3</sub> .(AH) <sub>2</sub> .T.(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		2599,7	[A <sub>3</sub> .AH.T <sub>2</sub> .(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		2663,8	[A <sub>3</sub> .T <sub>3</sub> .(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

AH représente HDEHP, A est l'HDEHP déprotoné et T le ligand TOPO

Les résultats montrent que les complexes formés contiennent de l'eau mais ne contiennent pas d'acide phosphorique. De plus, il existe une grande diversité de stœchiométries possibles pour les complexes HDEHP/uranium et HDEHP/TOPO/uranium. Cette analyse montre que dans les complexes mixtes avec HDEHP et TOPO ne contenant qu'un seul cation uranyle, l'uranyle peut être entouré par un à deux ligands TOPO, avec éventuellement la présence d'une molécule d'eau.

Quelques-unes de ces espèces ont été isolées puis fragmentées lors d'expériences de spectrométries de masse MS/MS. La Figure 68 et la Figure 69 représentent les spectres de fragmentation des ions  $[A_3.T_3.(UO_2)_2]^+$  ( $m/z = 2663,8$ ),  $[A_3.(AH)_2.T.(UO_2)_2]^+$  ( $m/z = 2534,6$ ),  $[A_3.AH.T_2.(UO_2)_2]^+$  ( $m/z = 2599,7$ ),  $[A.AH.T_2.UO_2]^+$  ( $m/z = 1686,2$ ),  $[A.(AH)_2.T.UO_2]^+$  ( $m/z = 1622,1$ ),  $[A.T_3.UO_2]^+$  ( $m/z = 1750,4$ ).

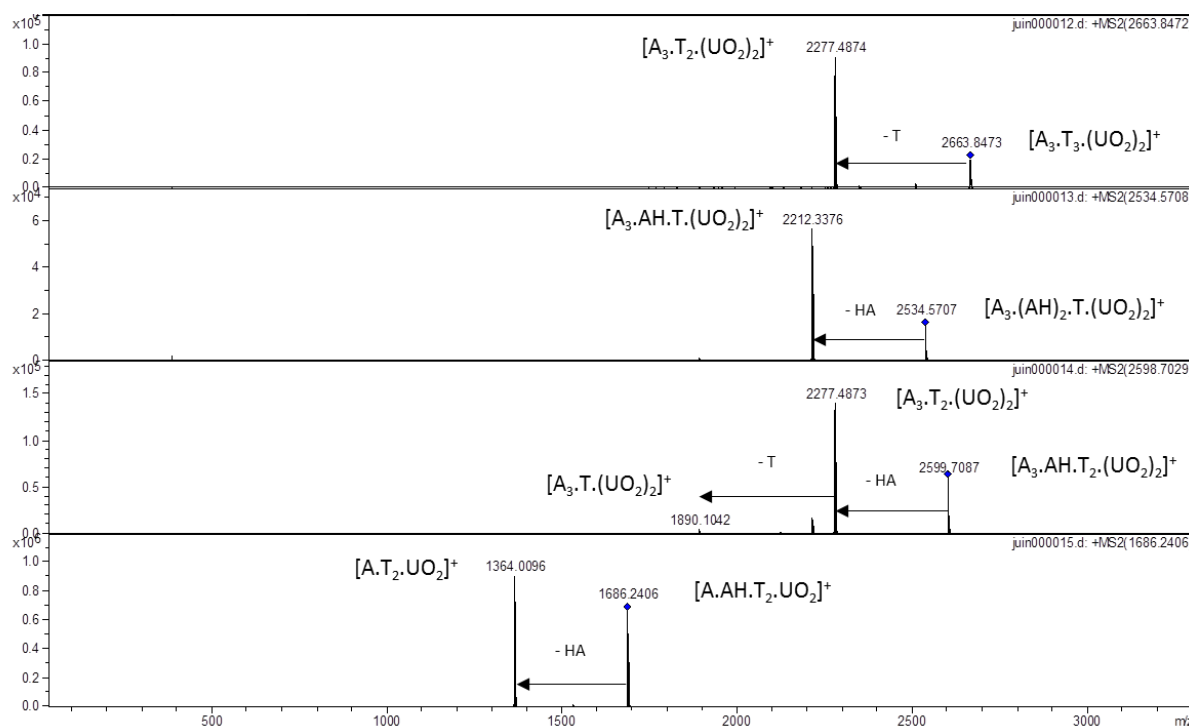


Figure 68 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions  $[A_3.T_3.(UO_2)_2]^+$ ,  $[A_3.(AH)_2.T.(UO_2)_2]^+$ ,  $[A_3.AH.T_2.(UO_2)_2]^+$ ,  $[A.AH.T_2.UO_2]^+$  (le losange bleu représente le rapport  $m/z$  de l'espèce fragmentée)

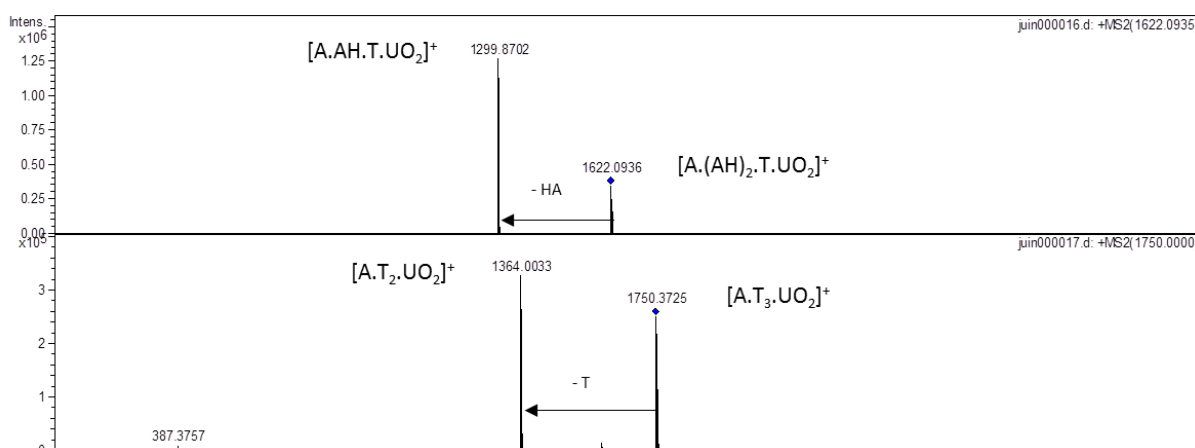


Figure 69 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions  $[A.(AH)_2.T.UO_2]^+$ ,  $[A.T_3.UO_2]^+$  (le losange bleu représente le rapport  $m/z$  de l'espèce fragmentée)

La fragmentation des ions conduit à la perte d'un ou plusieurs ligands HDEHP ou TOPO, montrant que le TOPO est aussi fortement lié que l'HDEHP. La formation d'espèces binucléaires possédant un poids moléculaire élevé

(telles que  $[A_3.T_3.(UO_2)_2]^+$  de  $m/z = 2663,8$ ) peut résulter d'une association en phase gaz. Il est très peu probable que ces espèces existent réellement en solution.

L'analyse par spectrométrie de masse à ionisation électrospray permet de confirmer que la formation de complexes mixtes HDEHP/TOPO/uranium est favorable et donc que le TOPO participe probablement à l'extraction de l'uranium.

## 2. Etude par spectroscopie infrarouge de l'interaction TOPO-uranium

Les études de spectroscopie infrarouge présentées au chapitre 3 ont montré qu'il existe des interactions de type liaison hydrogène entre les molécules d'HDEHP et de TOPO. La même étude a été menée sur des phases organiques HDEHP/TOPO après extraction de sel d'uranyle afin d'étudier l'influence du TOPO sur la fréquence de vibration de la liaison U-O de l'uranyle et de mieux comprendre son rôle dans le complexe.

Dans ce cadre, les expériences de spectroscopie infrarouge ont été réalisées en deux étapes :

- Un spectre d'HDEHP en présence d'uranyle a été enregistré pour observer les déplacements de bandes liés à l'extraction de l'uranyle et pouvoir ensuite comparer ces résultats à ceux obtenus en présence de TOPO.
- Des spectres de phases organiques HDEHP/TOPO avec différentes concentrations d'uranium ont été enregistrés afin de mieux comprendre l'implication du TOPO dans l'extraction de l'uranium.

### a. Etude du système HDEHP/uranyle en phase organique

Trois spectres ont été ici enregistrés en phase organique afin d'obtenir des informations sur les groupements du ligand HDEHP impliqués dans l'extraction de l'uranyle. Les échantillons ont été préparés par extraction liquide-liquide et leur composition est détaillée dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Composition des échantillons HDEHP/uranyle pour la spectroscopie IR

Phases organiques après contact		Phases aqueuses avant contact	
[HDEHP]	[U <sub>org</sub> ]	[U <sub>aq</sub> ]	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]
0,5 mol/L	-	Non contacté	
0,5 mol/L	0,05 mol/L	0,217 mol/L	5 mol/L
0,5 mol/L	0,10 mol/L	0,433 mol/L	5 mol/L

Les spectres infrarouge obtenus sont présentés sur la Figure 70.

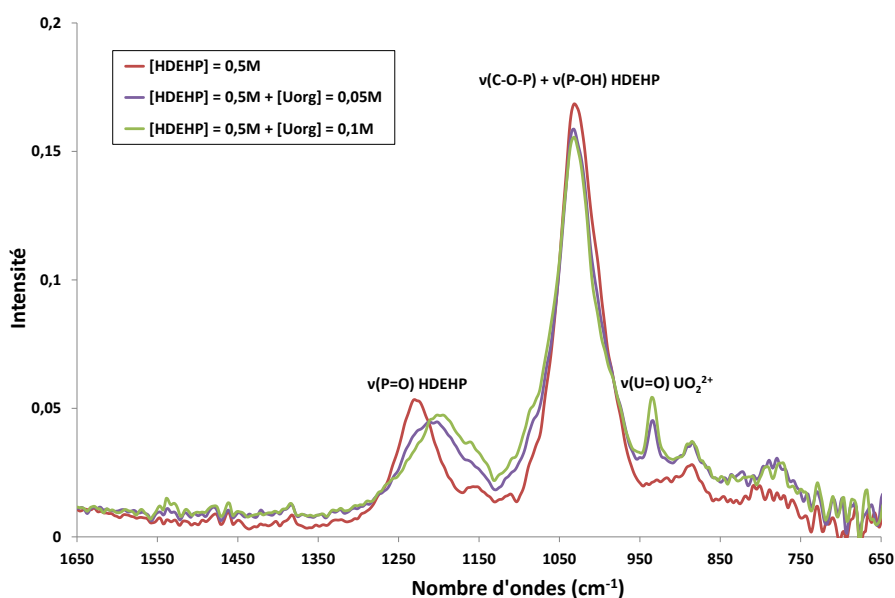


Figure 70 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de l'HDEHP et de l'HDEHP en présence d'uranium en phase organique

Des modifications apparaissent sur les bandes liées à l'HDEHP lorsque de l'uranium est présent en phase organique :

- La bande attribuée à l'élongation P=O de l'HDEHP à  $1234\text{ cm}^{-1}$  se décale progressivement vers les basses fréquences lorsque la concentration d'uranium augmente. Ce décalage peut s'expliquer par la formation d'une liaison entre l'uranium et l'HDEHP.
- La bande liée à la vibration de la liaison U-O de l'uranyle apparaît vers  $933\text{ cm}^{-1}$ . La position de cette bande sera discutée lors de l'ajout de TOPO en phase organique.

L'observation de ces spectres permet de conclure que les liaisons P=O sont impliquées dans l'extraction de l'uranyle par HDEHP.

#### b. Etude du système HDEHP/TOPO/uranium en phase organique

Trois spectres ont été enregistrés afin d'étudier les groupements des ligands HDEHP et TOPO impliqués dans l'extraction de l'uranium. La composition des échantillons est présentée dans le Tableau 35

Tableau 35 : Composition des échantillons HDEHP/TOPO/uranyle pour la spectroscopie IR

Phase organique après contact			Phase aqueuse avant contact	
[HDEHP]	[TOPO]	[U <sub>org</sub> ]	[U <sub>aq</sub> ]	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]
0,4 mol/L	0,1 mol/L	-	Non contacté	
0,4 mol/L	0,1 mol/L	0,05 mol/L	0,054 mol/L	5 mol/L
0,4 mol/L	0,1 mol/L	0,10 mol/L	0,107 mol/L	5 mol/L

Les spectres infrarouge obtenus sont présentés sur la Figure 71.

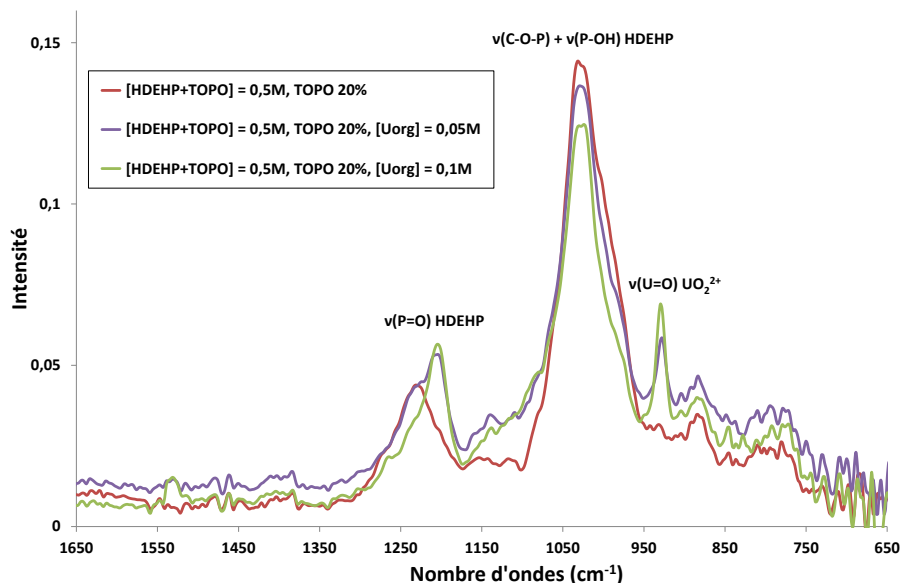


Figure 71 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane du mélange HDEHP/TOPO et du mélange HDEHP/TOPO en présence d'uranium en phase organique

De même que le système HDEHP/uranyle, plusieurs modifications sont remarquables lorsque la concentration d'uranium en phase organique est augmentée :

- Les bandes attribuées aux vibrations des liaisons P=O de l'HDEHP vers  $1230\text{ cm}^{-1}$  se décalent progressivement vers les basses fréquences lorsque la concentration d'uranyle augmente. La fonction P=O de l'HDEHP est donc toujours impliquée dans l'extraction de l'uranium.



- La bande à  $1130\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'élongation de la fonction P=O du TOPO est peu visible sur ces spectres. Elle peut être décalée vers les basses fréquences et apparaitre comme un épaulement vers  $1080\text{ cm}^{-1}$  sur la bande attribuée à HDEHP.
- Par rapport au cas sans TOPO (voir Figure 70), la bande liée à la vibration de la liaison U-O de l'uranyle est décalée vers les basses fréquences, elle apparait ici vers  $927\text{ cm}^{-1}$ . Ce décalage a déjà été observé par Groenewold et al. sur des complexes uranyle/acétone : l'ajout de ligands donneurs d'électrons à proximité de l'uranium est responsable d'une diminution de la fréquence de vibration de la liaison U-O [132].

Cette observation concernant la fréquence de vibration de l'uranyle a été confirmée par des calculs de fréquences de vibration, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, dont les paramètres de calcul sont rapportés en Annexe C), d'espèces HDEHP/TOPO/uranyle. Les fréquences de vibration de l'uranyle sont rapportées dans le Tableau 36. Les complexes de ce tableau ont été construits à partir des données de la littérature et des résultats obtenus par ESI-MS et dynamique moléculaire (voir Partie 1 paragraphe 7 de ce chapitre).

Tableau 36 : Fréquences de vibration  $\nu(\text{U-O})$  de l'uranyle calculées par DFT dans les complexes uranyle/HDEHP/TOPO

Sans TOPO	$N_C$	$\nu(\text{UO}_2)\text{ cm}^{-1}$	Avec 1 TOPO	$N_C$	$\nu(\text{UO}_2)\text{ cm}^{-1}$
$\text{UO}_2.\text{A}_2.(\text{AH})_2$	4	928	$\text{UO}_2.\text{A}_2.\text{AH.T}$	4	931
$\text{UO}_2.\text{A.A}_{\text{bid}}.(\text{AH})_2$	5	934	$\text{UO}_2.\text{A.A}_{\text{bid}}.\text{AH.T}$	5	926
$\text{UO}_2.\text{A}_2.(\text{AH})_2.\text{H}_2\text{O}$	5	936	$\text{UO}_2.\text{A}_2.(\text{AH})_2.\text{T}$	5	928
$\text{UO}_2.\text{A}_{\text{bid}}.(\text{AH})_3$	5	937	$\text{UO}_2.\text{A}_{\text{bid}}.(\text{AH})_2.\text{T}$	5	929
$\text{UO}_2.\text{A.}(\text{AH})_3.\text{H}_2\text{O}$	5	945	$\text{UO}_2.\text{A.}(\text{AH})_3.\text{T}$	5	936

Les complexes avec TOPO (colonne de droite) ont été construits en rajoutant une molécule de TOPO au complexe sans TOPO (colonne de gauche du Tableau 36), en remplaçant une molécule d'eau ou d'HDEHP. Ces résultats montrent que l'ajout d'un ligand TOPO dans la première sphère de coordination de l'uranium a pour effet de faire diminuer la fréquence de vibration de l'uranyle sauf dans le cas d'un nombre de coordination de quatre autour de l'uranyle. La diminution de la fréquence de vibration  $\nu(\text{U-O})$  de l'uranyle observée expérimentalement par spectroscopie IR avec l'ajout de TOPO peut ainsi s'expliquer par la présence de TOPO en 1<sup>ère</sup> sphère de l'uranium dans les complexes présentant un nombre de coordination de cinq. Cette hypothèse va être vérifiée dans le paragraphe suivant dédié à la spectrophotométrie UV-visible.

### 3. Etude de la sphère de coordination de l'uranium par spectrophotométrie UV-visible

Dans le cadre de cette étude, la spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour obtenir des informations sur la première sphère de coordination de l'uranium, afin de voir si celle-ci est influencée par la présence de TOPO.

De grands volumes de phase organique et aqueuse ont été préparés (9 mL pour chaque phase) et contactés par extraction liquide-liquide. Les compositions de chaque phase sont résumées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Composition des phases organique et aqueuse avant extraction liquide-liquide

Phase organique avant contact		Phase aqueuse avant contact	
[HDEHP]	Solvant	$[\text{U}_{\text{aq}}]$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$
0,25 mol/L	dodécane	0,38 mol/L	2,15 mol/L

Après décantation et séparation des phases, la phase organique est fractionnée en neuf échantillons de même volume et dans chaque échantillon est ajoutée une quantité croissante de TOPO (de 0 à 50% molaire). L'intensité des spectres UV est ensuite corrigée par la dilution apportée par l'ajout de TOPO. Ce protocole a été mis en œuvre pour maîtriser la quantité d'uranium présente en phase organique et pour comprendre l'effet du TOPO sur la complexation de l'uranium

Il a été volontairement choisi d'utiliser une phase aqueuse riche en uranium et moins concentrée en acide phosphorique (par rapport aux conditions usuelles du procédé) afin d'assurer une concentration d'uranium en

phase organique mesurable par l'appareil. Les spectres UV obtenus sont représentés sur la Figure 72 et la Figure 73.

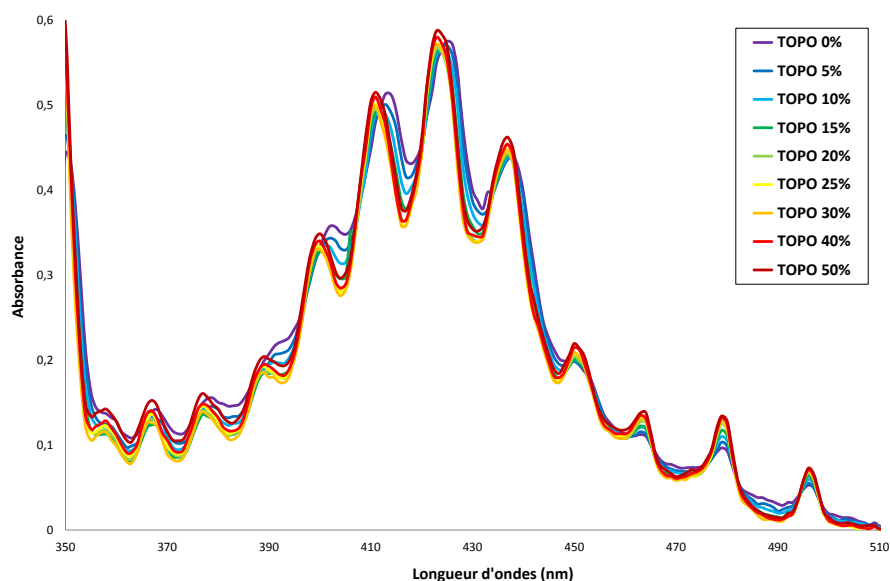


Figure 72 : Spectres UV-visible corrigés par la dilution apportée par l'ajout de TOPO de phases organiques uranium/HDEHP/TOPO/dodécane ( $0,2500 \text{ M} < [\text{HDEHP}+\text{TOPO}] < 0,2514 \text{ M}$ )

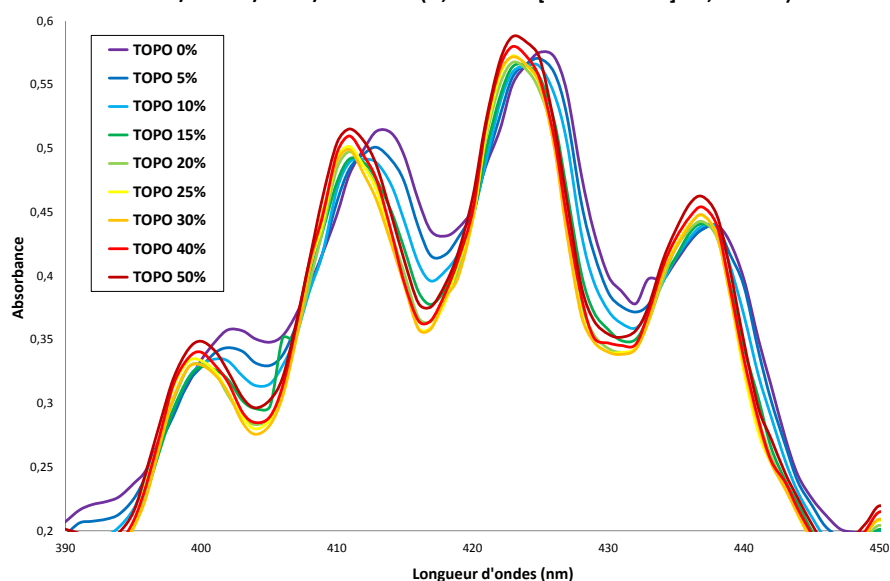


Figure 73 : Agrandissement de la figure précédente

Les spectres UV-visible montrent que lorsque le ratio molaire de TOPO augmente, les spectres se décalent légèrement vers les faibles longueurs d'onde et les intensités des bandes sont modifiées. Ces modifications sur les spectres indiquent que la première sphère de coordination de l'uranium est modifiée lorsque la fraction de TOPO augmente, ce qui signifie que TOPO participe au complexe uranyle/HDEHP/TOPO tout en s'insérant en première sphère de coordination de l'uranyle. Des études approfondies par spectroscopie d'absorption des rayons X et dynamique moléculaire sont présentées dans la suite de ce chapitre et vont permettre de déterminer si les distances uranium-ligand et les nombres de coordination sont modifiés par l'introduction de TOPO en 1<sup>ère</sup> sphère de coordination de l'uranium. Afin de vérifier que l'ajout de TOPO après extraction et séparation des phases ne perturbe pas les résultats, une expérience similaire est présentée en Annexe A pour laquelle l'extraction liquide-liquide a été réalisée en présence d'HDEHP et de TOPO.

#### 4. Etude des distances uranium-ligand par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X a été mise en œuvre afin de connaître l'influence de la présence de TOPO en 1<sup>ère</sup> sphère sur les distances uranyle-ligand. En effet, l'addition de TOPO en 1<sup>ère</sup> sphère du complexe HDEHP-uranyle soulève plusieurs questions :

- Les distances uranyle-ligand augmentent-elles après ajout de TOPO (par augmentation du nombre de coordination et donc grossissement du complexe) ?
- Les distances uranyle-TOPO et uranyle-HDEHP sont-elles identiques ?

Afin de répondre à ces questions, quatre échantillons de phases organiques contactées à des phases aqueuses uranium/acide phosphorique 5M ont été mesurés par spectroscopie d'absorption des rayons X sur la ligne de lumière MARS du synchrotron SOLEIL. La composition de ces échantillons est décrite dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Composition des phases organiques étudiées par EXAFS

	[HDEHP]	[TOPO]	% molaire de TOPO	[U <sub>org</sub> ]	solvant
Echantillon 1	0,25 M	-	0%	0,01 M	dodécane
Echantillon 2	0,20 M	0,05 M	20%	0,01 M	dodécane
Echantillon 3	0,125 M	0,125 M	50%	0,01 M	dodécane
Echantillon 4	0,20 M	0,05 M	20%	0,05 M	dodécane

Les trois premiers échantillons permettent d'étudier l'évolution de l'environnement local de l'uranium lorsque le ratio molaire de TOPO augmente. L'échantillon n°4 a été préparé en conservant un ratio de TOPO de 20% (ratio synergique) mais en augmentant la quantité d'uranium en phase organique. Il est donc particulièrement intéressant de le comparer à l'échantillon n°2, qui se trouve également au ratio synergique de 20%.

##### a. Analyse qualitative des données

La Figure 74 permet de comparer de façon qualitative les oscillations EXAFS extraites (pour k compris entre 2 et 13 Å<sup>-1</sup>) ainsi que les fonctions de distribution pseudo-radiales correspondantes.

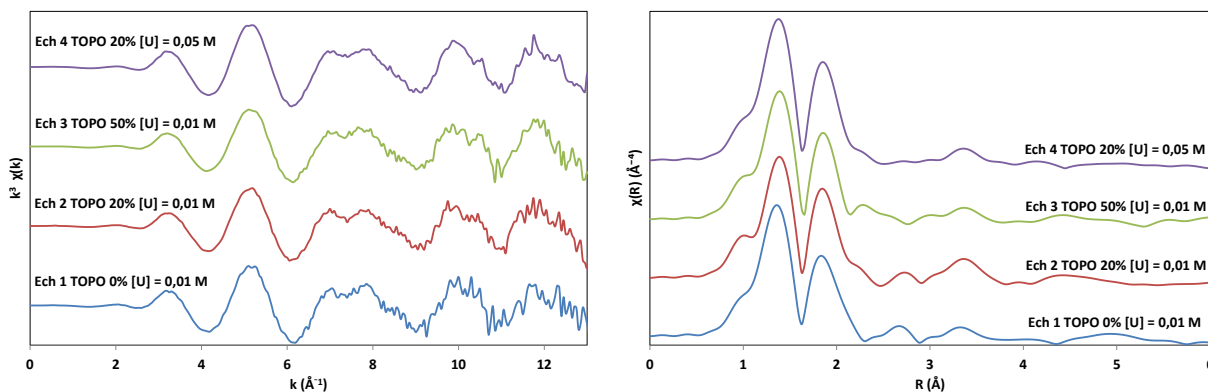
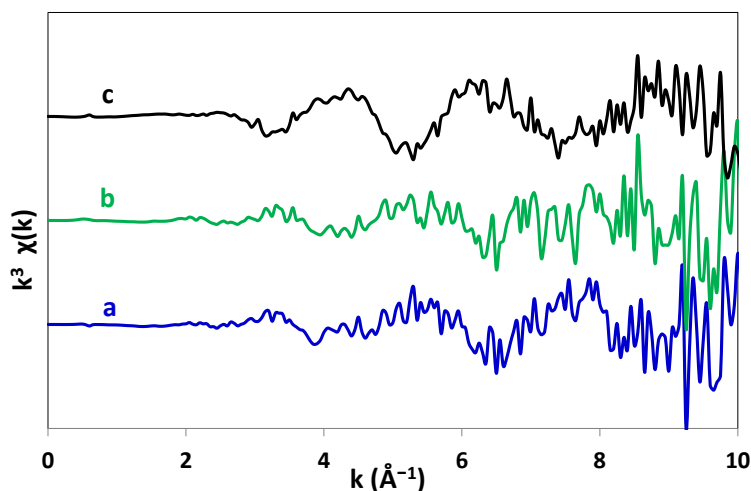


Figure 74 : Oscillations EXAFS (gauche) et fonctions de distribution pseudo-radiales (droite) des échantillons uranyle/HDEHP/TOPO

Cette figure révèle que les signaux des quatre échantillons sont assez similaires. Cependant, des changements significatifs apparaissent sur les fonctions de distribution pseudo-radiales entre 2 et 3,5 Å.

Les oscillations EXAFS ont ensuite été soustraites deux à deux. Cette opération est représentée sur la Figure 75. Dans les cas a et b, l'échantillon ne contenant pas de TOPO (échantillon 1) est pris comme référence et est comparé aux échantillons 2 et 3, dont la fraction molaire de TOPO augmente de 20 à 50%. Dans le cas c, les deux échantillons contiennent la même fraction molaire de TOPO et diffèrent par la quantité d'uranium en phase organique.



**Figure 75 : Soustraction des oscillations EXAFS**  
 a : signal (échantillon 1) – signal (échantillon 2)  
 b : signal (échantillon 1) – signal (échantillon 3)  
 c : signal (échantillon 2) – signal (échantillon 4)

Dans chacun des cas, la soustraction des signaux EXAFS met en évidence des oscillations. La présence d'oscillations résiduelles signifie qu'il existe au moins une contribution qui diffère entre les deux échantillons comparés et donc que l'environnement de l'uranium est modifié selon la composition des échantillons.

Afin d'interpréter quantitativement les données EXAFS, les spectres ont été ajustés à partir de quatre modèles structuraux de complexes d'uranium optimisés par DFT. Ces modèles correspondent à différentes hypothèses faites sur le nombre de coordination autour de l'uranium et sur la présence de TOPO ou d'eau en première sphère de coordination. Comme pour l'analyse par spectroscopie IR, ils ont été construits à partir de complexes d'uranyle proposés dans la littérature et des résultats de dynamique moléculaire. Les modèles utilisés sont les suivants :

- Modèle 1 : en 1<sup>ère</sup> sphère, l'uranyle est entouré par quatre ligands HDEHP monodentés.
- Modèle 2 : en 1<sup>ère</sup> sphère, l'uranyle est entouré par 4 ligands HDEHP, 3 monodentés et 1 bidenté.
- Modèle 3 : en 1<sup>ère</sup> sphère, l'uranyle est entouré par 4 ligands HDEHP monodentés et une molécule d'eau.
- Modèle 4 : en 1<sup>ère</sup> sphère, l'uranyle est entouré par 4 ligands HDEHP monodentés et 1 TOPO monodenté.

Dans les modèles, les ligands HDEHP peuvent être déprotonés. Les paramètres structuraux obtenus par DFT sont rapportés dans le Tableau 39. Les coordonnées atomiques de ces modèles sont ensuite introduites comme données d'entrée dans le programme FEFF [107] et sont utilisées pour ajuster les données expérimentales avec le programme Artemis [103]. Les quatre modèles sont représentés sur la Figure 76.

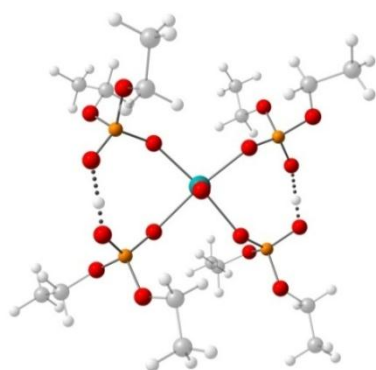
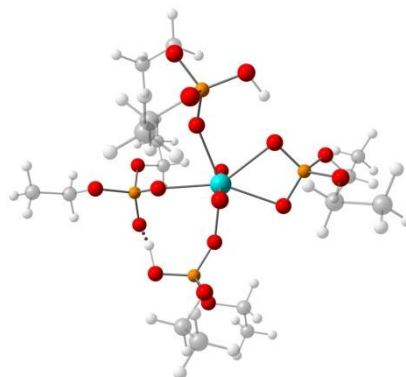
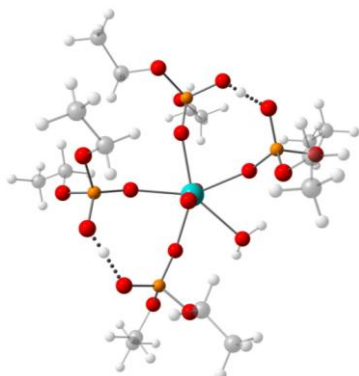
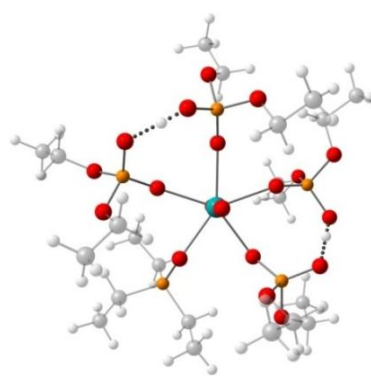

 Modèle 1 :  $UO_2 \cdot (AH)_2 \cdot A_2$ 

 Modèle 2 :  $UO_2 \cdot (AH)_2 \cdot A_{mono} \cdot A_{bid}$ 

 Modèle 3 :  $UO_2 \cdot (AH)_2 \cdot A_2 \cdot H_2O$ 

 Modèle 4 :  $UO_2 \cdot (AH)_2 \cdot A_2 \cdot TOPO$ 

Figure 76 : Complexes modélisés par DFT utilisés pour l'exploitation des données EXAFS (AH, A,  $A_{mono}$ ,  $A_{bid}$ , T représentent respectivement HDEHP, HDEHP déprotoné, HDEHP déprotoné monodenté, HDEHP déprotoné bidenté et TOPO). L'atome d'uranium est représenté en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange. Les chaînes carbonées sont grisées pour plus de lisibilité

Tableau 39 : Distances entre l'uranium et les atomes voisins pour les géométries optimisées par DFT

	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4
U-Oyle	1,78 Å	1,78 Å	1,78 Å	1,78 Å
U-O(HDEHP) monodenté	2,32Å	2,37 Å	2,37 Å	2,41 Å
U-O(DEHP) bidenté	-	2,53 Å	-	-
U-O(TOPO)	-	-	-	2,40 Å
U-O(H <sub>2</sub> O)	-	-	2,58 Å	-
U-P(HDEHP) monodenté	3,66 Å	3,71 Å	3,72 Å	3,76 Å
U-P(DEHP) bidenté	-	3,11 Å	-	-
U-P(TOPO)	-	-	-	3,74 Å

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement des données EXAFS sont présentés dans le Tableau 40, le Tableau 41, le Tableau 42 et le Tableau 43. Ces tableaux regroupent les informations suivantes pour chaque ajustement réalisé :

- Le R-factor : présenté au chapitre 2, ce coefficient permet d'estimer l'écart entre les données expérimentales et calculées. Ce coefficient ne doit pas dépasser 5% pour valider un ajustement.
- L'amplitude : il s'agit d'un paramètre global de l'ajustement qui permet de corriger l'amplitude de chaque chemin de diffusion. L'amplitude doit être proche de 1.
- $\Delta E_0$  : appelé paramètre de déphasage global, ce paramètre permet de corriger globalement le déphasage des chemins de diffusion.
- N représente le nombre de coordination de l'atome rétrodiffuseur. Dans le cadre de cette étude, les nombres de coordination ont toujours été fixés (non ajustés).
- R représente la distance entre l'uranium et l'atome rétrodiffuseur. Les distances ont toutes été ajustées.
- $\sigma^2$ , appelé facteur de Debye-Waller, permet de prendre en compte l'agitation.
- les nombres entre parenthèses à côté des valeurs ajustées représentent l'erreur sur les derniers chiffres significatifs.

Les ajustements ont été réalisés en prenant en compte des chemins de diffusion simple et multiple. Ils ont été réalisés couche par couche en ajustant en premier lieu les distances les plus proches de l'uranium (liées aux oxygènes yle) puis en s'éloignant au fur et à mesure jusqu'à l'ajustement des distances uranium-phosphore. Les fonctions de distribution pseudo-radiales ont été obtenues par transformée de Fourier des oscillations EXAFS pondérées par  $k^3$  entre 1 et  $13 \text{ \AA}^{-1}$ . Les oscillations EXAFS expérimentales ainsi que les fonctions de distribution pseudo-radiales associées sont représentées sur la Figure 77. Les ajustements de ces signaux sont représentés en rouge sur la même figure.

## b. Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données

Tableau 40 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 1

	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	
R-factor	2,8 %	3,0 %	2,8 %	
Amplitude	1,02(3)	0,96(3)	0,95(3)	
$\Delta E_0$	-2,47(70) eV	-2,52(50) eV	-2,18(52) eV	
Atomes rétrodiffuseurs	U-Oyle	N = 2 (fixé) R = 1,76(1) Å $\sigma^2 = 0,0028(5)$	N = 2 (fixé) R = 1,76(1) Å $\sigma^2 = 0,0025(7)$	N = 2 (fixé) R = 1,76(1) Å $\sigma^2 = 0,0024(6)$
	U-O(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0070(7)$	N = 3 (fixé) R = 2,34(1) Å $\sigma^2 = 0,0042(9)$	N = 4 (fixé) R = 2,37(1) Å $\sigma^2 = 0,0061(17)$
	U-O(DEHP) bidenté	-	N = 2 (fixé) R = 2,46(1) Å $\sigma^2 = 0,0049(11)$	-
	U-O(H <sub>2</sub> O)	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,50(6) Å $\sigma^2 = 0,0081(110)$
	U-P(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 3,63(2) Å $\sigma^2 = 0,0099(24)$	N = 3 (fixé) R = 3,63(4) Å $\sigma^2 = 0,0121(49)$	N = 4 (fixé) R = 3,61(2) Å $\sigma^2 = 0,0110(27)$
	U-P(DEHP) bidenté	-	N = 1 (fixé) R = 3,10(3) Å $\sigma^2 = 0,0091(39)$	-

Tableau 41 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 2

	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4	
R-factor	6,4 %	3,5 %	5,3 %	4,9 %	
Amplitude	0,90(3)	0,81(3)	0,85(4)	0,87(4)	
$\Delta E_0$	-1,40(71) eV	+0,01(61) eV	-0,77(90) eV	-0,78(80) eV	
Atomes rétrodiffuseurs	U-Oyle	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0026(10)$	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0018(8)$	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0022(8)$	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0023(8)$
	U-O(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0057(7)$	N = 3 (fixé) R = 2,35(1) Å $\sigma^2 = 0,0015(8)$	N = 4 (fixé) R = 2,37(1) Å $\sigma^2 = 0,0049(8)$	N = 4 (fixé) R = 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0070(8)$
	U-O(DEHP) bidenté	-	N = 2 (fixé) R = 2,49(1) Å $\sigma^2 = 0,0015(8)$	-	-
	U-O(H <sub>2</sub> O)	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,50 (fixé) Å $\sigma^2 = 0,0049$ (fixé)	-
	U-O(TOPO)	-	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,41(4) Å $\sigma^2 = 0,0070(42)$
	U-P(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 3,92(2) Å $\sigma^2 = 0,0047(15)$	N = 3 (fixé) R = 3,64(1) Å $\sigma^2 = 0,0050(13)$	N = 4 (fixé) R = 3,93(2) Å $\sigma^2 = 0,0045(13)$	N = 4 (fixé) R = 3,61(2) Å $\sigma^2 = 0,0069(17)$
	U-P(DEHP) bidenté	-	N = 1 (fixé) R = 3,07(4) Å $\sigma^2 = 0,0099(54)$	-	-
	U-P(TOPO)	-	-	-	N = 1 (fixé) R = 3,67(2) Å $\sigma^2 = 0,0018(22)$

Tableau 42 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 3

	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4	
R-factor	7,4 %	4,6 %	6,2 %	6,4 %	
Amplitude	0,92(4)	0,89(3)	0,88(4)	0,93(4)	
$\Delta E_0$	-1,86(69) eV	-0,63(61) eV	-0,35(72) eV	-1,38(103) eV	
Atomes rétrodiffuseurs	U-Oyle	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0023(7)$	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0019(6)$	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0020(6)$	N = 2 (fixé) R = 1,78(1) Å $\sigma^2 = 0,0021(6)$
	U-O(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 2,37(1) Å $\sigma^2 = 0,0065(10)$	N = 3 (fixé) R = 2,35(1) Å $\sigma^2 = 0,0032(12)$	N = 4 (fixé) R = 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0048(8)$	N = 4 (fixé) R = 2,37(1) Å $\sigma^2 = 0,0083(11)$
	U-O(DEHP) bidenté	-	N = 2 (fixé) R = 2,50(1) Å $\sigma^2 = 0,0055(21)$	-	-
	U-O(H <sub>2</sub> O)	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,56(3) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (fixé)	-
	U-O(TOPO)	-	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,45(5) Å $\sigma^2 = 0,0114(66)$
	U-P(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 3,62(3) Å $\sigma^2 = 0,0083(28)$	N = 3 (fixé) R = 3,63(2) Å $\sigma^2 = 0,0072(26)$	N = 4 (fixé) R = 3,89(7) Å $\sigma^2 = 0,0282(120)$	N = 4 (fixé) R = 3,94(4) Å $\sigma^2 = 0,0082(44)$
	U-P(DEHP) bidenté	-	N = 1 (fixé) R = 3,09(8) Å $\sigma^2 = 0,0160(117)$	-	-
	U-P(TOPO)	-	-	-	N = 1 (fixé) R = 3,64(4) Å $\sigma^2 = 0,0033(34)$

Tableau 43 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 4

	Modèle 1	Modèle 2	Modèle 3	Modèle 4	
R-factor	3,3 %	1,8 %	2,2 %	2,5 %	
Amplitude	1,05(3)	0,99(3)	1,00(2)	1,02(3)	
$\Delta E_0$	-1,50(67) eV	-0,56(42)	-0,79(44) eV	-1,39(64) eV	
Atomes rétrodiffuseurs	U-Oyle	N = 2 (fixé) R = 1,77(1) Å $\sigma^2 = 0,0025(6)$	N = 2 (fixé) R = 1,77(1) Å $\sigma^2 = 0,0021(5)$	N = 2 (fixé) R = 1,77(1) Å $\sigma^2 = 0,0021(4)$	N = 2 (fixé) R = 1,77(1) Å $\sigma^2 = 0,0022(4)$
	U-O(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0062(5)$	N = 3 (fixé) R = 2,35(1) Å $\sigma^2 = 0,0025(7)$	N = 4 (fixé) R = 2,37(1) Å $\sigma^2 = 0,0052(6)$	N = 4 (fixé) R = 2,38(1) Å $\sigma^2 = 0,0074(6)$
	U-O(DEHP) bidenté	-	N = 2 (fixé) R = 2,49(1) Å $\sigma^2 = 0,0036(5)$	-	-
	U-O(H <sub>2</sub> O)	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,53(2) Å $\sigma^2 = 0,0040(21)$	-
	U-O(TOPO)	-	-	-	N = 1 (fixé) R = 2,42(4) Å $\sigma^2 = 0,0088(38)$
	U-P(HDEHP) monodenté	N = 4 (fixé) R = 3,92(2) Å $\sigma^2 = 0,0068(18)$	N = 3 (fixé) R = 3,63(2) Å $\sigma^2 = 0,0098(25)$	N = 4 (fixé) R = 3,92(2) Å $\sigma^2 = 0,0052(17)$	N = 4 (fixé) R = 3,91(2) Å $\sigma^2 = 0,0054(17)$
	U-P(DEHP) bidenté	-	N = 1 (fixé) R = 3,10(33) Å $\sigma^2 = 0,0449(672)$	-	-
	U-P(TOPO)	-	-	-	N = 1 (fixé) R = 3,71(5) Å $\sigma^2 = 0,0082(62)$



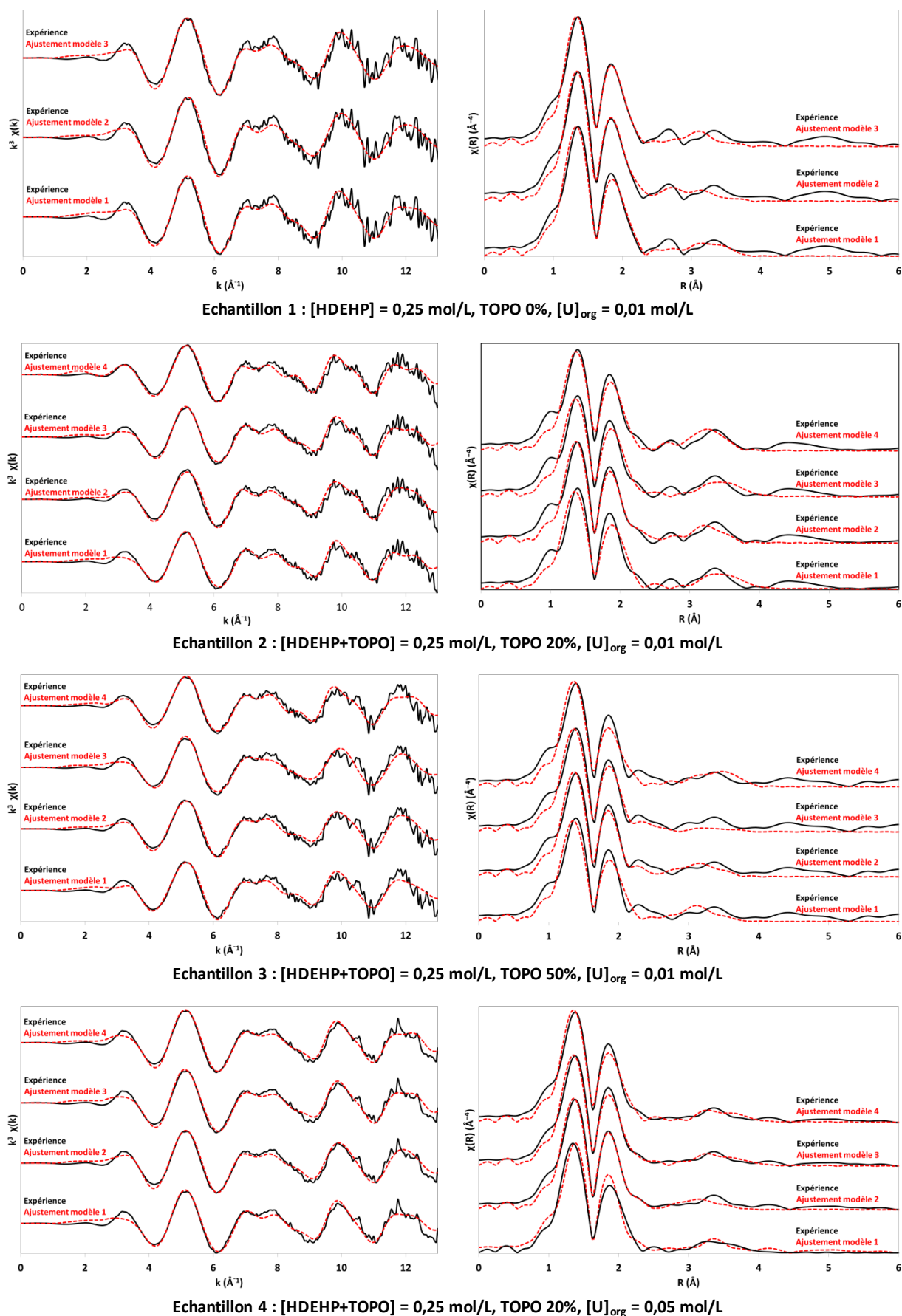


Figure 77 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) des échantillons 1, 2, 3 et 4 à l'aide des modèles 1 à 4

c. Discussion

- Echantillon 1 – sans TOPO

Dans le cas de l'échantillon 1, seuls les trois premiers modèles ont été utilisés pour ajuster les données EXAFS étant donné que cet échantillon ne contient pas de TOPO.

Les trois ajustements présentés dans le Tableau 40 sont très proches, il est relativement difficile de les discriminer. Ce résultat indique que les trois modèles sont compatibles avec les espèces présentes en solution. L'ajustement lié au modèle 2, comportant un ligand DEHP bidenté (déprotoné), semble cependant se démarquer légèrement des deux autres : les facteurs de Debye-Waller associés aux oxygènes de l'HDEHP sont plus faibles dans le cadre de ce modèle, lorsque l'on distingue deux couches d'oxygènes (oxygènes des HDEHP mono- et bidentés). Ce résultat est de plus en accord avec les résultats obtenus par dynamique moléculaire (cf. paragraphe suivant) et les distances obtenues sont en très bon accord avec celles calculées par DFT pour ce modèle (Tableau 39).

- Echantillon 2, 3 et 4 – avec TOPO

Ces échantillons contenant du TOPO, les quatre modèles ont été utilisés pour ajuster les données.

**Modèle 1 :** Les ajustements liés à ce modèle peuvent être écartés pour les trois échantillons car ils présentent dans tous les cas les R-factors les plus élevés. De plus, les facteurs de Debye-Waller de ces ajustements sont également élevés dans le cas de l'oxygène et du phosphore du ligand HDEHP.

**Modèle 2 :** Dans tous les cas, les ajustements liés à ce modèle présentent les R-factors les plus faibles. Les facteurs de Debye-Waller faibles (de 0,0015 à 0,0055) obtenus pour l'ajustement des distances des oxygènes yles/ oxygènes HDEHP montrent qu'il est réaliste d'envisager l'existence de trois couches d'oxygènes : oxygènes yle, oxygènes HDEHP monodentés et oxygènes DEHP bidentés. Ce modèle est donc compatible avec les espèces existantes en solution. Il est à noter que dans le cas de l'échantillon 3 (50% de TOPO), seul le modèle 2 a permis d'ajuster convenablement le signal EXAFS, les R-factors liés aux autres modèles étant bien supérieurs à 5%.

**Modèle 3 & 4 :** Il est difficile de discriminer les ajustements liés au modèle 3 et 4 qui présentent dans tous les cas des R-factors très proches. Le modèle 3 semble légèrement meilleur que le modèle 4 en termes d'ajustement des distances uranium-oxygène avec des facteurs de Debye-Waller plus faibles.

Ces résultats mettent en évidence qu'il est difficile d'effectuer un ajustement parfait à partir d'un modèle car il existe probablement une grande variété d'espèces en phase organique (voir paragraphes sur l'ESI-MS et la dynamique moléculaire). Les distances obtenues par ajustement des données EXAFS sont rapportées dans le Tableau 44 et le Tableau 45

Tableau 44 : Distances obtenues par ajustement des données EXAFS de l'échantillon 1 (sans TOPO)

U-Oyle	1,76 Å
U-O(HDEHP <sub>mono</sub> )	2,34 à 2,38 Å
U-O(HDEHP <sub>bid</sub> )	2,46 Å
U-O(H <sub>2</sub> O)	2,50 Å
U-P(HDEHP <sub>mono</sub> )	3,61 à 3,63 Å
U-P(HDEHP <sub>bid</sub> )	3,10 Å

Tableau 45 : Distances obtenues par ajustement des données EXAFS des échantillons 1, 2 et 3 (avec TOPO)

U-Oyle	1,77 à 1,78 Å
U-O(HDEHP <sub>mono</sub> )	2,35 à 2,38 Å
U-O(HDEHP <sub>bid</sub> )	2,49 à 2,50 Å
U-O(H <sub>2</sub> O)	2,49 à 2,50 Å
U-O(TOPO)	2,41 à 2,45 Å
U-P(HDEHP <sub>mono</sub> )	3,61 à 3,94 Å
U-P(HDEHP <sub>bid</sub> )	3,07 à 3,10 Å
U-P(TOPO)	3,64 à 3,71 Å

Les distances uranium–oxygène(HDEHP) et uranium –phosphore(HDEHP) obtenues pour les échantillons avec TOPO sont comparables à celles obtenues dans le cas sans TOPO. On note une légère augmentation de la distance uranium-phosphore(DEHP<sub>bidenté</sub>) dans le cas des échantillons avec TOPO. Cependant, la précision des ajustements des distances uranium-phosphore n'est pas optimale, il faudrait poursuivre les ajustements entre 3 et 4 Å après avoir ajusté les distances uranium-oxygène afin d'ajuster au mieux les distances uranium-phosphore pour avoir une meilleure précision. D'après ces ajustements, le TOPO serait légèrement plus éloigné de l'uranium que le ligand HDEHP monodenté, de 0,03 à 0,1 Å. Cependant, les calculs DFT ainsi que les simulations de dynamique moléculaire (paragraphe suivant) indiquent des distances U-O(TOPO) légèrement plus courtes que les distances U-O(HDEHP). Il est difficile de discriminer par EXAFS un ligand TOPO d'un ligand HDEHP monodenté et il est possible que ce soit un ligand HDEHP et non un ligand TOPO qui soit à une distance plus longue que les autres ligands. Les calculs DFT indiquent en effet que les distances U-O(HDEHP) dans le modèle 4 ne sont pas toutes équivalentes.

Ces résultats suggèrent que le TOPO ne s'insère pas dans le complexe mixte par un simple mécanisme d'addition mais plutôt par un mécanisme de substitution sans modifier significativement les distances moyennes uranium-oxygène. Ces hypothèses sont discutées dans le paragraphe suivant consacré à une étude des phases organiques par dynamique moléculaire.

### 5. Description des espèces HDEHP/TOPO/uranyle par dynamique moléculaire

Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées par P.Guilbaud (CEA Marcoule, DEN/DRCP/SMCS/LILA) sur les phases organiques HDEHP/TOPO contenant de l'uranium. Ces simulations apportent une nouvelle approche pour l'étude des complexes mixtes ainsi que sur les mécanismes de formation de ces complexes. Les questions suivantes vont être soulevées :

- Existe-t-il plusieurs stœchiométries pour les complexes mixtes HDEHP/TOPO/uranium ?
- Est-ce que le ligand TOPO est présent en 1<sup>ère</sup> sphère de l'uranyle dans les complexes mixtes ?
- Combien de ligands TOPO peuvent être présents dans les complexes d'uranyle ?
- La présence de TOPO modifie-t-elle les distances uranyle-ligand par rapport au système sans TOPO ?

Une démarche identique à celle décrite au chapitre 3 a été mise en œuvre : le solvant simulé est l'heptane et les boîtes de solvant sont construites à partir des compositions déterminées expérimentalement.

Afin de construire les boîtes de solvant heptane, des échantillons de phase organique HDEHP/TOPO/heptane ont été préparés par extraction liquide-liquide. La phase aqueuse contactée contient de l'uranium et la quantité minimale d'acide phosphorique nécessaire à la dissolution de l'uranium (car l'acide extrait en phase organique n'est pas modélisable par ce type d'approche). Le Tableau 46 donne la composition des échantillons de phase organique. La concentration totale en ligands est fixée à 0,5 mol/L pour tous les échantillons. Le Tableau 47 donne la composition de la phase aqueuse contactée aux échantillons de phase organique.

Tableau 46 : Phases organiques préparées pour l'étude de dynamique moléculaire

% TOPO	0	10	20	30	40	50
[HDEHP] (mol/L)	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25
[TOPO] (mol/L)	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25

Tableau 47 : Phase aqueuse préparée pour l'étude de dynamique moléculaire

[U] <sub>aq</sub> (mol/L)	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mol/L)
4,722.10 <sup>-2</sup>	0,730

Après extraction et séparation des phases, les phases organiques ont été caractérisées par ICP (dosage de l'uranium), coulométrie Karl-Fischer (dosage d'eau) et densimétrie. Ces résultats, présentés dans le Tableau 48 pour les ratios de TOPO 0, 20 et 50%, permettent de déterminer le nombre de molécules présentes dans la boîte et de comparer les densités expérimentales et calculées.

Tableau 48 : Acquisition de données expérimentales pour la construction des boîtes de solvant

Données expérimentales					Données calculées					
% TOPO	[U] <sub>org</sub> (mol/L)	D <sub>U</sub>	[H <sub>2</sub> O] <sub>org</sub> (mol/L)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Nombre de molécules dans la boîte					Densité (g/cm <sup>3</sup> )
					n-heptane	HDEHP	TOPO	H <sub>2</sub> O	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	
0	4,630.10 <sup>-2</sup>	50	0,0467	0,755	1600	142	-	13	13	0,744
20	4,718.10 <sup>-2</sup>	1270	0,0340	0,754	1600	107	27	9	13	0,740
50	4,706.10 <sup>-2</sup>	291	0,0739	0,757	1600	64	62	20	13	0,735

Le bon accord entre les densités calculées et les densités mesurées expérimentalement permet de considérer que les simulations de dynamique moléculaire sont représentatives des solutions. Les boîtes construites sont des cubes qui ont en moyenne un côté de 78 Å. La concentration d'eau à 0% de TOPO est anormalement élevée et résulte certainement d'une erreur expérimentale sur le dosage Karl-Fischer. Cependant il a été vérifié que cette concentration d'eau ne perturbe pas les résultats du calcul.

L'analyse statistique des trajectoires de dynamique moléculaire permet d'étudier de façon précise les complexes contenant de l'uranium. Ces complexes présentent les caractéristiques suivantes :

- Le nombre de coordination autour de l'uranyle est toujours de 5
- Le ligand HDEHP peut être mono- ou bidenté (par l'intermédiaire des fonctions P=O et P-O<sup>-</sup>)
- Les complexes peuvent comporter de l'eau en 1<sup>ère</sup> sphère

Des fonctions de distribution radiale ont été analysées afin de déterminer les distances entre l'uranium et les atomes voisins. Ces données ont été utilisées pour déterminer les complexes préférentiellement formés en phase organique. Cette analyse a été réalisée pour trois ratios molaires de TOPO : 0, 20 et 50% et les résultats sont rapportées dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Résultats de l'analyse statistique globale des trajectoires de dynamique moléculaire pour les boîtes de solvant HDEHP/TOPO en présence d'uranyle : intégration des fonctions de distribution radiale centrées sur l'uranium

	Atome	Nombre	Distance (Å)	Remarque
TOPO 0%	oxygène	5	2,39	U-O <sub>EXAFS</sub> = 2,37 Å
	phosphore	3,73	3,53	U-P <sub>EXAFS</sub> = 3,63 Å
TOPO 20%	oxygène	5	2,38	U-O <sub>EXAFS</sub> = 2,38 Å
	phosphore	4	3,55	U-P <sub>EXAFS</sub> = 3,64 Å
TOPO 50%	oxygène	5	2,38	U-O <sub>EXAFS</sub> = 2,38 Å
	phosphore	3,9	3,53	U-P <sub>EXAFS</sub> = 3,62 Å

Ces résultats mettent également en évidence que la proportion de TOPO n'a aucune influence sur les distances uranium-oxygène et uranium-phosphore, comme il a été vu dans le cadre des analyses des résultats EXAFS. L'analyse des distances est plus amplement détaillée dans le Tableau 50, et les distances obtenues sont comparées aux distances EXAFS.

Tableau 50 : Résultats de l'analyse statistique détaillée des trajectoires de dynamique moléculaire pour les boîtes de solvant HDEHP/TOPO en présence d'uranyle : intégration des fonctions de distribution radiale centrées sur l'uranium

Atome	TOPO 0%			TOPO 20%		TOPO 50%		
	Nombre	Dist. (Å)	EXAFS (Å)	Nombre	Dist. (Å)	Nombre	Dist. (Å)	EXAFS (Å)
O(HDEHP)	2,4	2,40	2,34 - 2,38	2,4	2,42	1,5	2,42	2,35 - 2,38
O(DEHP)	2	2,35	2,46	1,9	2,36	2	2,37	2,49 - 2,50
O(TOPO)	-	-	-	0,4	2,36	1,2	2,35	2,41 - 2,45
O(H <sub>2</sub> O)	0,5	2,42	2,50	0,3	2,42	0,3	2,42	2,49 - 2,50
P(HDEHP)	2,4	3,70	3,61 - 3,63	2,4	3,75	1,5	3,75	3,61 - 3,93
P(DEHP <sub>bid</sub> )	0,73	2,84	3,10	0,7	2,84	0,8	2,85	3,07 - 3,10
P(DEHP <sub>mono</sub> )	0,6	3,50	-	0,5	3,50	0,5	3,50	-
P(TOPO)	-	-	-	0,4	3,90	1,2	3,91	3,64 - 3,71

Cette analyse montre que les distances obtenues par dynamique moléculaire sont en bon accord avec celles obtenues par EXAFS et que les distances entre l'uranyle et les atomes voisins ne sont pas impactées par l'augmentation du ratio molaire de TOPO. De plus, les distances U-O(TOPO) et U-O(HDEHP) sont proches, ce qui confirme que le ligand TOPO s'insère en 1<sup>ère</sup> sphère de l'uranyle. A partir de ces résultats sur les distances et le nombre d'atomes à proximité de l'uranium, il est possible de déterminer les complexes qui ont la plus grande probabilité d'être présents en phase organique. Ces complexes sont présentés dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Complexes d'uranium ayant la plus grande probabilité d'être présents en phase organique

	Avec eau	Sans eau
TOPO 0%	(AH) <sub>2</sub> .A <sub>bid</sub> .H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	(AH) <sub>2</sub> .A <sub>bid</sub> .A.UO <sub>2</sub>
	(AH) <sub>3</sub> .A.H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	(AH) <sub>3</sub> .A <sub>bid</sub> .UO <sub>2</sub>
TOPO 20%	(AH) <sub>2</sub> .A.T.H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	(AH) <sub>2</sub> .A <sub>bid</sub> .A.UO <sub>2</sub>
	(AH) <sub>3</sub> .T.H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	(AH) <sub>3</sub> .A <sub>bid</sub> .UO <sub>2</sub>
	(AH) <sub>3</sub> .A.H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	(AH) <sub>2</sub> .A <sub>bid</sub> .T.UO <sub>2</sub>
TOPO 50%	(AH) <sub>2</sub> .T <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	(AH) <sub>2</sub> .A <sub>bid</sub> .T.UO <sub>2</sub>
	(AH) <sub>2</sub> .A.T.H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	AH.A <sub>bid</sub> .T <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub>
	AH.A.T <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	
	AH.A <sub>bid</sub> .T.H <sub>2</sub> O.UO <sub>2</sub>	

Sur la Figure 78 sont représentées des vues instantanées des boîtes de solvant qui permettent de mettre en évidence la polydispersité des agrégats. La Figure 79 illustre quelques exemples d'agrégats observables dans les boîtes de solvant

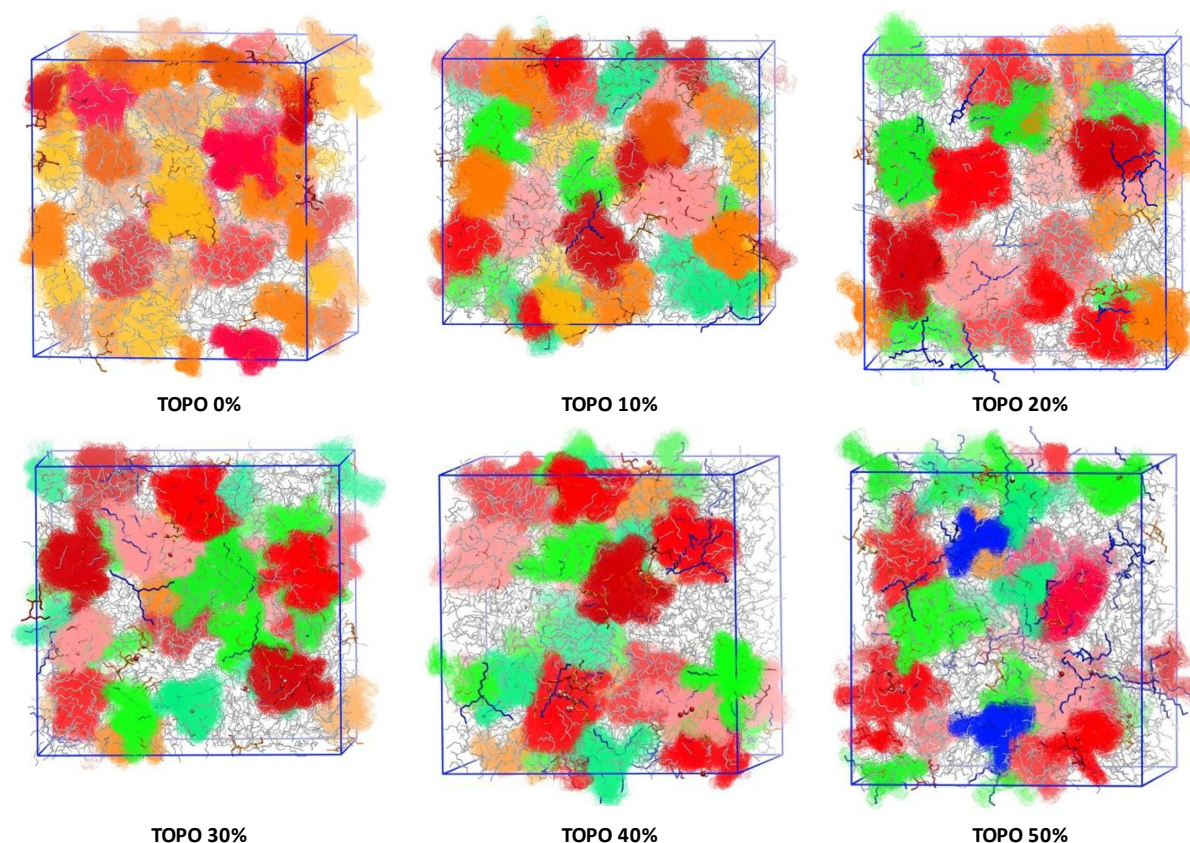


Figure 78 : Vues instantanées de boîtes de solvant de phases organiques HDEHP/TOPO contactées à l'uranium. En orange : agrégats d'HDEHP, en vert : agrégats mixtes HDEHP/TOPO, en bleu : dimères de TOPO, Rouge : agrégats avec uranium

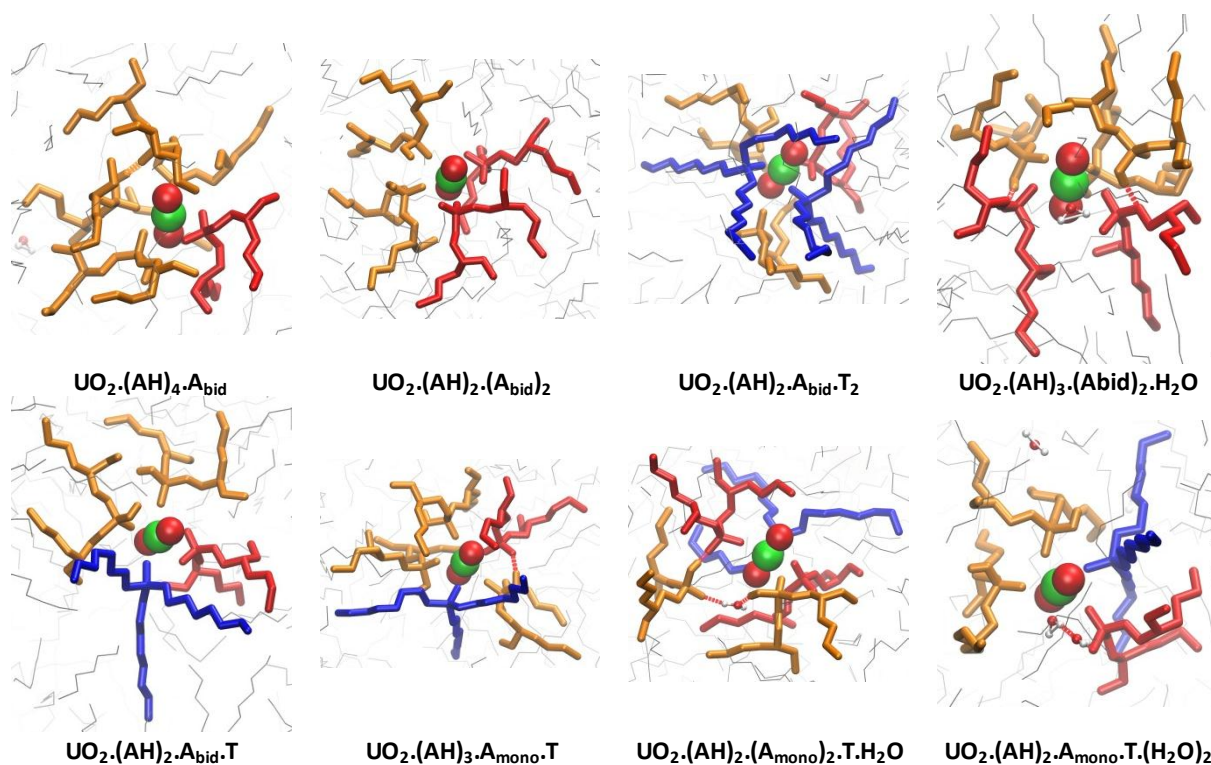


Figure 79 : Exemples d'agrégats mixtes ou non mixtes contenant de l'uranium observables dans les boîtes de solvant

Cette analyse met en évidence qu'il existe une grande diversité de complexes dans la boîte. Ces résultats présentent des similitudes avec les résultats obtenus par ESI-MS (bien que les conditions expérimentales ne soient pas les mêmes) :

- De nombreux complexes mixtes HDEHP/TOPO/uranium sont observés
- Il n'y a pas de stœchiométrie privilégiée, le nombre de ligands autour de l'uranium peut varier de deux à quatre
- Les complexes HDEHP/TOPO/uranium peuvent comporter de l'eau en première sphère

De plus, l'augmentation du ratio molaire de TOPO a plusieurs conséquences :

- Plusieurs complexes contiennent deux ligands TOPO
- Le nombre de complexes non mixtes (HDEHP seul) diminue significativement
- Les espèces contenant deux molécules d'eau disparaissent

Compte-tenu de la diversité des complexes observés, plusieurs hypothèses peuvent être formulées sur les mécanismes d'insertion du TOPO dans les complexes :

- Il peut s'insérer en diminuant la denticité d'un ligand HDEHP déprotoné (un  $\text{DEHP}^-$  bidenté devient alors monodenté)
- Il peut remplacer un ligand HDEHP dans le complexe
- Il peut également prendre la place d'une molécule d'eau

L'étude de la spéciation des complexes mixtes HDEHP/TOPO/uranium a permis de mettre en évidence qu'il n'existe pas de stœchiométrie privilégiée comme cela avait été précédemment décrit dans la littérature. La spectroscopie infrarouge et l'UV-visible ont permis de montrer que le TOPO est effectivement présent en 1<sup>ère</sup> sphère et qu'il se lie à l'uranium par un effet donneur d'électrons. L'EXAFS et la dynamique moléculaire ont permis de mettre en évidence que la présence de TOPO n'a pas d'influence sur les distances uranium-ligand, ce qui suggère que le mécanisme de formation des complexes mixtes a lieu par remplacement d'un ligand HDEHP

ou d'une molécule d'eau ou par diminution de la denticité d'un ligand HDEHP. Il n'y a donc pas de lien évident entre la composition synergique (20% molaire TOPO) et la nature des complexes mixtes déterminés. Dans la deuxième partie, une approche colloïdale a donc été mise en œuvre pour étudier les mêmes solutions, l'idée étant de comprendre le rôle de l'organisation supramoléculaire sur l'extraction synergique.

## Partie 2 : Etude de l'agrégation du système uranyle/HDEHP/TOPO

Cette deuxième partie a pour but d'étudier l'organisation supramoléculaire des phases organiques HDEHP/TOPO en présence d'uranium après extraction de sel d'uranyle. Comme dans le chapitre 3, les propriétés d'organisation supramoléculaire ont été déterminées dans le cas de l'extraction de sel d'uranyle afin de rechercher l'existence ou non de propriétés synergiques dans la formation des agrégats. Les études présentées au chapitre 3 sur les phases d'extractants mixtes non contactées ou contactées à l'eau n'ont pas permis de mettre en évidence de comportement synergique dans l'agrégation des extractants. Dans ce chapitre, le sel à extraire est présent en phase organique et son rôle sur les propriétés d'auto-assemblage des systèmes mixtes est plus particulièrement étudié. Le suivi des concentrations d'agrégation critiques et des nombres d'agrégation moyens couplé à des analyses de structure par diffusion de rayonnement aux petits angles sont présentés dans ce chapitre. Cette analyse permet de caractériser la structure des phases organiques en termes de taille des agrégats, des cœurs polaires et nombres d'agrégation moyens autour des compositions synergiques. Il s'agit ici de déterminer si la phase organique présente une organisation particulière au ratio synergique après extraction de sel d'uranyle.

### 1. Détermination de la CAC par VPO et SANS

Dans le cas du système HDEHP/TOPO contacté aux espèces métalliques, les CAC ont été mesurées par VPO et diffusion de neutrons aux petits angles pour estimer sa capacité à s'agréger. Les valeurs de CAC obtenues sont ensuite utilisées pour ajuster les valeurs de diffusion de rayonnement aux petits angles.

#### a. Détermination de la CAC par VPO

Des mesures de VPO ont été réalisées sur des échantillons de phases organiques HDEHP/TOPO contactées à des phases aqueuses contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique. Deux ratios de TOPO ont été étudiés : 0 et 20%. La composition des échantillons est détaillée dans le Tableau 52 et le Tableau 53.

Tableau 52 : Composition de la phase aqueuse avant extraction liquide-liquide pour l'étude par VPO

[U]	[Fe]	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]
1,05.10 <sup>-3</sup> mol/L	4,5.10 <sup>-2</sup> mol/L	5 mol/L

Tableau 53 : Composition des phases organiques avant extraction liquide-liquide pour l'étude par VPO

Série TOPO 0%														
[H+T] (mol/L)	0,01	0,02	0,035	0,05	0,07	0,09	0,11	0,12	0,13	0,14	-	0,16	0,17	0,20
[H+T] (mol/kg)	0,02	0,03	0,05	0,08	0,11	0,14	0,17	0,19	0,21	0,22	-	0,26	0,27	0,32
[HDEHP] (M)	0,01	0,02	0,035	0,05	0,07	0,09	0,11	0,12	0,13	0,14	-	0,16	0,17	0,20
[TOPO] (M)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Série TOPO 20%														
[H+T] (mol/L)	0,01	0,02	0,035	0,05	0,07	0,09	0,11	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,20
[H+T] (mol/kg)	0,02	0,03	0,05	0,08	0,11	0,14	0,17	0,19	0,21	0,22	0,24	0,26	0,27	0,32
[HDEHP] (M)	0,008	0,016	0,028	0,04	0,056	0,072	0,88	0,096	0,104	0,112	0,12	0,128	0,136	0,16
[TOPO] (M)	0,002	0,004	0,007	0,01	0,014	0,018	0,22	0,024	0,026	0,028	0,03	0,32	0,34	0,04

Chaque échantillon de phase organique est contacté au même volume de phase aqueuse. La durée de l'extraction liquide-liquide est fixée à une heure, puis les phases sont décantées et séparées.

La durée de mesure est fixée à 15 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, et chaque échantillon est mesuré au minimum trois fois. La valeur retenue est la moyenne des trois mesures lorsque trois mesures proches ont été obtenues.

La Figure 80 présente la valeur obtenue pour le signal VPO en fonction de la molalité des échantillons pour les séries 0 et 20% de TOPO. L'étude de ces graphes permet de déterminer la CAC pour chaque série d'échantillons. La valeur de la concentration d'agrégation critique (CAC) est relevée en abscisse lorsque les points s'écartent de la droite passant par l'origine (voir chapitre 3).



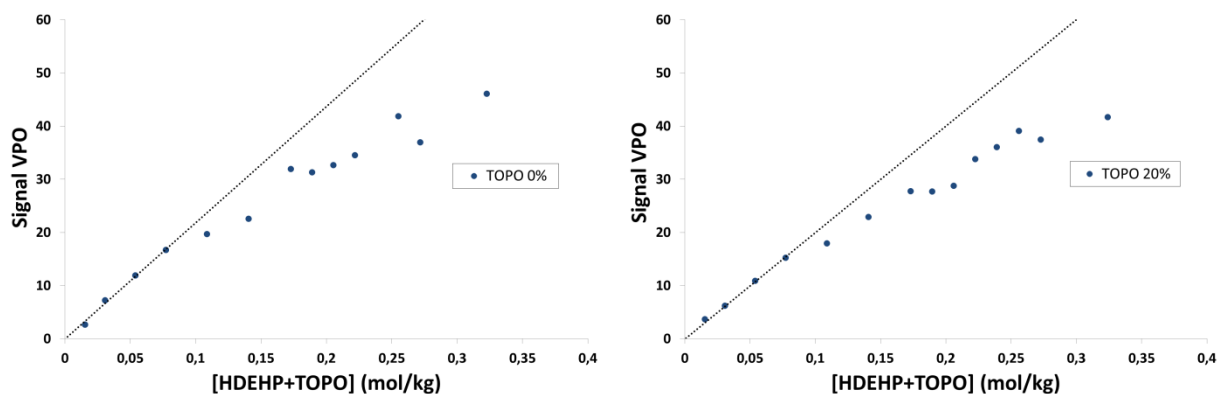


Figure 80 : Détermination de la CAC par mesure du signal VPO en fonction de la concentration totale en molécules extractantes

Dans les deux cas (0 et 20% de TOPO), la CAC se situe entre 0,08 et 0,11 mol/kg soit entre 0,05 et 0,07 mol/L, montrant qu'il n'est pas possible de mettre en évidence une minimisation de CAC au ratio synergique de 20% par VPO. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs obtenues par diffusion de neutrons aux petits angles et présentées dans le paragraphe suivant.

**b. Détermination de la CAC par SANS**

La mesure des CAC a également été effectuée par diffusion de neutrons aux petits angles. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons HDEHP/TOPO/dodécane deutéré, contactés à une phase aqueuse contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique. La composition des phases organiques et aqueuse avant extraction liquide-liquide est détaillée dans le Tableau 54 et le Tableau 55.

Tableau 54 : Composition des phases organiques avant extraction liquide-liquide étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles

[HDEHP+TOPO] <sub>tot</sub> (mol/L)	0,001	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,175	0,25	
TOPO 0%	[HDEHP] (mol/L)	0,001	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,175	0,25
	[TOPO] (mol/L)	-	-	-	-	-	-	-	-
TOPO 20%	[HDEHP] (mol/L)	0,0008	0,020	0,04	0,060	0,08	0,100	0,140	0,20
	[TOPO] (mol/L)	0,0002	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,035	0,05
TOPO 50%	[HDEHP] (mol/L)	0,0005	0,0125	0,025	0,0375	0,05	0,0625	0,0875	0,125
	[TOPO] (mol/L)	0,0005	0,0125	0,025	0,0375	0,05	0,0625	0,0875	0,125

Tableau 55 : Composition de la phase aqueuse avant extraction liquide-liquide

[U]	$1,05 \cdot 10^{-3}$ mol/L
[Fe]	$4,50 \cdot 10^{-2}$ mol/L
[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	5 mol/L

A partir des signaux obtenus, l'intensité diffusée aux petits angles a été tracée en fonction de la composition de l'échantillon. Ce tracé a été effectué pour les trois séries d'échantillon sur la Figure 81.

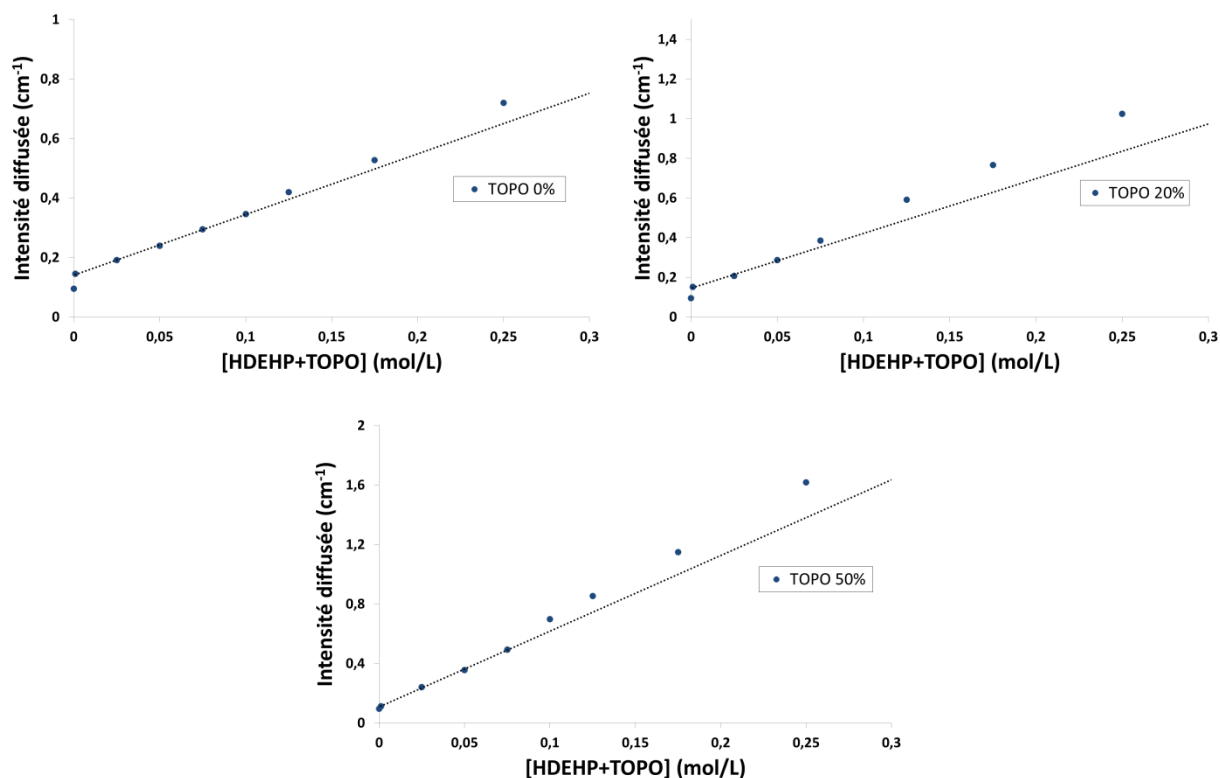


Figure 81 : Détermination de la CAC par mesure de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction de la concentration totale en molécules extractantes

Pour les faibles concentrations en extractants, les points sont alignés. Au-delà d'une certaine concentration, les points s'écartent de cette droite car la présence d'agrégats augmente la diffusion et par conséquent l'intensité du signal. La CAC peut donc se définir comme l'abscisse du premier point s'écartant de la droite. Les valeurs obtenues sont rapportées dans le Tableau 56. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par VPO (voir paragraphe précédent) ainsi qu'à celle obtenues par tensiométrie et diffusion de rayons X aux petits angles dans l'article de Dourdain et al. [88].

Tableau 56 : Comparaison des CAC obtenues par différentes techniques pour le système HDEHP/TOPO contacté à une phase aqueuse  $[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$  ;  $[U] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[Fe] = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 30%	TOPO 50%
SANS	0,11 M	0,05 M	-	0,08 M
VPO	0,05 M – 0,07 M	0,05 M – 0,07 M	-	-
Tensiométrie	0,12 M	0,08 M	0,06 M	0,11 M
SAXS	0,06 M	-	0,05 M	0,07 M

Les CAC obtenues dans le cas du système contacté sont globalement plus faibles que celles obtenues dans le cas du système non contacté (voir chapitre 3), indiquant que la présence de cations favorise l'agrégation des espèces. Les CAC estimées au ratio synergique de 20% sont du même ordre de grandeur pour toutes les techniques et sont comprises entre 0,05 et 0,08 mol/L. Les valeurs de CAC mesurées aux ratios 0 et 50% sont légèrement plus élevées. L'agrégation est donc favorisée pour un ratio de TOPO de 20%.

## 2. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO et dynamique moléculaire

Les nombres d'agrégation moyens ont été déterminés par deux techniques, la VPO et la dynamique moléculaire, afin de donner une indication sur la taille des agrégats. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour ajuster les données de diffusion de rayonnement aux petits angles.

### a. Détermination des nombres d'agrégation moyens par VPO

A partir des données VPO présentées au paragraphe 1.a, les nombres d'agrégation moyens ont été calculés pour chaque concentration de ligands (voir Chapitre 2). Les nombres d'agrégation moyens pour les ratios de TOPO de 0 et 20% sont présentés sur la Figure 82.

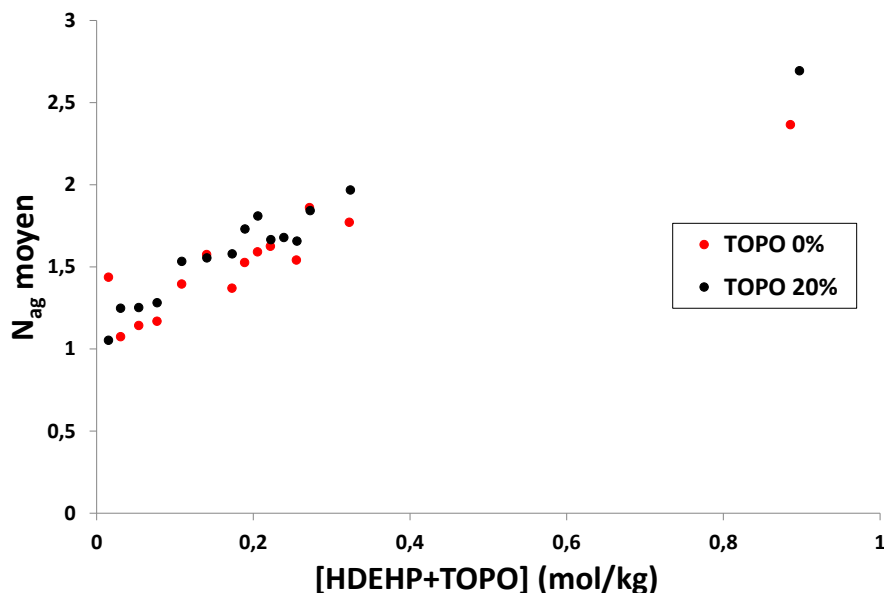


Figure 82 : Nombres d'agrégation moyens en fonction de la concentration totale en ligands

Dans les deux cas, le nombre d'agrégation moyen augmente avec la concentration de ligands, ce qui est cohérent avec une formation progressive d'agrégats en solution. Le nombre d'agrégation moyen pour la série d'échantillons contenant 0% de TOPO est en moyenne légèrement plus faible que ceux obtenus pour la série TOPO 20%. Dans les gammes de concentration choisies, les nombres d'agrégation moyens sont compris entre 1 et 3. Ces valeurs sont plus faibles que les nombres de coordination (4 à 5) trouvés pour les différents complexes d'uranyle dans la première partie de ce chapitre. Ceci n'est a priori pas incompatible si on considère la concentration d'uranium extraite en phase aqueuse. Par exemple, dans le cas où la phase organique contient 20% de TOPO avec une concentration totale de ligands de 0,20 mol/L, l'uranium est quasiment extrait en totalité en phase organique (soit  $[U_{org}] = 1,05 \cdot 10^{-3}$  mol/L), conduisant à un rapport ligand/métal de 190. Les agrégats contenant de l'uranium restent donc très largement minoritaires (environ 37 agrégats sans uranyle pour un agrégat avec uranyle).

La série d'échantillons contenant 20% de TOPO présente globalement des nombres d'agrégation moyens plus élevés que pour la série TOPO 0% (cf. Annexe A). Cette différence peut être reliée à la diminution de la CAC au ratio de 20%. L'agrégation du système mixte HDEHP/TOPO est facilitée pour le ratio 20%, ce qui entraîne une plus grande extraction d'uranyle et donc une augmentation du nombre d'agrégation moyen.

### b. Détermination des nombres d'agrégation moyens par dynamique moléculaire

Dans la partie 1 de ce chapitre, la dynamique moléculaire a permis de connaître la répartition des complexes ainsi que le rôle du TOPO dans la formation des complexes mixtes. L'objectif de ce paragraphe est de calculer, à partir des mêmes données, les nombres d'agrégation moyens ainsi que de déterminer la répartition des agrégats dans les boîtes. Ces informations sont obtenues par l'analyse statistique des trajectoires de dynamique moléculaire. Les résultats présentés dans ce paragraphe font référence aux mêmes échantillons

que ceux présentés dans la partie 1 de ce chapitre : les simulations ont été faites dans l'heptane avec une concentration d'uranium en phase organique de  $4,7 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

Le Tableau 57 recense le nombre de ligands impliqués dans les agrégats et les monomères (en rapportant le nombre de ligands à 100).

Tableau 57 : Nombre de ligands impliqués dans les agrégats (pour 100 ligands)

% TOPO	0%	20%	50%
Monomères	16	14	14
Dimères	17	15	21
Trimères	17	18	21
Tétramères	19	23	20
Pentamères	22	18	17
Hexamères	10	12	7

Ce tableau montre que les ligands se répartissent de façon assez uniforme dans tous les agrégats. Cependant, lorsque le ratio molaire de TOPO augmente, la proportion de ligands dans les dimères, trimères et tétramères augmente. 84 à 86% des ligands sont impliqués dans des agrégats, montrant que le système est assez fortement agrégé. Ces données permettent de calculer le nombre d'agrégation moyen pour chaque ratio de TOPO. La même opération a été effectuée uniquement sur les agrégats contenant de l'uranium. Ces données sont regroupées dans le Tableau 58 et sont comparées aux nombres d'agrégation obtenus par VPO (pour la même concentration totale de ligands de 0,5 mol/L) ainsi qu'aux nombres d'agrégation obtenus par dynamique moléculaire pour les agrégats contenant de l'uranium et pour les échantillons contactés à l'eau (voir chapitre 3).

Tableau 58 : Nombres d'agrégation moyens déterminés par dynamique moléculaire (DM) et VPO

% TOPO	0%	20%	50%
$N_{ag}$ (DM) – contact U	2,5	2,6	2,4
$N_{ag}$ (VPO) – contact U	2,4	2,7	-
$N_{ag}$ (DM) – agrégats avec U	5,3	5,2	4,6
$N_{ag}$ (DM) – contact eau (chap. 3)	2,1	2,1	2,0

Les nombres d'agrégation moyens calculés par la dynamique moléculaire sont en bon accord avec ceux estimés par VPO bien que les conditions expérimentales soient différentes : les phases organiques étudiées par dynamique moléculaire sont plus riches en uranium.

Les nombres d'agrégation moyens calculés par dynamique moléculaire des phases organiques contactées à l'uranium sont plus élevés que pour les phases organiques contactées à l'eau pure. De plus, les nombres d'agrégation des agrégats contenant de l'uranium sont significativement plus élevés que les nombres d'agrégation moyens en phase organique. Les agrégats peuvent donc être nucléés par la présence d'acide phosphorique ou d'uranium en phase organique.

### 3. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles

#### a. Traitement qualitatif des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles

Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées sur trois séries d'échantillons de phases organiques, préalablement contactées à des phases aqueuses. Pour chacune des phases organiques, la concentration totale en ligands est maintenue constante à 0,25 mol/L et seul le ratio molaire de TOPO varie de 0, 20 et 50%. Les phases organiques ont été préparées en solvant dodécane deutéré afin d'obtenir un contraste avec les ligands hydrogénés. Trois phases aqueuses différentes ont été contactées aux phases organiques afin d'évaluer l'effet des solutés sur le signal obtenu :

- Série 1, phase aqueuse :  $[H_3PO_4] = 5$  M
- Série 2, phase aqueuse :  $[U] = 1,05 \cdot 10^{-3}$  M ;  $[Fe] = 4,5 \cdot 10^{-2}$  M ;  $[H_3PO_4] = 5$  M

- Série 3, phase aqueuse :  $[U] = 5,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;  $[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$

Après extraction liquide-liquide, il est nécessaire de bien caractériser les phases organiques. Le Tableau 59, le Tableau 60 et le Tableau 61 résument la composition de chaque échantillon de phase organique après l'étape d'extraction. La fraction volumique d'objets diffusants, appelée  $\Phi_{\text{objets}}$ , à savoir la part de volume occupé par toutes les espèces chimiques autres que le solvant, a été calculée et est rapportée dans ces tableaux.

Tableau 59 : Série 1, composition des phases organiques après contact à une phase aqueuse  $[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$

%TOPO	[HDEHP]	[TOPO]	$[U]_{\text{org}}^*$	$[Fe]_{\text{org}}^*$	$[H_2O]_{\text{org}}^{**}$	$[H_3PO_4]_{\text{org}}^{**}$	$\Phi_{\text{objets}}$	$\Phi_{(H+T)}$	$[H+T]/[U]_{\text{org}}$
0	0,25 M	-	-	-	$1,88 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	0	8,39 %	8,35 %	-
20	0,20 M	0,05 M	-	-	$5,58 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2,65 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	9,13 %	8,88 %	-
50	0,125 M	0,125 M	-	-	$9,63 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$8,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	10,35 %	9,67 %	-

\* Dosage effectué par ICP-AES

\*\* Dosage effectué par RMN

Tableau 60 : Série 2, composition des phases organiques après contact à une phase aqueuse  $[UO_2(NO_3)_2] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[FePO_4] = 4,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[H_3PO_4] = 5 \text{ M}$

%TOPO	[HDEHP]	[TOPO]	$[U]_{\text{org}}^*$	$[Fe]_{\text{org}}^*$	$[H_2O]_{\text{org}}^{**}$	$[H_3PO_4]_{\text{org}}^{**}$	$\Phi_{\text{objets}}$	$\Phi_{(H+T)}$	$[H+T]/[U]_{\text{org}}$
0	0,25 M	-	$1,68 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	0	8,39 %	8,35 %	$\approx 1500$
20	0,20 M	0,05 M	$8,76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$3,85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	9,12 %	8,88 %	$\approx 300$
50	0,125 M	0,125 M	$6,01 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$4,38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$2,81 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$8,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	10,20 %	9,67 %	$\approx 400$

Tableau 61 : Série 3, composition des phases organiques après contact à une phase aqueuse  $[U] = 5,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  ;  $[H_3PO_4] = 5 \text{ mol/L}$

%TOPO	[HDEHP]	[TOPO]	$[U]_{\text{org}}^*$	$[Fe]_{\text{org}}^*$	$[H_2O]_{\text{org}}^{**}$	$[H_3PO_4]_{\text{org}}^{**}$	$\Phi_{\text{objets}}$	$\Phi_{(H+T)}$	$[H+T]/[U]_{\text{org}}$
0	0,25 M	-	$8,38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	-	$1,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	0	8,50 %	8,35 %	$\approx 30$
20	0,20 M	0,05 M	$4,36 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	-	$1,58 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	9,65 %	8,88 %	$\approx 6$
50	0,125 M	0,125 M	$2,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	-	$3,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$7,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	10,56 %	9,67 %	$\approx 8$

Pour les deux phases aqueuses contenant des sels d'uranyle et de fer, on retrouve la synergie d'extraction dès qu'une partie de l'HDEHP est substituée par du TOPO avec une efficacité optimale pour 20% de TOPO. Dans tous les cas, parallèlement à l'augmentation de la concentration de sel extrait, l'extraction d'eau et d'acide phosphorique est favorisée par l'augmentation de la fraction molaire de TOPO. On observe également une compétition dans l'extraction d'eau, d'acide phosphorique et de sel d'uranyle.

Enfin, lorsque la phase aqueuse initiale contient  $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  de sel d'uranyle, le rapport molaire entre les extractants et l'uranyle extrait en phase organique est de l'ordre de 300 au ratio synergique, il sera donc difficile de mesurer l'influence du sel extrait sur les propriétés d'agrégation. Dans ces proportions, peu d'agrégats contiennent de l'uranyle. En revanche, dans le cas de la série 3, ce rapport molaire est de 6 au ratio synergique. C'est donc cette série qui sera privilégiée pour quantifier l'influence de l'extraction de sel métallique sur les propriétés d'auto-organisation des ligands. Sur la base de ces observations, des analyses de diffusion de neutrons aux petits angles ont été effectuées au laboratoire Léon Brillouin sur les phases organiques à l'équilibre dont les compositions sont données dans le Tableau 59, le Tableau 60 et le Tableau 61.

Les spectres de diffusion de neutrons non soustraits du bruit de fond sont représentés sur la Figure 83. Ils ont été classés afin de pouvoir étudier l'effet du ratio de TOPO et de la concentration d'uranium.

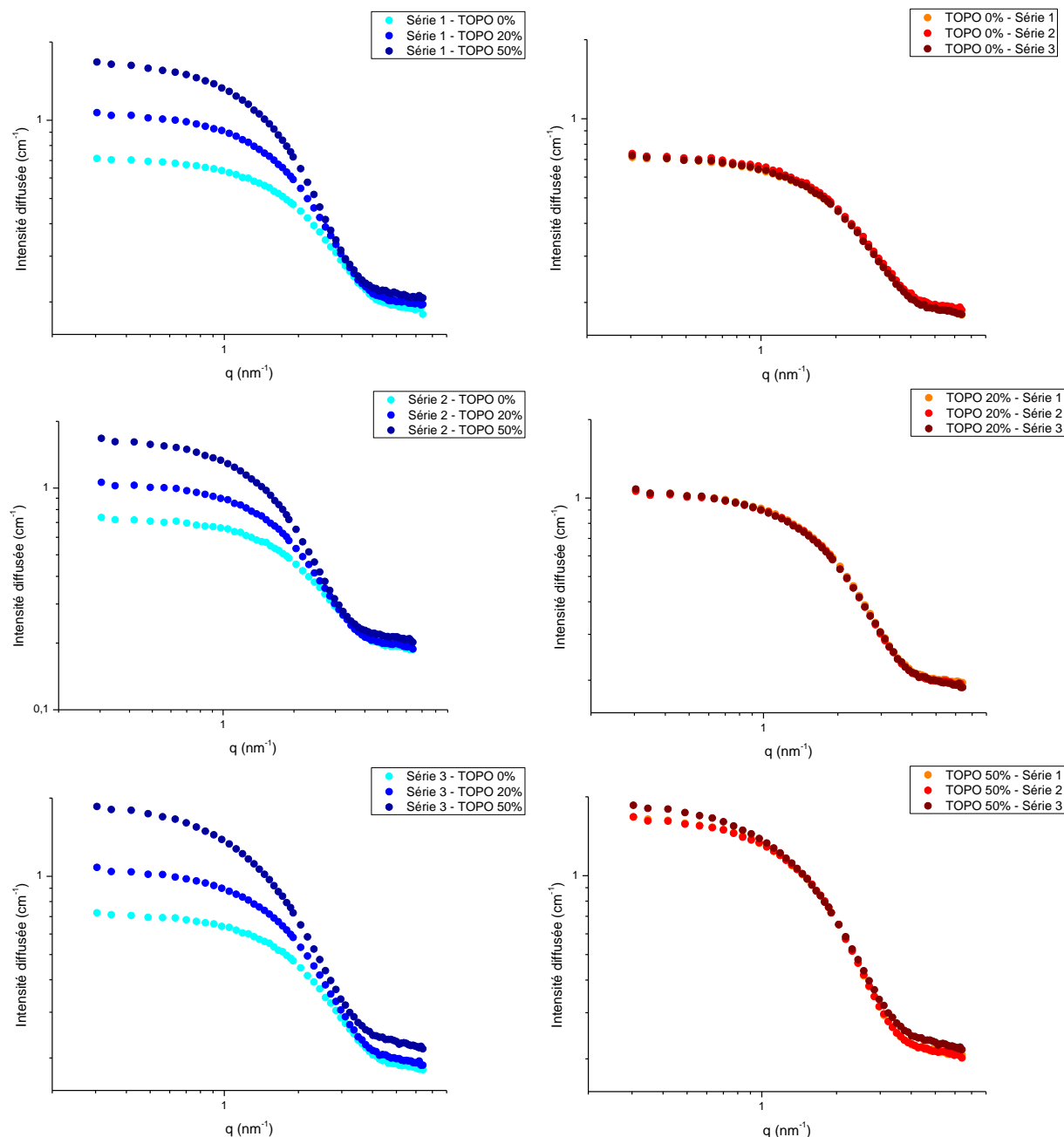


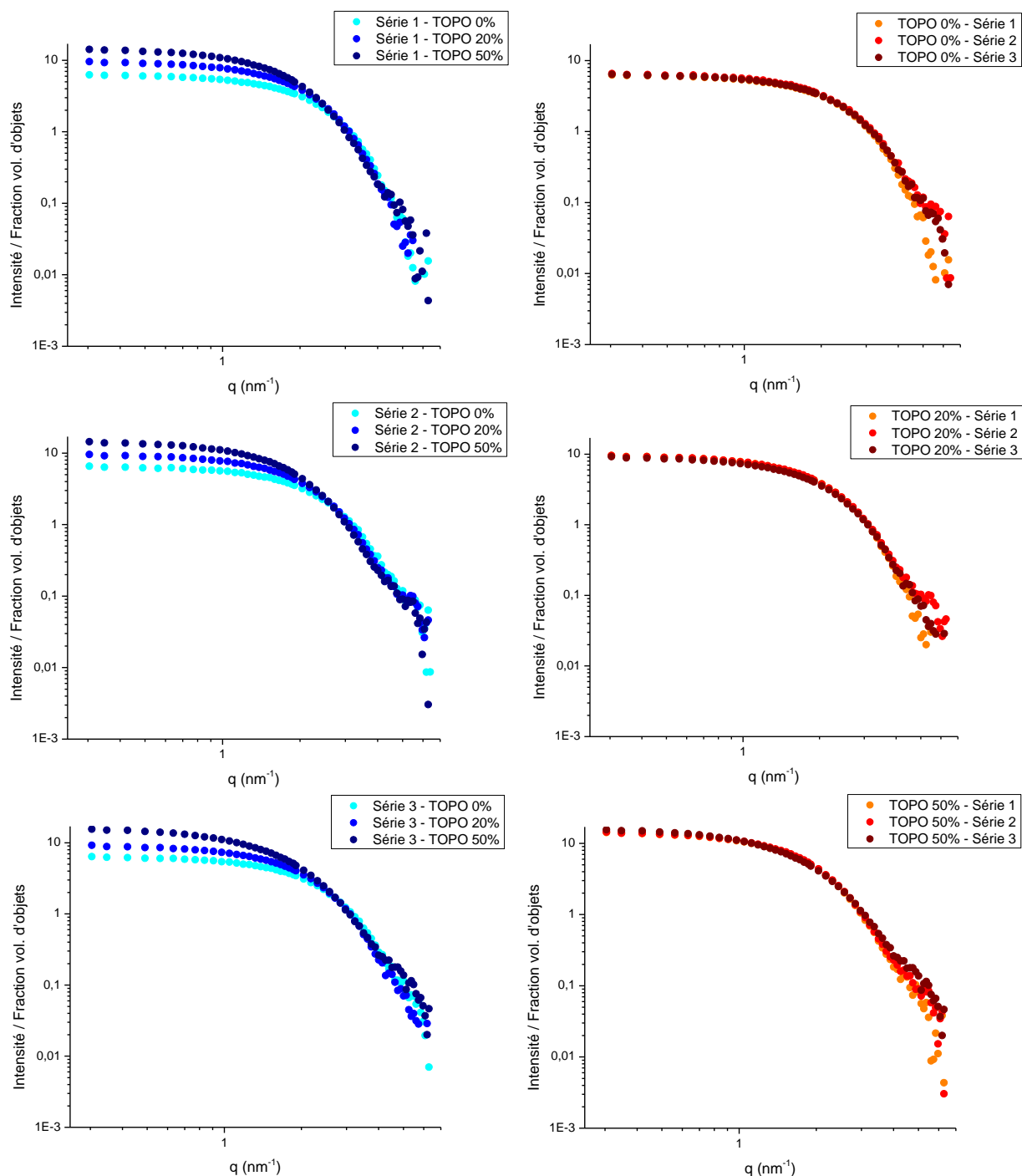
Figure 83 : Effet du ratio de TOPO et de la concentration d'uranium en phase aqueuse sur l'intensité obtenue par mesure de diffusion de neutrons aux petits angles des phases organiques équilibrées HDEHP/TOPO/dodécane deutéré

Les graphes de gauche permettent d'étudier l'effet du ratio molaire de TOPO pour une concentration d'uranium donnée. La proportion de TOPO a un effet important sur l'intensité des spectres : l'intensité initiale augmente lorsque le ratio de TOPO augmente, et ce quelle que soit la composition de la phase aqueuse. L'augmentation de la taille des agrégats est à l'origine de l'augmentation d'intensité initiale. A partir de cette observation, deux hypothèses peuvent être formulées sur le rôle du TOPO :

- Le TOPO participe à l'agrégation et fait augmenter la taille des agrégats
- Le TOPO entraîne de l'eau et de l'acide phosphorique en phase organique, ce qui a pour effet de faire gonfler la taille du cœur polaire des agrégats et donc d'augmenter la taille globale de l'agrégat

Aux grands angles, les spectres mettent également en évidence une légère augmentation de l'intensité du signal lorsque le ratio de TOPO augmente. Ceci peut être dû à l'augmentation d'eau et d'acide, espèces chimiques non deutérées, qui font augmenter la contribution du signal incohérent au signal total. Les graphes de droite permettent d'étudier l'effet de la concentration d'uranium pour une concentration de TOPO donnée. Les spectres se superposent, et ce quel que soit le ratio de TOPO, montrant que la concentration d'uranium extrait n'a pas d'influence sur la taille des agrégats. Une légère différence est observée pour le cas 50% de la série 3, dans le cas où une plus grande quantité d'uranium est extraite. Cette observation pourrait s'expliquer par une plus grande extraction d'acide et d'eau mais le Tableau 61 ne confirme pas cette hypothèse. Cette différence peut résulter d'une erreur expérimentale ou d'un problème de calibration des données, elle n'est donc pas prise en compte dans le reste du raisonnement.

Afin d'étudier la contribution des agrégats et de leurs interactions à l'intensité diffusée, les intensités divisées par la fraction volumique totale d'objets diffusants sont représentées sur la Figure 84. Cette fraction volumique représente la fraction volumique occupée par les espèces chimiques autres que le solvant.



**Figure 84 :** Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles corrigés par soustraction du bruit de fond et division par la fraction volumique d'objets diffusants et du contraste de diffusion pour une concentration totale de ligands de 0,25 mol/L

De même que pour la figure précédente, les spectres de gauche de gauche permettent d'étudier l'effet du ratio molaire de TOPO. On observe une légère augmentation du signal pour 20% et 50% de TOPO. Ceci est en accord avec une plus grande extraction d'eau et d'acide quand la fraction de TOPO augmente.

Les graphes de droite permettent de la même façon d'étudier l'effet de la concentration d'uranium dans la phase organique. Dans ce cas, tous les spectres se superposent exactement pour un ratio de TOPO donné, ce qui signifie que la concentration d'uranium n'influence pas la forme globale des agrégats, y compris pour des rapports molaires ligands/uranium voisins de 6.



Les fractions volumiques des composés polaires ne représentent qu'environ 1% du volume total des composés hydrogénés, il n'est donc pas surprenant de ne pas observer de différence sur les spectres SANS avec l'augmentation de la quantité d'uranyle extrait. La diffusion de rayons X aux petits angles étant plus sensible à la composition du cœur polaire des agrégats (là où se trouvent les composés polaires extraits), cette technique a été utilisée sur les mêmes phases organiques pour essayer de suivre plus précisément les modifications du cœur des agrégats. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

### **b. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayons X aux petits angles**

Les échantillons mesurés par diffusion de neutrons aux petits angles ont également été mesurés par diffusion de rayons X sur le banc de diffusion X de l'ICSM. La Figure 85 présente les spectres obtenus pour l'ensemble des échantillons.

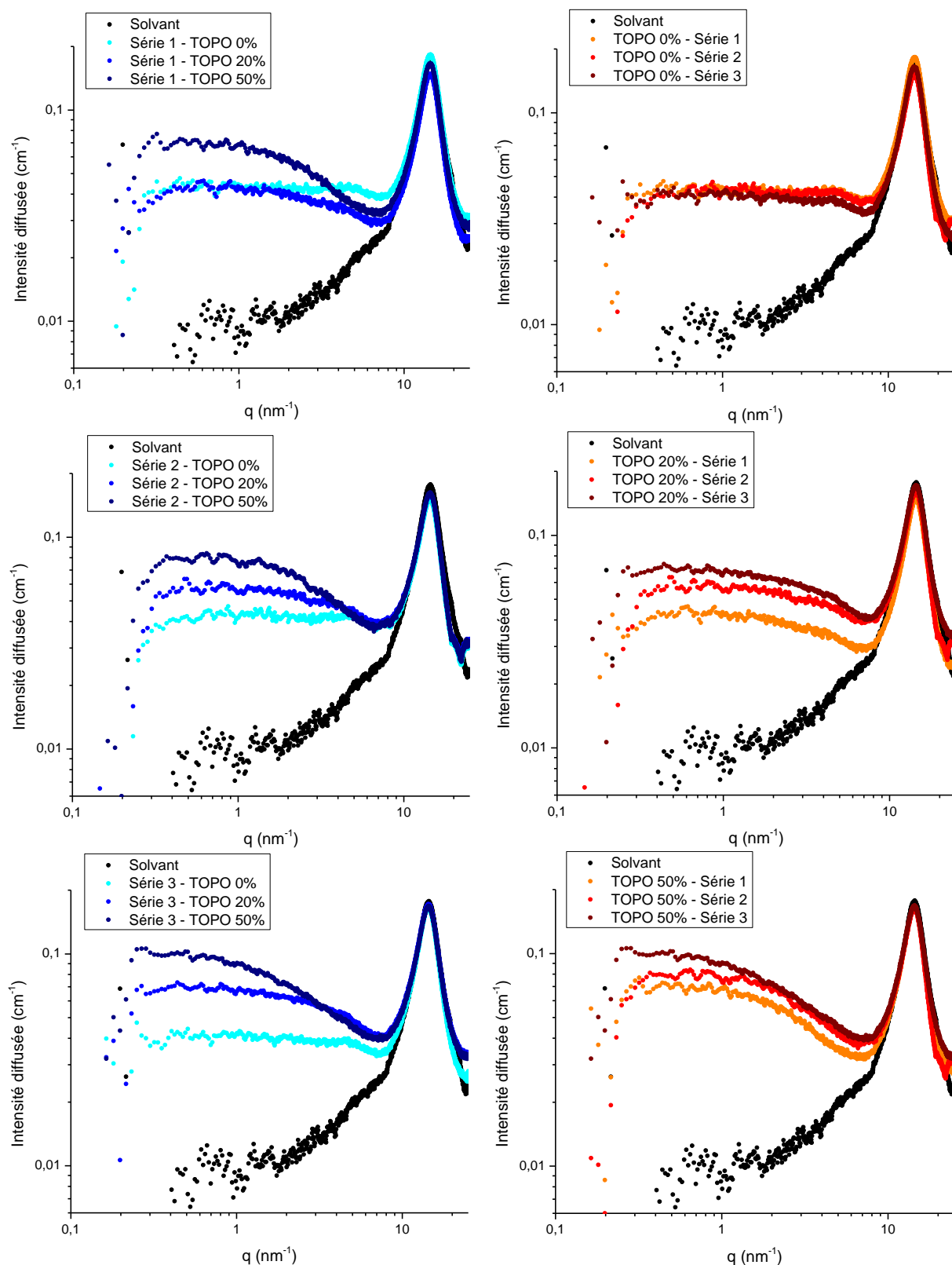


Figure 85 : Effet du ratio de TOPO et de la concentration d'uranium en phase aqueuse sur l'intensité obtenue par mesure de diffusion de rayons X aux petits angles de phases organiques HDEHP/TOPO/dodécane deutéré

Les spectres de gauche permettent d'étudier l'effet du ratio molaire de TOPO. Comme dans le cas de la diffusion de neutrons, l'augmentation du ratio de TOPO a pour effet de faire augmenter l'intensité du signal aux petits angles. Cette augmentation d'intensité signifie que la taille du cœur polaire augmente avec la proportion de TOPO, ce qui est compatible avec une extraction d'eau et d'acide phosphorique. Une anomalie

apparaît sur les spectres dans le cas de la série 1 : le spectre correspondant à un ratio de TOPO de 0% passe au-dessus de celui à 20%. Cette anomalie correspond certainement à un problème expérimental.

Les spectres de droite permettent d'étudier l'effet de la concentration d'uranium en phase organique pour un ratio de TOPO donné. Les spectres observés présentent des différences avec ceux obtenus dans le cadre de la diffusion de neutrons : pour un ratio molaire de 0%, il n'existe pas de différence entre les spectres qui se superposent. Ceci est compatible avec le fait qu'à 0% de TOPO, peu d'uranium est extrait en phase organique, la taille du cœur polaire reste donc pratiquement inchangée quelle que soit la concentration d'uranium de la phase aqueuse. Pour les ratios 20 et 50%, le comportement est différent : l'intensité augmente pour les phases organiques contactées à une phase aqueuse contenant du sel d'uranyle (et du sel de fer pour la série 2). Cette augmentation est corrélée à une augmentation de la concentration en uranyle extrait, on peut donc supposer une augmentation de la taille des cœurs polaires avec l'extraction d'uranyle. Une conclusion définitive est cependant difficile à ce stade, l'extraction d'uranyle étant associée à des variations des quantités d'eau et d'acide co-extraits.

Cette analyse qualitative des données de diffusion de rayonnement aux petits angles ne met pas en évidence de comportement particulier au ratio synergique de 20% : il n'y a pas de rupture de continuité dans les propriétés d'agrégation des extractants.

### 4. Ajustement des données de diffusion de neutrons aux petits angles

A partir des données supramoléculaires connues sur les agrégats (CAC et nombres d'agrégation moyens), il est maintenant intéressant d'ajuster simultanément les données de diffusion de rayonnement aux petits angles afin de décrire les agrégats de façon plus fine en limitant le nombre de paramètres d'ajustement. Le traitement de ces données permettra également de déterminer si les agrégats présentent une organisation particulière au ratio synergique.

#### a. Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS

La Figure 86 présente un exemple d'ajustement simultané des données SANS et SAXS obtenu avec les répartitions de nombres d'agrégation présentés à la Figure 87. La méthodologie présentée au chapitre 3 a également été utilisée dans le cas des échantillons contactés. Pour ces ajustements, une largeur de polydispersité similaire à celle obtenue en dynamique moléculaire (Figure 87) a été imposée, conduisant à des nombres d'agrégation moyens légèrement supérieurs à ceux obtenus en dynamique moléculaire. La comparaison des dispersions de nombres d'agrégation moyens obtenues par ces deux méthodes est présentée à la Figure 87. L'ajustement a été conduit en visant un jeu de nombre d'agrégation commun aux mesures neutrons et rayons X, permettant d'ajuster la hauteur du plateau d'intensité aux petits angles, et une hauteur de bruit de fond permettant d'ajuster au mieux les grands angles. La forme des courbes dans les gammes d'angles intermédiaire n'est pas parfaite mais a été jugée satisfaisante compte tenu des contraintes fortes portant sur les ajustements avec seulement deux paramètres ajustables et une hypothèse forte sur la forme des agrégats.

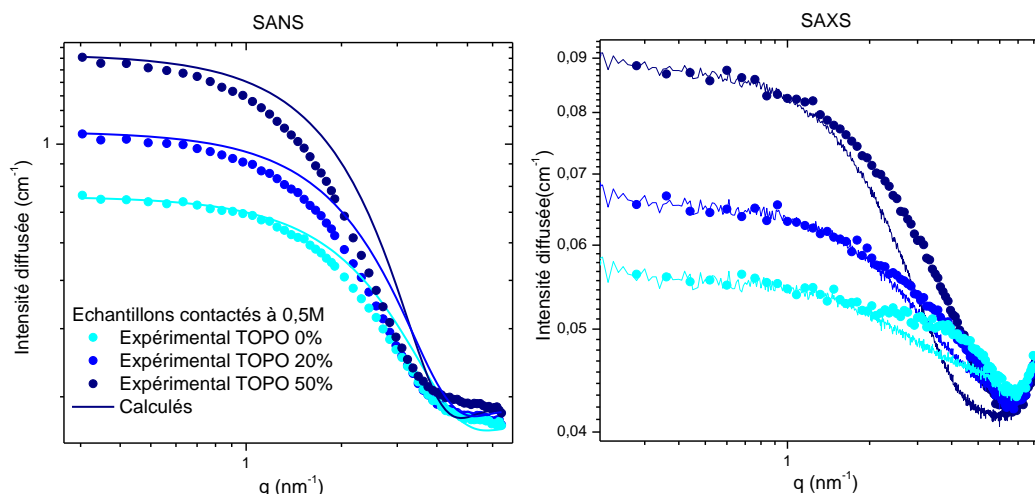


Figure 86 : Ajustement simultané des données de diffusion de neutrons et de rayons X de phases organiques contactées à l'uranium, au fer et à l'acide phosphorique à 0, 20 et 50% de TOPO

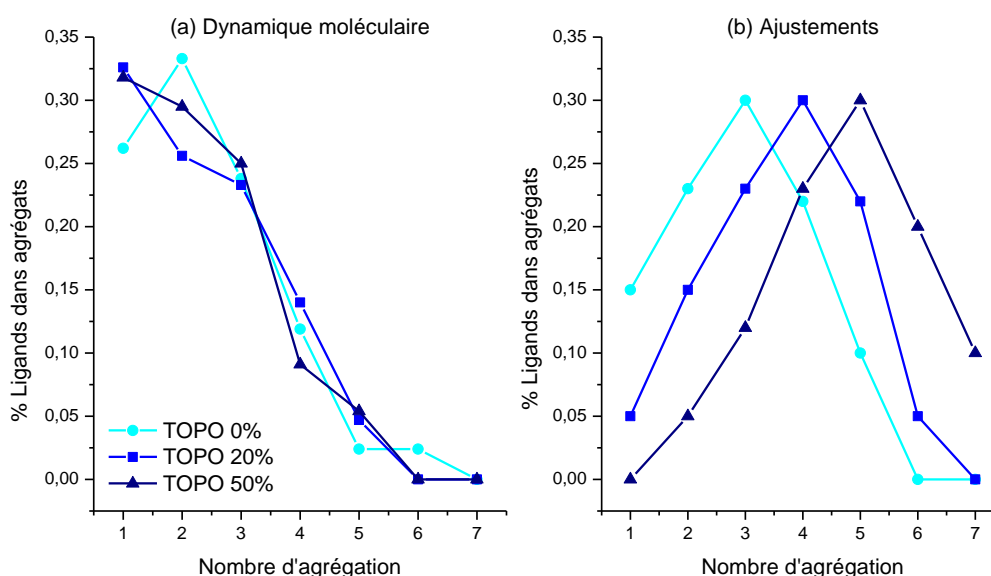


Figure 87 : Répartitions des nombres d'agrégations moyens utilisés pour ajuster les données de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles

Le Tableau 62 présente les nombres d'agrégation moyens, la taille des rayons de cœur et d'agrégats obtenus pour les ratios 0, 20 et 50 % de TOPO par ajustements des données SAXS et SANS. Les nombres d'agrégation moyens sont comparés avec ceux obtenus par VPO et dynamique moléculaire.

Tableau 62 : Nombres d'agrégation et rayons obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles

%TOPO	0%	20%	50%
$N_{ag}$ moyen- ajustements	2,86	3,64	4,78
$N_{ag}$ (DM) – contact U	2,5	2,6	2,4
$N_{ag}$ (VPO) – contact U	2,4	2,7	-
$R_{cœur}$ moyen (nm)	0,358	0,421	0,433
$R_{agrégat}$ moyen (nm)	0,710	0,795	0,910

Un nombre d'agrégation moyen de l'ordre de 3 à 5 est obtenu par l'ajustement des données SAXS et SANS. Ces valeurs sont significativement supérieures à celles obtenues par VPO et dynamique moléculaire. Comme pour la VPO, les ajustements montrent une augmentation du nombre d'agrégation moyen avec l'augmentation du ratio de TOPO. Les rayons moyens de cœur et d'agrégats obtenus sont respectivement d'environ 4 et 8 Å, sans

inflexion significative au ratio synergique. La taille d'agrégats obtenue dans ce cas est supérieure au cas non contacté, confirmant que l'extraction des solutés fait augmenter la taille des agrégats.

Comme au chapitre précédent, l'influence de plusieurs polydispersités et de l'introduction d'une CAC cohérente avec les mesures expérimentales a été testée. Ces paramètres n'ont pas d'effet sur la qualité des ajustements obtenus. Il ressort cependant que le nombre d'agrégation moyen et les rayons de cœur et d'agrégat moyens peuvent être déterminés de façon univoque.

**b. Bilan des ajustements et comparaison système contacté/système non contacté**

Le Tableau 63 et le Tableau 64 permettent de comparer les nombres moyens d'agrégation et les tailles d'agrégats obtenus après ajustements des données SAXS/SANS pour les échantillons contactés et les non contactés.

**Tableau 63 : Nombres d'agrégation moyens, tailles de cœur et d'agrégats obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles**

	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 50%
$N_{ag}$ moyen ajustements	2,9	3,6	4,8
$R_{cœur}$ moyen (Å)	3,6	4,2	4,3
$R_{agrégat}$ moyen (Å)	7,1	8,0	9,1

**Tableau 64 : Nombres d'agrégation moyens, tailles de cœur et d'agrégats obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles pour les phases organiques non contactées**

	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 50%
$N_{ag}$ moyen ajustements	2,4	2,7	2,6
$R_{cœur}$ moyen (Å)	3,3	3,4	3,6
$R_{agrégat}$ moyen (Å)	6,7	7,1	7,2

On remarque d'abord que les ajustements des courbes de diffusion confirment l'augmentation d'intensité diffusée aux petits angles avec le ratio de TOPO. Le calcul confirme que cet effet peut être attribué à l'augmentation du volume moyen des agrégats avec le ratio de TOPO, dû à la fois à des volumes d'eau et d'acide extraits plus grands et à un nombre d'agrégation moyen lui aussi augmenté.

Dans le cas des échantillons contactés, les valeurs plus élevées de nombres d'agrégation moyens obtenues sont en faveur d'une hypothèse de nucléation des agrégats par l'acide phosphorique et non par l'eau ou l'uranyle. En effet, au chapitre précédent, il a été montré que l'eau avait très peu d'influence sur la nucléation des complexes. Par ailleurs, le nombre d'agrégation est maximal à 50% de TOPO, ratio pour lequel la quantité d'acide extrait est maximale tandis que la concentration d'uranium extrait est maximale à 20%.

Ceci est de plus confirmé par les résultats de dynamique moléculaire qui ne prennent pas en compte l'acide extrait et qui présentent des nombres d'agrégation moyens plus faibles que ceux obtenus par diffusion de rayonnement. La différence entre les résultats peut donc s'expliquer par une nucléation des agrégats par l'acide phosphorique extrait en phase organique et qui a tendance à faire augmenter le nombre d'agrégation moyen.

Cet effet de nucléation par l'acide, marqué par un nombre d'agrégation moyen plus élevé ainsi que par des CAC plus faibles pour les phases contactées, s'apparente au phénomène de nucléation des agrégats décrit par Dejugnat et al. sur des phases organiques de DMDOHEMA en présence de plusieurs acides [133].

### Partie 3 : Etude de l'extraction du fer par HDEHP et TOPO

Le fer est une impureté présente en grande quantité dans les jus acides issus des mines de phosphate. Il est co-extrait en quantité non négligeable par le procédé HDEHP/TOPO et la littérature reste cependant assez pauvre pour expliquer les mécanismes d'extraction (cf. Chapitre 1). L'une des questions principales concernant l'extraction du fer par HDEHP/TOPO repose sur son mode d'extraction : le TOPO entre-t-il dans le complexe d'extraction ? Le fer est-il, comme l'uranium, extrait de façon synergique ? Dans le cadre de cette étude, des travaux de stage ont été réalisés par Clarisse Aguillon (stage DRCP/SMCS/LILA 2013, encadrement D.Guillaumont et O.Pecheur) afin dans un premier temps de quantifier le fer extrait par HDEHP/TOPO puis d'explicitier la spéciation du fer en phase organique [AGU13].

#### 1. Quantification de l'extraction du fer par HDEHP et TOPO

De la même façon que pour l'uranium, les expériences avec le fer ont été réalisées après extraction liquide-liquide. Afin de doser précisément le fer et pouvoir en calculer les coefficients de distribution, les phases organiques après extraction liquide-liquide ont été désextraites permettant ainsi de déterminer la concentration en fer de chaque phase par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry).

L'intérêt de la détermination des coefficients de distribution du fer est de savoir si le fer est extrait de façon synergique par HDEHP/TOPO. La littérature ne s'accorde pas sur l'aspect synergique ou antagoniste de l'extraction du fer (cf. Chapitre 1 paragraphe III-3-a).

Différentes conditions expérimentales ont été mises en œuvre pour tracer les diagrammes de Job de l'extraction du fer. Toutes les phases organiques ont été préparées en solvant dodécane.

Tableau 65 : Composition des phases aqueuse et organique pour l'étude de l'extraction du fer

Série	Phase aqueuse avant extraction		Phase organique avant extraction
	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mol/L)	[Fe] (mol/L)	[HDEHP+TOPO] (mol/L)
1	5	0,18	0,5
2	5	0,18	0,3
3	2,5	0,18	0,5
4	1	0,09	0,5

Afin de tracer les diagrammes de Job, pour chaque série, la concentration totale en ligands est fixée mais les proportions entre ligands varient : le ratio de TOPO est progressivement augmenté de 0 à 50%. Le fer est introduit en phase aqueuse sous forme de phosphate de fer FePO<sub>4</sub>. Après extraction liquide-liquide et séparation des phases, les phases organiques sont désextraites par une phase aqueuse contenant de l'acide oxalique puis dosées par ICP-AES.

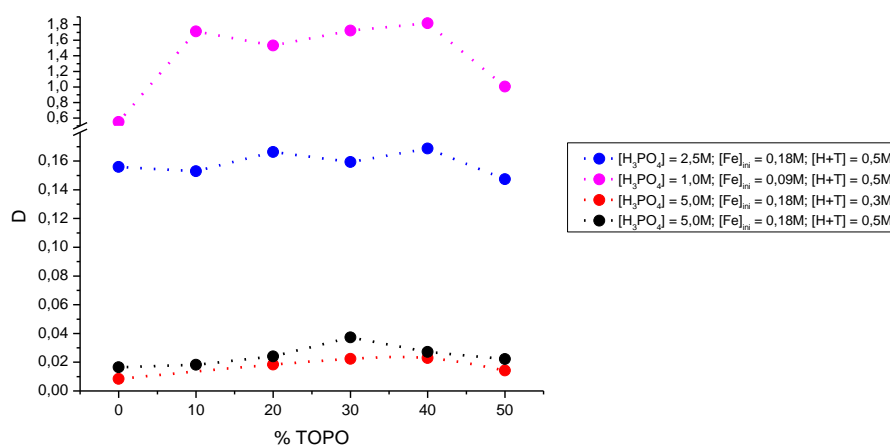


Figure 88 : Diagrammes de Job de l'extraction du fer, coefficients de distribution du fer en fonction de la fraction molaire de TOPO

Les résultats présentés sur le Figure 88 montrent que :

- L'extraction du fer est facilitée lorsque la concentration d'acide phosphorique diminue. En effet, la réaction d'extraction étant basée sur un mécanisme d'échange de protons, l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse est défavorable à l'extraction du fer vers la phase organique.
- A forte acidité, la synergie est difficile à mettre en évidence dans le cas du fer car les coefficients de distribution du fer deviennent très faibles.
- A faible acidité ( $[H_3PO_4] = 1 \text{ mol/L}$ ), la présence de TOPO améliore l'extraction du fer (entre 10 et 40% de TOPO). Cependant cette amélioration est bien moins significative que dans le cas de l'uranium. il n'y a pas de maximum d'extraction à 20% de TOPO mais l'extraction du fer diminue entre 40 et 50%.

## 2. Spéciation du fer en phase organique

Des échantillons de phase organique après extraction du fer seul ont été étudiés par ESI-MS afin d'étudier la stœchiométrie des complexes puis par spectroscopie infrarouge afin de déterminer quelles sont les fonctions chimiques des ligands impliquées dans l'extraction du fer.

### a. Etude par ESI-MS

Les spectres de masse électrospray de trois phases organiques obtenues après extraction liquide-liquide ont été enregistrés pour les échantillons suivants :

- Extraction par le ligand HDEHP seul à 0,5 mol/L
- Extraction par le mélange HDEHP et TOPO ( $[HDEHP+TOPO] = 0,5 \text{ mol/L}$  et  $[HDEHP]/[TOPO] = 4/1$ )

La concentration initiale en phosphate de fer dans la phase aqueuse a été fixée à 0,5 mol/L. Il a été volontairement choisi d'avoir une quantité de fer élevée et de ne pas ajouter d'acide phosphorique dans la phase aqueuse afin de maximiser la quantité de fer extraite en phase organique car ces phases sont ensuite diluées d'un facteur 100 dans le méthanol. Les analyses ESI-MS ont été effectuées en mode positif. Les spectres sont représentés sur la Figure 89.

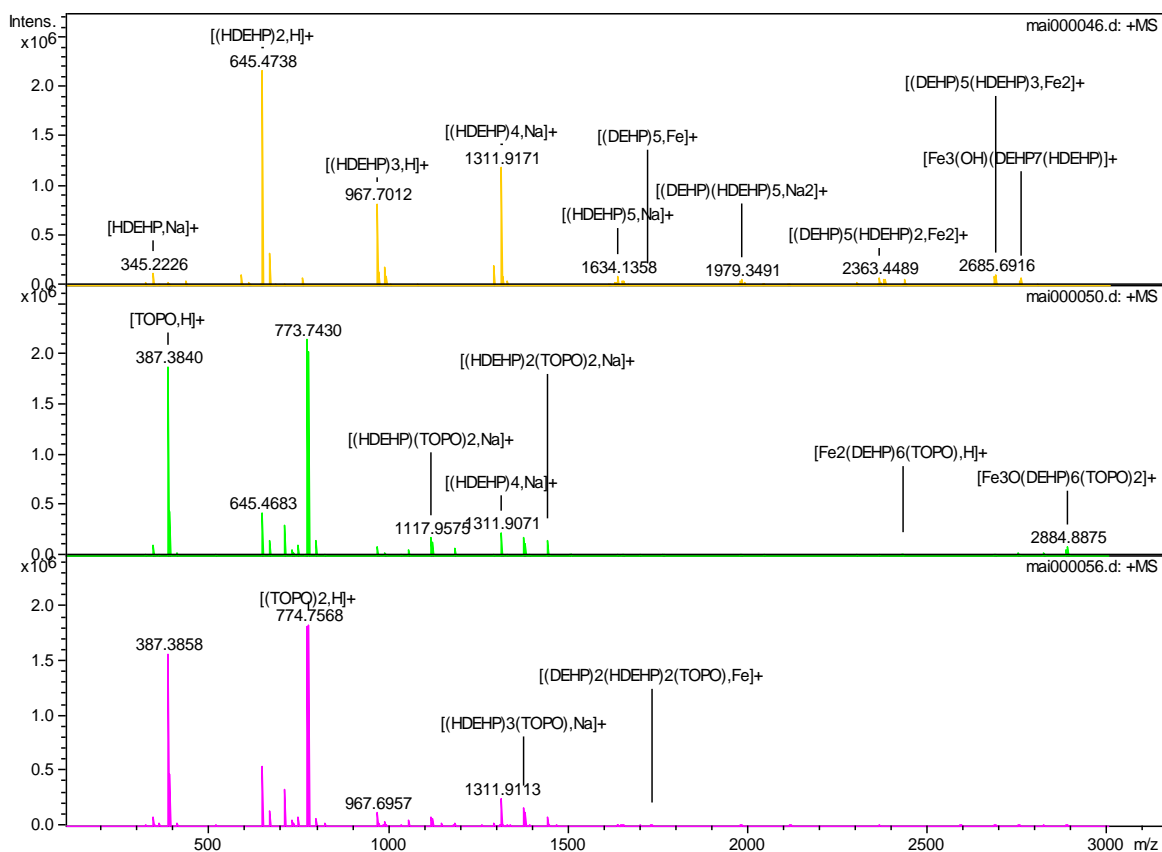


Figure 89 : Spectres de masse électrospray de phases organiques après extraction liquide-liquide

A : extraction par HDEHP seul

B : extraction par HDEHP seul puis ajout de TOPO dans la phase organique après extraction

C : extraction par le mélange [HDEHP] 0,4M/[TOPO] 0,1M

- Extraction par HDEHP seul

Le spectre de masse montre que l'HDEHP existe sous de nombreuses formes agrégées, du monomère au pentamère. Plusieurs stœchiométries différentes sont observées pour les complexes HDEHP/fer, le Tableau 66 résume les espèces stables identifiées contenant du fer (celles observées pour une forte tension de cône, de l'ordre de 100 V).

Tableau 66 : Espèces HDEHP/fer observées par ESI-MS

m/z	Attribution	m/z	Attribution
1342,9	[A <sub>2</sub> (AH) <sub>2</sub> .Fe] <sup>+</sup>	2139,2	[A <sub>5</sub> (AH).H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .Fe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1815,9	[A <sub>5</sub> .H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .Fe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2251,3	[A <sub>5</sub> (AH)(C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P).Fe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1928,1	[A <sub>5</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P).Fe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2363,4	[A <sub>5</sub> (HDEHP) <sub>2</sub> .Fe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
2041,2	[A <sub>5</sub> (AH).Fe <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2433,4	[A <sub>7</sub> .Fe <sub>3</sub> (OH)] <sup>+</sup>
2112,1	[A <sub>6</sub> Fe <sub>3</sub> O] <sup>+</sup>		

Remarque : C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>P correspond à une molécule d'HDEHP qui a perdu une chaîne alkyle.

L'observation d'espèces contenant deux ou trois atomes de fer est probablement due aux conditions expérimentales : le fer est fortement concentré en phase aqueuse, rendant l'association des complexes de fer possible en phase gaz. Seule une espèce avec un atome de fer et quatre ligands est détectée. Il faut noter la présence d'acide phosphorique et l'absence de molécules d'eau dans les espèces détectées. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> peut être de l'acide coextrait ou une molécule d'HDEHP qui a perdu ses deux chaînes alkyles. Seule une espèce avec un groupement hydroxo est détectée.



- Extraction par le mélange HDEHP/TOPO

Le Tableau 67 résume les espèces stables HDEHP/fer et HDEHP/TOPO/fer identifiées par ESI-MS (celles observées pour une forte tension de cône, de l'ordre de 100 V).

Tableau 67 : Espèces HDEHP/fer (colonne de gauche) et HDEHP/TOPO/fer (colonne de droite) identifiées par ESI-MS

m/z	Espèces HDEHP/fer	m/z	Espèces HDEHP/TOPO/fer
1342,8	$[(\text{DEHP})_2(\text{HDEHP})_2.\text{Fe}]^+$	1407,0	$[(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})(\text{TOPO}).\text{Fe}]^+$
1718,0	$[(\text{DEHP})_5.\text{Fe}_2]^+$	2105,3	$[(\text{DEHP})_5(\text{TOPO}).\text{Fe}_2]^+$
2041,2	$[(\text{DEHP})_5(\text{HDEHP}).\text{Fe}_2]^+$	2498,5	$[(\text{DEHP})_6(\text{TOPO})\text{Fe}_3\text{O}]^+$
2139,2	$[(\text{DEHP})_5(\text{HDEHP}).\text{H}_3\text{PO}_4.\text{Fe}_2]^+$	2884,9	$[(\text{DEHP})_6(\text{TOPO})_2\text{Fe}_3\text{O}]^+$

Les résultats mettent en évidence l'existence de complexes mixtes HDEHP/TOPO/fer. Deux espèces avec un atome de fer sont observées, l'une comportent quatre ligands HDEHP et l'autre est une espèce mixte avec quatre ligands HDEHP et un ligand TOPO.

### b. Etude par spectroscopie infrarouge

Des spectres IR des phases organiques présentés Figure 90 ont été enregistrés pour les échantillons suivants :

- Les extractants seuls ou en mélange (non contacté)
- L'HDEHP seul à 0,5 M contacté à une solution aqueuse contenant du fer à 20 g/L et de l'acide phosphorique à 2,5 M
- Le mélange HDEHP/TOPO contacté à une solution aqueuse contenant du fer à 20 g/L et de l'acide phosphorique à 2,5 M

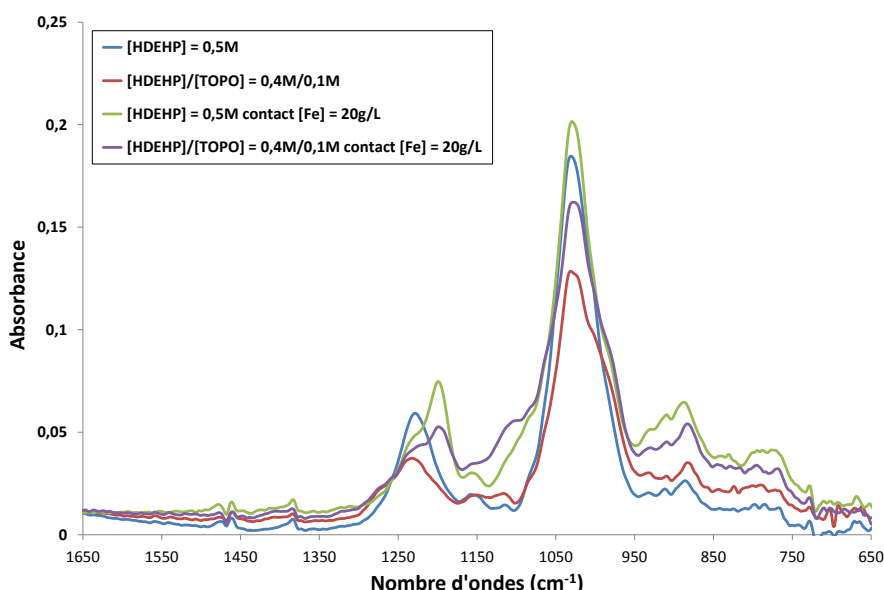


Figure 90 : Spectres IR expérimentaux d'HDEHP 0,5M et de mélange HDEHP/TOPO (0,4M/0,1M) avant et après contact avec une solution aqueuse contenant du fer à 20 g/L dans  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2,5\text{M}$ ,  $[\text{Fe}]_{\text{org}}$  après extraction par HDEHP/TOPO = 0,045M

Afin de faciliter l'interprétation des spectres expérimentaux, différentes espèces présumées ont été construites par DFT et leur spectre IR théorique a été calculé afin de comparer les raies expérimentales et théoriques.

Lorsque les spectres avant et après extraction sont comparés, dans les deux cas (HDEHP seul ou en mélange avec le TOPO), il y a un déplacement de la bande de vibration de la liaison P=O à  $1230\text{ cm}^{-1}$  de l'HDEHP vers les basses fréquences après extraction. D'après les analyses effectuées précédemment (cf. partie 1), ces

déplacements sont bien dus en majorité à l'extraction du fer, et non pas à l'extraction d'eau ou d'acide phosphorique.

Il apparaît une bande vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du mélange HDEHP/TOPO contacté au fer (spectre violet). Ceci pourrait être un indice de l'implication du TOPO dans l'extraction du fer.

A partir des résultats observés en ESI-MS et IR, il est possible de formuler plusieurs hypothèses quant aux complexes formés en phase organique. Plusieurs complexes hypothétiques avec un atome de fer ont donc été construits par DFT et certains d'entre eux sont présentés sur la Figure 91.

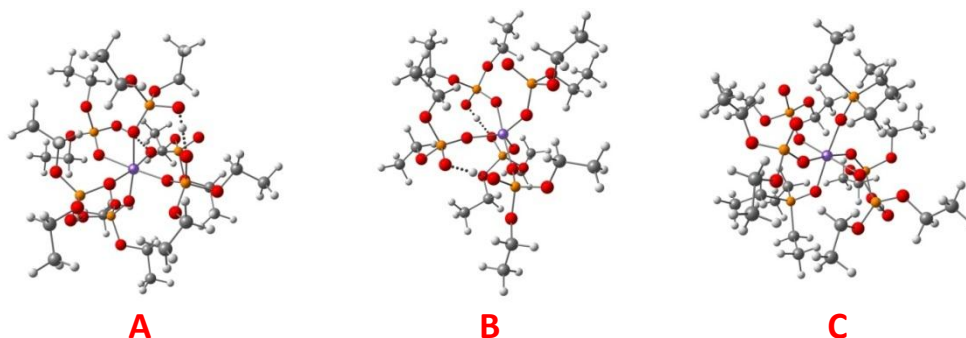


Figure 91 : Structures optimisées par DFT de complexes ligand-fer  
[A] :  $\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_3$  ; [B] :  $\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_2$  ; [C] :  $\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})(\text{TOPO})_2$

Le Tableau 68 présente les fréquences théoriques de la bande d'élongation des P=O liés de l'HDEHP et du TOPO, ainsi que les distances moyennes Fe-O pour chacune des structures envisagées.

Tableau 68 : Fréquences de vibration calculées par DFT des élongations P=O liés de l'HDEHP et du TOPO, nombre de coordination du fer ( $N_C(\text{fer})$ ) et distances moyennes théoriques Fe-O pour chacune des structures envisagées avec l'HDEHP et le TOPO

Structure envisagée	$N_C(\text{fer})$	$\nu_{\text{P=O}} \text{ lié (HDEHP)}$	$\nu_{\text{P=O}} \text{ lié (TOPO)}$	Distance moyenne Fe-O
(HDEHP) <sub>2</sub>	-	1226 $\text{cm}^{-1}$	-	-
TOPO	-	-	1187 $\text{cm}^{-1}$	-
$\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_3$	6	1199 $\text{cm}^{-1}$	-	2,02 Å
$\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_2$	5	1186 $\text{cm}^{-1}$	-	1,94 Å
$\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})(\text{TOPO})$	5	1163 $\text{cm}^{-1}$	1100 $\text{cm}^{-1}$	Fe-O(HDEHP ou DEHP) = 1,96 Å Fe-O(TOPO) = 1,93 Å
$\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})_2(\text{TOPO})$	6	1170 $\text{cm}^{-1}$	1115 $\text{cm}^{-1}$	Fe-O(HDEHP ou DEHP) = 2,02 Å Fe-O(TOPO) = 2,01 Å
$\text{Fe}(\text{DEHP})_3(\text{HDEHP})(\text{TOPO})_2$	6	1149 $\text{cm}^{-1}$	1124 $\text{cm}^{-1}$	Fe-O(HDEHP ou DEHP) = 2,02 Å Fe-O(TOPO) = 1,99 Å

Lorsqu'un atome de fer est introduit dans la structure, les fréquences des P=O liés de l'HDEHP et du TOPO diminuent. Ceci est également observé avec les spectres expérimentaux. Concernant les distances oxygène-fer, elles sont toujours très proches de 2 Å même dans le cas du TOPO

D'après les calculs, la bande mesurée vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à une fonction P=O du ligand TOPO liée au fer, ce qui confirme que du TOPO est lié au fer.

### c. Comparaison extraction du fer/extraction de l'uranium

Après avoir étudié séparément l'extraction de l'uranium et du fer par le système HDEHP/TOPO, il est intéressant de les comparer.

Les modes d'extraction du fer et de l'uranium par les ligands HDEHP et TOPO présentent un certain nombre de similarités :

- Leur extraction est synergique, même si la synergie est bien moindre dans le cas du fer

- La spectrométrie de masse à ionisation électrospray révèle que de nombreuses stœchiométries sont possibles pour les complexes uranium/HDEHP/TOPO ou fer/HDEHP/TOPO et qu'il existe des complexes mixtes pour les deux métaux.
- La spectroscopie infrarouge montre que les groupements concernés par l'extraction des deux cations métalliques sont les mêmes (cf. figure ci-dessous)

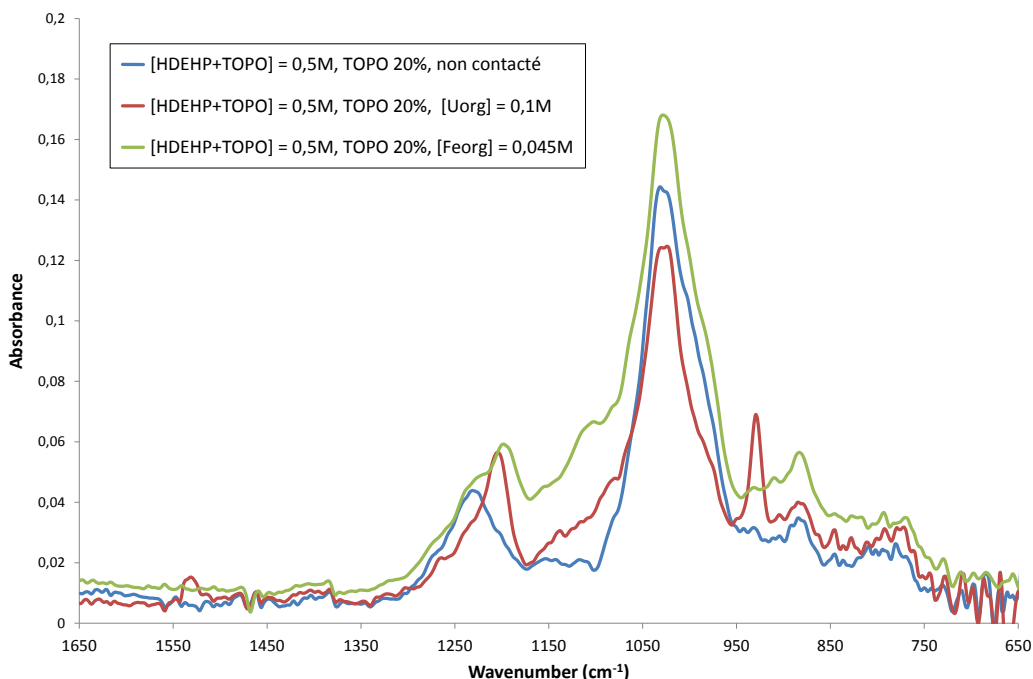


Figure 92 : Spectres IR expérimentaux du mélange HDEHP/TOPO (0,4M/0,1M) avant et après contact avec une solution aqueuse contenant du fer à 20 g/L dans  $[H_3PO_4] = 2,5M$  et une solution aqueuse contenant de l'uranium à 0,43M dans  $[H_3PO_4] = 5M$

Les spectres infrarouge des phases organiques contenant du fer et de l'uranium sont très similaires et indiquent que les ligands HDEHP et TOPO participent conjointement à leur extraction.

Cependant, certaines différences sont à noter :

- Il n'y a pas de maximum d'extraction à 20% de TOPO dans le cas du fer
- En ESI-MS, le nombre d'espèces détectées est bien moindre pour le fer que pour l'uranium. la présence d'acide phosphorique est détectée avec le fer alors que des molécules d'eau sont détectées avec l'uranium. Le nombre de ligands TOPO par uranium est peut-être plus important que pour le fer.

Ces observations soulèvent une question intéressante : pourquoi ces deux métaux sont-ils privilégiés lors du procédé d'extraction par HDEHP/TOPO alors que d'autres métaux présents en abondance, tels que l'aluminium, le zinc, le vanadium et le chrome, ne sont pas extraits ? Cette question est d'autant plus intéressante que les deux cations métalliques se trouvent sous des formes chimiques bien différentes : l'uranium est sous forme d'ion  $U^{VI}$  chargé +II tandis que le fer est chargé +III.

Les études réalisées sur l'uranium et le fer montrent que dans les deux cas, le TOPO vient s'insérer en première sphère de coordination du métal. Il demeure alors une question sur la sélectivité : pourquoi le TOPO améliore-t-il l'extraction de l'uranium et non celle du fer ?

## Conclusion

Dans un premier temps une description précise de l'organisation moléculaire autour de l'uranyle a été obtenue pour le système synergique HDEHP/TOPO. Il a ainsi été montré que le TOPO participe réellement au complexe d'extraction de l'uranium en se liant à l'uranyle en première sphère de coordination et en ayant un effet donneur d'électrons. Cette coordination se traduit par un affaiblissement de la liaison « yle » et une légère diminution de la fréquence de vibration. Ainsi, le TOPO forme bien des complexes mixtes avec l'HDEHP et l'uranyle. Cependant, il n'existe pas de stœchiométrie privilégiée pour les complexes mixtes mais de nombreuses stœchiométries coexistent en solution comme indiqué par l'étude de spectrométrie de masse et la dynamique moléculaire. Des complexes avec un ou deux TOPO et un nombre variable d'HDEHP ont été mis en évidence. De plus, Il faut noter qu'au ratio synergique de 20 % de TOPO, des complexes sans TOPO coexistent avec les complexes mixtes. L'augmentation du ratio TOPO augmente la proportion de complexes mixtes.

Les simulations de dynamique moléculaire des phases organiques mettent en évidence différents types de complexes mixtes qui présentent un nombre de coordination privilégié de cinq avec une possibilité d'avoir des ligands HDEHP mono- et bidentés et montrent que la part de complexes mixtes augmente lorsque le ratio de TOPO augmente. L'étude des distances uranium-ligand a révélé que l'introduction de TOPO en phase organique n'a aucune influence sur ces distances. Couplée à l'EXAFS, la dynamique moléculaire permet d'envisager deux types de mécanismes pour l'insertion du TOPO dans les complexes mixtes : un mécanisme par substitution (par remplacement d'une molécule d'eau ou d'un ligand HDEHP) ou par addition en diminuant la denticité d'un ligand HDEHP bidenté.

L'extraction du fer et la nature des complexes formés ont également été étudiés. Il apparaît que l'extraction du fer devient synergique avec la diminution de la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse. Comme pour l'uranium, les études par spectrométrie de masse et spectroscopie IR mettent en évidence la présence de complexes mixtes impliquant les deux extractants. Cependant le nombre de complexes mixtes détectés est moins grand que pour l'uranium et le nombre maximum de TOPO par atome de fer est de un. L'affinité du fer vis à vis du TOPO paraît moins grande. Il en résulte vraisemblablement un effet synergique moindre. Une étude par dynamique moléculaire pourrait permettre de confirmer ces hypothèses.

En résumé, l'approche moléculaire confirme la présence de l'extractant neutre TOPO dans les complexes d'uranium qui entraîne une meilleure solubilisation des complexes en phase organique par un mécanisme de substitution ou d'addition. De nombreux complexes coexistent, aucune stœchiométrie n'est privilégiée, la présence de TOPO dans les complexes augmente progressivement avec l'augmentation du ratio de TOPO de 0 à 50%. Aucune organisation moléculaire particulière au ratio synergique de 20 % n'est mise en évidence. Si la synergie d'extraction de l'uranium peut être attribuée à la présence des deux extractants dans les complexes, la diminution du coefficient synergique après 20 % ne peut pas être expliquée par une chimie de coordination particulière.

L'étude des propriétés supramoléculaires du système HDEHP/TOPO contacté a permis de décrire les agrégats en phase organique en présence de cations métalliques, d'eau et d'acide. Différentes techniques expérimentales ont été mises en œuvre pour déterminer la structure (taille et forme) des agrégats, ainsi que les nombres d'agrégation moyens et les concentrations d'agrégation critiques dans ces phases.

Le traitement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles a permis de montrer que comme pour les phases non contactées, un modèle d'agrégat de type cœur-coquille permet de décrire l'agrégation dans les phases organiques. L'ajustement de ces données a révélé une taille moyenne d'agrégat de 8 Å, une taille moyenne de cœur de 4 Å et un nombre d'agrégation moyen de 3 à 5, sans que ces paramètres ne présentent d'inflexion particulière au ratio synergique. L'ajout de TOPO fait augmenter la taille des agrégats, ce qui peut s'expliquer par le fait que le TOPO augmente la part d'eau et d'acide phosphorique solubilisés en phase organique. En accord avec les autres méthodes employées, la diffusion de rayonnement aux petits angles a également permis de montrer que le nombre d'agrégation moyen est plus gros dans le cas du système contacté. Il passe en moyenne de 2,7 à 3,6 en présence de cations au ratio de 20%. Il a cependant été observé que le nombre d'agrégation moyen des complexes contenant de l'uranium est proche de cinq, ce qui indique que les agrégats contenant de l'uranium sont minoritaires dans les conditions du procédé. Ceci permet

d'expliquer que pour les techniques pour lesquelles la mesure est moyennée sur tout le volume de l'échantillon et/ou qui ne concernent pas uniquement les agrégats contenant de l'uranium, la synergie est difficile à caractériser. La VPO et la tensiométrie de surface ont permis de mettre en évidence que les concentrations d'agrégation critiques sont plus faibles dans le cas des phases organiques contactées et que la CAC présente une légère minimisation au ratio synergique. Ces résultats indiquent respectivement que l'agrégation est nucléée en présence des cations et facilitée au ratio synergique.

Les propriétés d'agrégation ont également été caractérisées à partir des simulations de dynamique moléculaire. Ces simulations ont été effectuées sur des phases organiques avec de l'uranium mais sans acide phosphorique. Les nombres d'agrégation moyens calculés sont de 2,4 à 2,6. Contrairement à ce qui a été observé en SAXS et SANS, les nombres d'agrégation moyens n'augmentent pas avec l'augmentation du ratio de TOPO. Ces résultats indiquent que l'agrégation est fortement nucléée par l'acide phosphorique.

En conclusion, il apparaît que pour les faibles ratios de TOPO, l'augmentation de l'extraction de l'uranium est induite par la formation de complexes d'uranium mixtes avec l'insertion de TOPO. L'augmentation de TOPO dans la phase organique entraîne l'augmentation d'acide phosphorique extrait en phase organique. Dans la solution organique se créent alors des agrégats nucléés par l'acide phosphorique qui sont défavorables à l'extraction de métaux.

Pour approfondir le rôle de l'acide dans l'extraction synergique, il faudrait poursuivre l'étude des propriétés d'agrégation des phases organiques en présence de différents acides.

Par ailleurs, pour approfondir la compréhension de la synergie à 20% et de l'effet de l'extraction d'acide sur les propriétés supramoléculaire, il serait intéressant de faire un parallèle entre le système HDEHP/TOPO contacté, avec une microémulsion eau dans huile stabilisée par un mélange de tensioactifs capable de solubiliser des solutés de façon synergique (comme cela a été décrit en exemple dans la partie bibliographique). Les microémulsions eau dans huile sont caractérisées par la présence d'un film interfacial, qui délimite une frontière entre la phase aqueuse discontinue et la phase organique. L'eau étant dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase organique, le film est caractérisé par une énergie de courbure avec une rigidité imposée par le type d'extractants. Ainsi pour ces systèmes synergiques, il pourrait être considéré qu'il existe une rigidité optimale du film interfacial pour un certain ratio de molécules tensioactives et pour un certain volume d'eau et de solutés extraits/solubilisés (pour lesquels le film n'est pas trop contraint). Un effet de synergie de solubilisation pourrait ainsi être observé dans le cas où le deuxième extractant agit de façon synergique sur les propriétés du film. Cet effet, déjà décrit par Bergström et al. [20][21][22][23] dans le cas des systèmes de tensioactifs, pourrait expliquer l'origine d'un ratio synergique d'extraction. La forte extraction d'acide apporté par TOPO pourrait aussi conduire à une déstabilisation de l'agrégat en induisant une courbure de film peu favorable et ainsi être à l'origine du ratio synergique.

## **Chapitre 5 : Etude des molécules bifonctionnelles et comparaison avec le système HDEHP/TOPO**



## Sommaire

<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>159</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>161</b>
1. Etude de l'auto-association de la DEHCNPB .....	163
2. Etude des complexes métal-molécules bifonctionnelles .....	165
a. Etude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR.....	165
b. Etude de l'extraction du fer par spectroscopie IR.....	170
c. Etude de la stœchiométrie des complexes DEHCNPB/uranium et DEHCNPB/fer .....	171
i. Stœchiométrie des complexes DEHCNPB/uranium.....	171
ii. Stœchiométrie des complexes DEHCNPB/fer.....	174
d. Etude des complexes uranium/DEHCNPB par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	176
i. Influence de la concentration de DEHCNPB.....	177
ii. Implication des liaisons C=O dans la complexation de l'uranium et présence d'eau ou d'acide dans le complexe.....	177
e. Conclusion.....	182
3. Etude de l'agrégation des molécules bifonctionnelles .....	183
a. Détermination de la CAC par mesure de tension de surface .....	183
b. Détermination de la CAC par mesure de diffusion de neutrons aux petits angles .....	184
c. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....	186
i. Molécules bifonctionnelles non contactées .....	186
ii. Molécules bifonctionnelles contactées à la phase aqueuse de référence .....	187
d. Ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....	188
i. Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS.....	188
ii. Orientation du groupement butyle dans l'agrégat.....	189
iii. Comparaison des tailles d'agrégats pour les systèmes HDEHP/TOPO et DEHCNPB .....	190
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>191</b>





## Introduction

Afin d'améliorer l'extraction de l'uranium des phosphates, de nouvelles recherches ont été entreprises par les équipes du CEA et du CNRS. Ces recherches se sont orientées vers la synthèse de nouveaux extractants, non plus synergiques mais bifonctionnels, combinant au sein d'une même molécule les fonctions extractant-solvatant et échangeur cationique afin de favoriser ou renforcer l'interaction synergique. Plusieurs familles de molécules bifonctionnelles ont été synthétisées et brevetées par les équipes du CEA/CNRS [134][135]. La transposition du système HDEHP/TOPO en molécule bifonctionnelle a conduit les chercheurs à considérer deux familles de molécules : une famille combinant les fonctions oxyde de phosphine et acide phosphonique et une famille comportant une fonction amide comme extractant-solvatant et une fonction acide phosphonique [136]. Bien que la première famille corresponde à une transposition plus proche du système HDEHP/TOPO, la deuxième famille de molécules a été privilégiée dans un premier temps pour des raisons de facilité de synthèse. Ces molécules ont ensuite été testées afin de déterminer leur efficacité. Ces tests révèlent que plusieurs conditions doivent être réunies afin d'assurer de bonnes performances :

- La fonction amide doit comporter des groupements ramifiés de type 2-éthylhexyl pour assurer une bonne solubilité de la molécule dans la phase organique et une sélectivité accrue
- L'espaceur doit se limiter à un seul atome de carbone pour avoir une bonne affinité avec l'uranium et la substitution de l'espaceur permet d'accroître la sélectivité vis-à-vis du fer
- La substitution de l'acide phosphonique par un groupement butyle permet d'améliorer à la fois l'extraction de l'uranium, la sélectivité uranium/fer et la solubilité à la dés extraction

Il apparaît après les tests d'extraction qu'une molécule se révèle particulièrement intéressante, il s'agit de la DEHCNPB (1-DiEthylHexylCarbamoyl Nonyle – Phosphonate de Butyle), représentée sur la Figure 93.

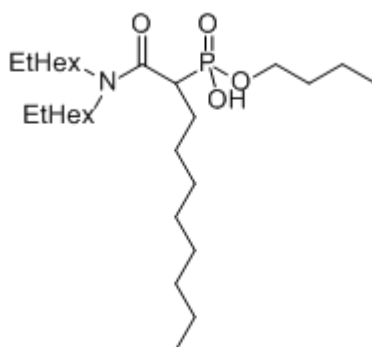
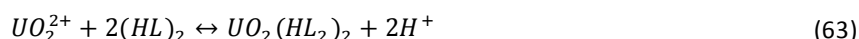


Figure 93 : La molécule de DEHCNPB

La DEHCNPB comporte une fonction échangeur cationique portée par le phosphonate et une fonction chélatante portée par l'amide. Ces deux fonctions sont reliées par un espaceur carboné qui porte une chaîne octyle. La molécule DEHCNPB présente des similitudes avec les molécules HDEHP et TOPO, notamment au niveau des groupements alkyles (ethylhexyl et octyl) et du proton acide porté par un acide phosphonique.

Les coefficients de distribution ont été mesurés en fonction des concentrations en extractants et en acide et ont permis de proposer, grâce à la méthode des pentes, une première hypothèse de mécanisme. En faisant l'hypothèse que la DEHCNPB forme des dimères, il a été proposé que la DEHCNPB extrait l'uranium par formation d'un complexe 1:4 (deux dimères de DEHCNPB pour un uranium, voir équation (63)) [137].



La formation de ces complexes 1:2 n'a cependant pas été exclue et le détail du mécanisme de l'extraction de l'uranium n'est pas connu. Il a notamment été observé que, contrairement au système HDEHP/TOPO, la DEHCNPB extrait très peu d'eau et d'acide [35].

Les performances de la DEHCNPB en termes d'extraction d'uranium et de fer sont résumées dans le Tableau 69 et sont comparées à celles du système HDEHP/TOPO. Les coefficients d'extraction et les facteurs de sélectivité ont été déterminés par ICP-AES et fluorescence X

Tableau 69 : Synthèse des performances d'extraction des systèmes HDEHP/TOPO à 0,25 mol/L et DEHCNPB à 0,1 mol/L contactés à une phase aqueuse  $[H_3PO_4] = 5 \text{ mol/L}$ ,  $[U] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $[Fe] = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

	HDEHP/TOPO (0,25M)	DEHCNPB (0,1M)
$D_U$	3,8	72
$D_{Fe}$	0,019	0,012
$FS_{U/Fe}$	200	6000

Bien que les données aient été acquises pour une concentration d'extractant inférieure, les performances de la DEHCNPB sont bien supérieures à celles du système HDEHP/TOPO, que ce soit en termes d'extraction d'uranium ou de sélectivité uranium/fer.

Au cours de ce travail de thèse, la DEHCNPB a été étudiée par différentes techniques afin d'apporter des éléments de compréhension relatifs à ses bonnes performances. D'autres molécules bifonctionnelles, proches de la DEHCNPB mais moins performantes, ont également été étudiées. Elles sont présentées sur la Figure 94.

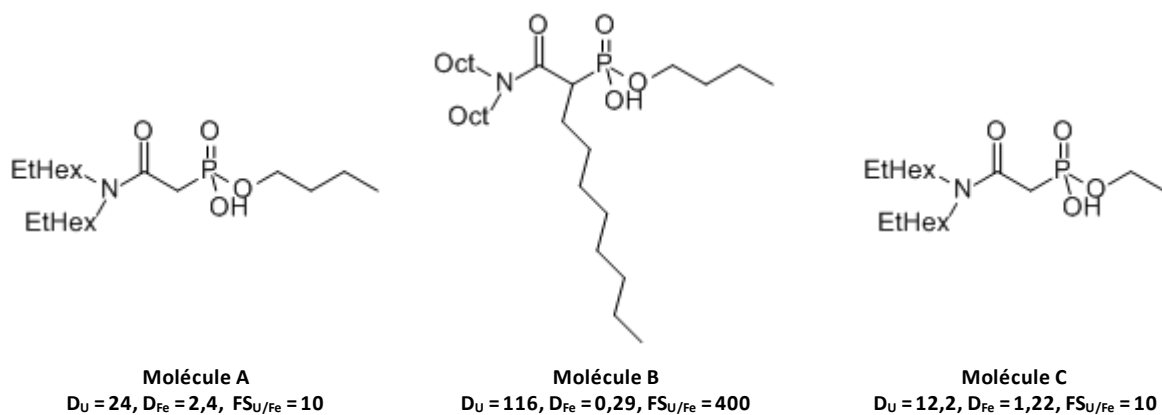


Figure 94 : Molécules bifonctionnelles proches de la DEHCNPB et performances d'extraction à 0,1 mol/L

Par comparaison avec la DEHCNPB, ces molécules présentent les caractéristiques suivantes :

- La molécule A n'a pas de chaîne octyl sur l'espaceur
- La molécule B comporte des groupements octyl sur la fonction amide (à la place des groupements éthylhexyl)
- La molécule C n'a pas de chaîne octyl sur l'espaceur et comporte un groupement O-éthyl sur la fonction acide phosphonique (à la place du groupement O-butyl).

Par analogie avec le système HDEHP/TOPO et afin de comprendre l'origine des meilleures performances des molécules bifonctionnelles en termes d'extraction de l'uranium et de sélectivité uranium/fer, plusieurs voies d'études ont été envisagées pour cette famille.

Dans un premier temps, la molécule DEHCNPB seule en solution dans le dodécane a été étudiée par spectroscopie infrarouge pour déterminer si cette molécule est plutôt sous forme monomère ou associée en phase organique. Puis l'extraction de l'uranium et du fer a été étudiée afin de mettre en évidence les fonctions chimiques impliquées dans l'extraction. La spéciation des complexes métal-DEHCNPB a été déterminée afin de mettre en évidence le type de complexe formé. Enfin, les propriétés supramoléculaires des molécules bifonctionnelles ont été sondées afin de déterminer si ces molécules s'agrègent plus facilement que les ligands HDEHP/TOPO, ce qui pourrait apporter des éléments de compréhension sur l'origine des performances de ces molécules.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une discussion sur la comparaison des propriétés du système HDEHP/TOPO à celles des molécules bifonctionnelles.

### 1. Etude de l'auto-association de la DEHCNPB

La DEHCNPB possède deux hétéroatomes porteurs de doublets liants, les oxygènes de la fonction C=O de l'amide et de la fonction P=O du phosphonate ainsi qu'un proton acide porté par le phosphonate. Ces conditions sont favorables à la formation de liaison hydrogène entre les molécules. De plus, la présence des fonctions amide favorise les interactions de type dipôle-dipôle. Afin de déterminer la nature des interactions intermoléculaires, la DEHCNPB a été étudiée par spectroscopie infrarouge et comparée à la molécule DEHiBA (N,N-di-(éthyl-2-hexyl)isobutyramide), extractant sélectif de l'uranium (VI) vis-à-vis des actinides (IV) et (III), qui est faiblement associée en phase organique et qui présente la particularité de former des liaisons intermoléculaires de type dipôle-dipôle (voir Figure 95) [119].

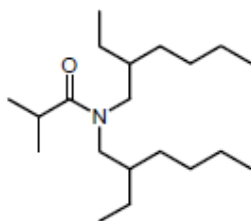


Figure 95 : La molécule de DEHiBA

La DEHCNPB a été étudiée par spectroscopie infrarouge en solution organique (diluée à 0,5 mol/L dans le dodécane), non contactée à une phase aqueuse (voir Figure 96). Sur la Figure 97 sont représentées les fréquences de vibration simulées par DFT de la DEHCNPB sous forme monomère (en rouge) et sous forme dimère formé par liaison hydrogène entre les fonctions P=O et P-O-H (en bleu). Ces calculs ont été réalisés par C.Aguillon (Stage 2013 CEA Marcoule)

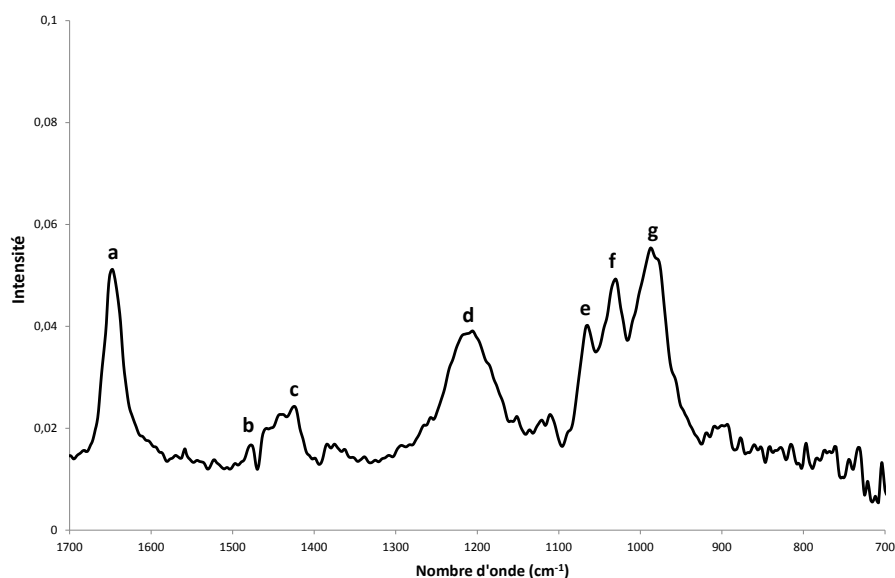


Figure 96 : Spectre infrarouge de la DEHCNPB en solution à 0,5 mol/L dans le dodécane

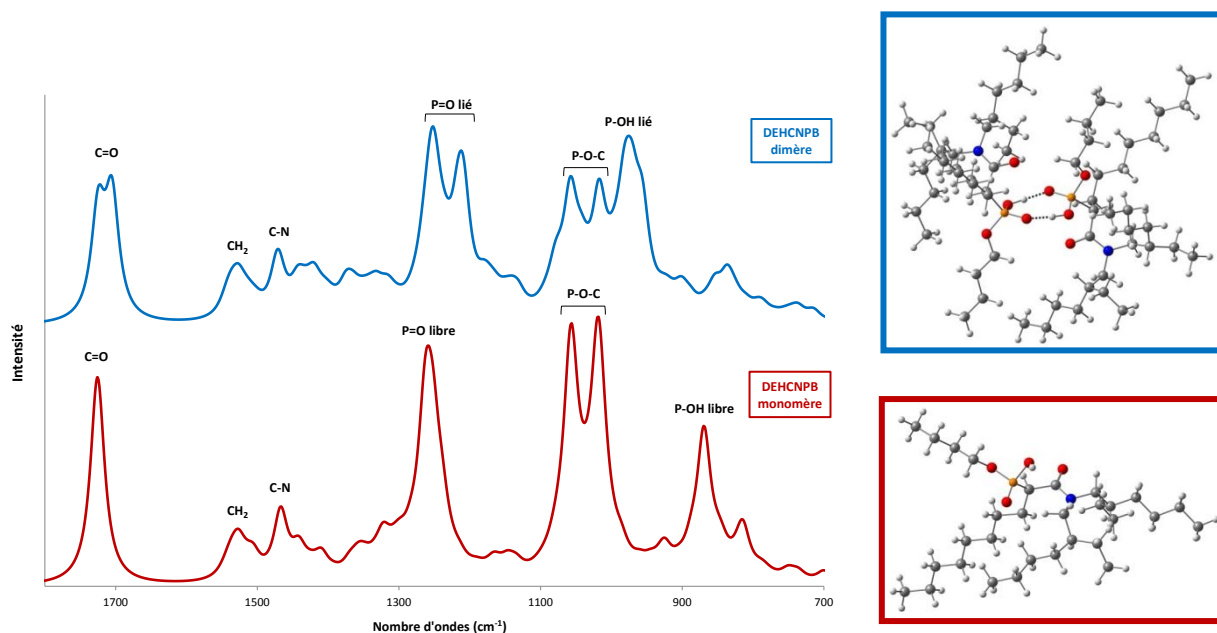


Figure 97 : Calculs par DFT de fréquences de vibration de la DEHCNPB sous forme monomère (bleu) et sous forme dimère (rouge)

Les spectres calculés permettent d'attribuer plus facilement les bandes observées sur le spectre expérimental. Le Tableau 70 recense les bandes observées sur le spectre expérimental ainsi que leur attribution

Tableau 70 : Attribution des bandes observées sur le spectre expérimental de la DEHCNPB

Bande	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
a	1647	v(C=O)
b	1477	v(CH <sub>2</sub> )
c	1425	v(C-N)
d	1205	v(P=O) lié
e	1064	v(P-O-C)
f	1029	v(P-O-C)
g	987	v(P-OH) lié

Le spectre expérimental de la DEHCNPB présente des bandes de vibration indiquant la fonction POOH est liée, ce qui confirme l'existence d'interactions de type liaison hydrogène entre les fonctions POOH des molécules de DEHCNPB. Sur le spectre calculé de la forme dimère, la bande liée à la vibration de la fonction C=O est légèrement dédoublée à cause des interactions liées à la conformation du dimère. Cette observation se retrouve sur le spectre expérimental qui présente une bande légèrement élargie (bande (a) de la Figure 96).

Lors d'une étude par spectroscopie infrarouge de la DEHiBA dans la TPH, Ferru a mis en évidence l'existence d'une bande à 1649 cm<sup>-1</sup> liée à la vibration du carbonyle libre de la fonction amide [119]. Après extraction d'acide nitrique, cette bande diminue en intensité lorsque la concentration d'acide nitrique augmente au profit d'une nouvelle bande à 1587 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration du carbonyle lié. Sur le spectre de la DEHCNPB, seule la bande à 1647 cm<sup>-1</sup> correspondant au carbonyle libre est observée, indiquant que la fonction amide est libre et n'est pas impliquée dans une liaison hydrogène.

Ces observations permettent de conclure que la DEHCNPB se trouve principalement sous forme associée en solution organique par formation de liaison hydrogène entre les fonctions POOH.

## 2. Etude des complexes métal-molécules bifonctionnelles

Le but de cette étude est dans un premier temps de déterminer les fonctions chimiques des molécules bifonctionnelles impliquées dans l'extraction des espèces métalliques, afin de comparer à l'aide de la spectroscopie infrarouge les modes d'extraction pour l'uranium et le fer. Le mécanisme simplifié présenté dans les études préliminaires sur la DEHCNPB propose une extraction de l'uranium par quatre molécules DEHCNPB. Cette étude propose de vérifier cette hypothèse en étudiant la stœchiométrie des complexes par ESI-MS. La même étude a été réalisée sur le fer pour comparer la stœchiométrie des complexes uranium-DEHCNPB et fer-DEHCNPB. Enfin, les distances uranium-ligand ont été sondées par spectroscopie d'absorption des rayons X.

### a. Etude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR

Les études d'extraction de l'uranium ont été réalisées sur les molécules A, C et sur la DEHCNPB pour déterminer les fonctions chimiques impliquées dans l'extraction de l'uranium. La composition des phases organiques et aqueuses a été résumée dans le Tableau 71 et le Tableau 72.

Tableau 71 : Composition des phases organiques pour l'étude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR

Molécule étudiée	Concentration	Solvant
DEHCNPB	0,5 mol/L	dodécane
Molécule A	0,4 mol/L	dodécane
Molécule C	0,4 mol/L	dodécane

Tableau 72 : Composition des phases aqueuses pour l'étude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR

[Uranium] (mol/L)	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mol/L)
0,25	5
0,125	5
0,11	5
0,09	5
0,0625	5
-	5

Les spectres infrarouge obtenus sont présentés sur la Figure 98. Les spectres de phases organiques contenant de l'uranium sont comparés aux spectres de DEHCNPB non contactée et de DEHCNPB contactée de l'acide phosphorique.

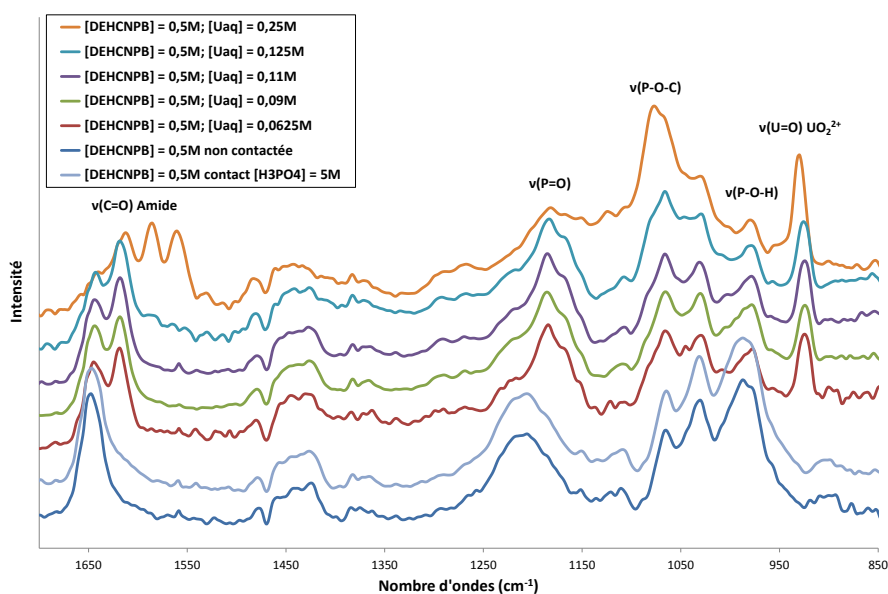


Figure 98 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la DEHCNPB seule (en bleu) et de la DEHCNPB contactée à des phases aqueuses contenant de l'uranium à différentes concentrations et de l'acide phosphorique à 5 mol/L

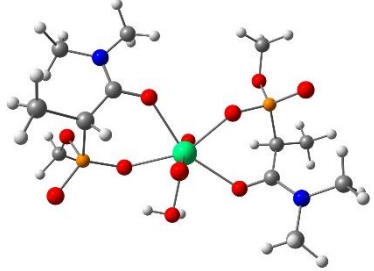
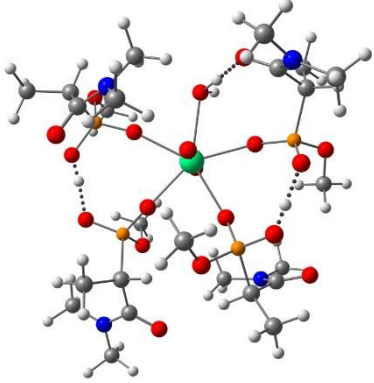
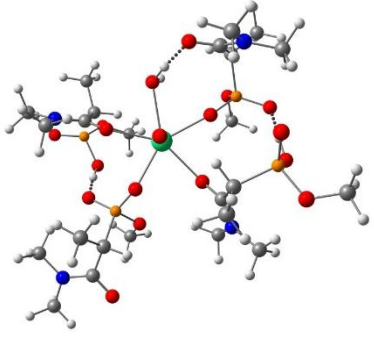
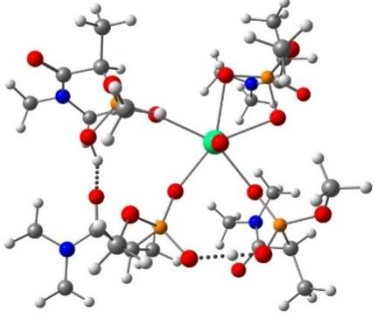
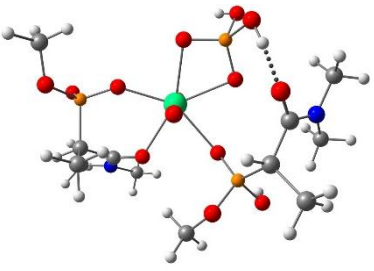
Dans un premier temps, il n'est pas observé de différence significative entre les spectres de la DEHCNPB non contactée et contactée à de l'acide phosphorique, en particulier vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  (bande du C=O) et  $1200\text{ cm}^{-1}$  (bande du P=O) qui seraient susceptibles de former des liaisons hydrogène avec de l'eau ou de l'acide. Ces observations permettent de faciliter l'attribution des modifications observées sur les spectres infrarouge lors de l'extraction du fer et de l'uranium : les modifications observées sur les spectres de la molécule contactée à des espèces métalliques peuvent alors directement être attribuées à des liaisons avec le métal.

Sur les autres spectres, les modifications les plus importantes sont observées dans la zone correspondant à la vibration de la liaison C=O :

- En l'absence d'uranium, une seule bande est observée à  $1647\text{ cm}^{-1}$  (voir Figure 96). Cette bande est prise comme référence pour le calcul des différences de fréquence de vibration
- Pour une concentration d'uranium comprise entre 0,0625 et 0,125 mol/L en phase aqueuse, une deuxième bande apparaît à plus faible fréquence à  $1618\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = -29\text{ cm}^{-1}$ ).
- Pour une concentration d'uranium élevée ( $[U_{aq}] = 0,25\text{ mol/L}$ , soit un rapport ligand/métal de 2, l'uranium étant extrait de façon quantitative), deux nouvelles bandes apparaissent vers les basses fréquences ( $1584\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = -63\text{ cm}^{-1}$ ) et  $1558\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = -89\text{ cm}^{-1}$ )).

Afin de faciliter l'attribution de ces modifications, des calculs de fréquence de vibration théorique du groupement C=O ont été réalisés à l'aide de la DFT. Les fréquences ont été calculées pour les modèles structuraux présentés dans le Tableau 73. Les modèles ont été construits en considérant des complexes avec deux ou quatre ligands et différents modes de coordination des ligands. La présence possible d'eau et d'acide phosphorique dans les complexes a été prise en compte (l'acide a été détecté en ESI-MS, cf. paragraphe 2.c). Les structures ont été sélectionnées de manière à représenter les modes de liaison possibles de la fonction C=O dans les complexes. L'objectif de ces calculs est de déterminer la variation de la fréquence de vibration C=O en fonction de son mode de liaison. La fréquence de vibration de référence est celle calculée pour la DEHCNPB sous forme dimère (voir Figure 97).

Tableau 73 : Structures moléculaires optimisées par DFT de complexes uranium/DEHCNPB dont les spectres IR ont été calculés pour faciliter l'interprétation des données IR expérimentales

$\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 DEHCNPB bidentées (liées par P=O et C=O) 1 H <sub>2</sub> O en 1 <sup>ère</sup> sphère liée à l'uranyle	
$\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{LH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4 DEHCNPB monodentées et liées par P=O 1 H <sub>2</sub> O en 1 <sup>ère</sup> sphère liée à l'uranyle	
$\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{LH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2 DEHCNPB monodentées liées par C=O 2 DEHCNPB monodentées liées par P=O 1 H <sub>2</sub> O en 1 <sup>ère</sup> sphère liée à l'uranyle	
$\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot (\text{LH})_2$	1 DEHCNPB déprotonée et bidentée (liée par P=O et P-O <sup>-</sup> ) 3 DEHCNPB déprotonées et monodentées liées par P=O	
$\text{UO}_2 \cdot \text{L} \cdot (\text{LH}) \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	1 DEHCNPB déprotonée et bidentée (liée par C=O et P=O) 1 DEHCNPB monodentée et liée par P=O 1 H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> en 1 <sup>ère</sup> sphère liée à l'uranyle	

L'optimisation de géométrie des complexes montre que les fonctions C=O peuvent être libres, liées à l'uranium ou former des liaisons hydrogène avec des molécules liées à l'uranium ; de l'eau, de l'acide phosphorique ou la



DEHCNPB. Selon les calculs DFT, l'évolution des fréquences de vibration liées à la fonction C=O (déterminée par la différence entre  $\nu(\text{C}=\text{O})$  du dimère et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dans les complexes) est la suivante :

- Pour les C=O libres, la fréquence varie de +10 à -21  $\text{cm}^{-1}$  suivant la conformation du ligand
- Pour les C=O liés par liaison hydrogène à l'eau, à l'acide phosphorique ou au groupement POOH de la DEHCNPB, la fréquence varie de -29 à -59  $\text{cm}^{-1}$ .
- Pour les C=O liés à l'uranyle, la fréquence varie de -68 à -102  $\text{cm}^{-1}$ .

Ces calculs permettent de conclure qu'à faible concentration d'uranium ( $0,0625 \text{ M} < [\text{U}_{\text{aq}}] < 0,125 \text{ M}$ ), la fonction carbonyle est liée par liaison hydrogène à de l'eau, à de l'acide phosphorique éventuellement co-extrait avec l'uranium ou à la fonction POOH. A forte concentration d'uranium ( $[\text{U}_{\text{aq}}] = 0,25 \text{ M}$ ), la fonction carbonyle est alors liée à l'uranyle.

D'autres modifications sont observables sur les spectres de la Figure 98 :

- La bande du P=O (1200  $\text{cm}^{-1}$ ) : il y a déplacement de la bande d'environ 20  $\text{cm}^{-1}$  vers les basses fréquences lorsque la concentration d'uranium augmente, indiquant que la fonction P=O se lie à l'uranium
- Dans la zone comprise entre 950 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration des liaisons P-O(H) et P-O-C, l'intensité de la bande de la liaison P-O(H) située vers 980  $\text{cm}^{-1}$  diminue lorsque la DEHCNPB est en présence d'uranium, indiquant une déprotonation de la DEHCNPB pour pouvoir se lier au cation métallique
- La bande liée à la liaison U=O de l'uranyle se décale de quelques  $\text{cm}^{-1}$  vers les basses fréquences lorsque le rapport ligand/métal augmente, ce qui est caractéristique d'un apport d'électrons à l'uranyle. Les valeurs des fréquences de vibration de la liaison U-O sont regroupées dans le Tableau 74.

**Tableau 74 : Fréquences de vibration de la liaison en fonction de la concentration aqueuse d'uranium et du rapport [ligand]/[métal] pour les spectres IR DEHCNPB-uranium**

$[\text{U}_{\text{aq}}]$ (mol/L)	[ligand]/[métal]	$\nu(\text{U-O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
0,25	2	931
0,125	4	929
0,11	4,5	924
0,09	5,5	924
0,0625	8	924

Ces résultats indiquent qu'à faible concentration d'uranium, la DEHCNPB extrait l'uranium par apport d'électrons par l'intermédiaire des fonctions P=O et P-O<sup>-</sup>.

Des expériences similaires ont été effectuées avec les molécules A et C. Les spectres IR sont représentés sur la Figure 99 et la Figure 100 .

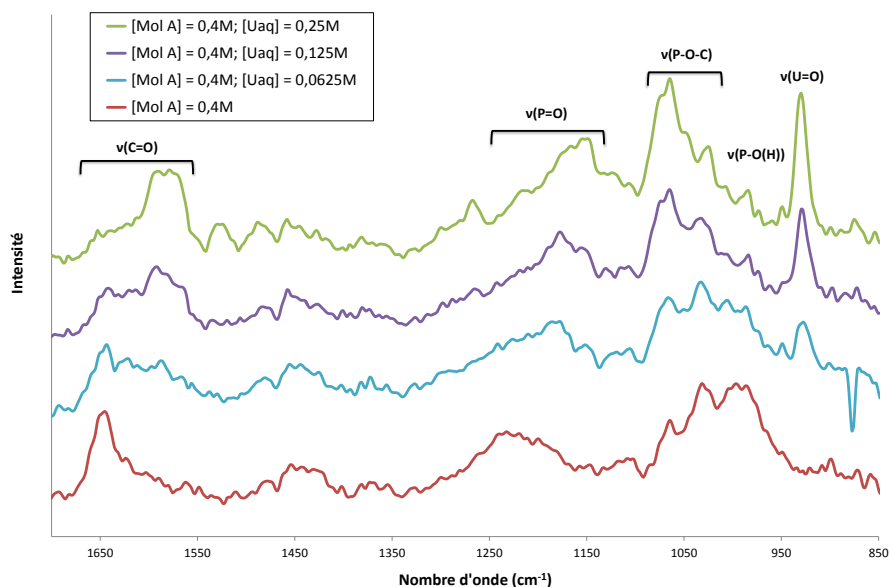


Figure 99 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la molécule A seule (en rouge) et de la molécule A contactée à des phases aqueuses contenant de l'uranium à différentes concentrations et de l'acide phosphorique à 5 mol/L

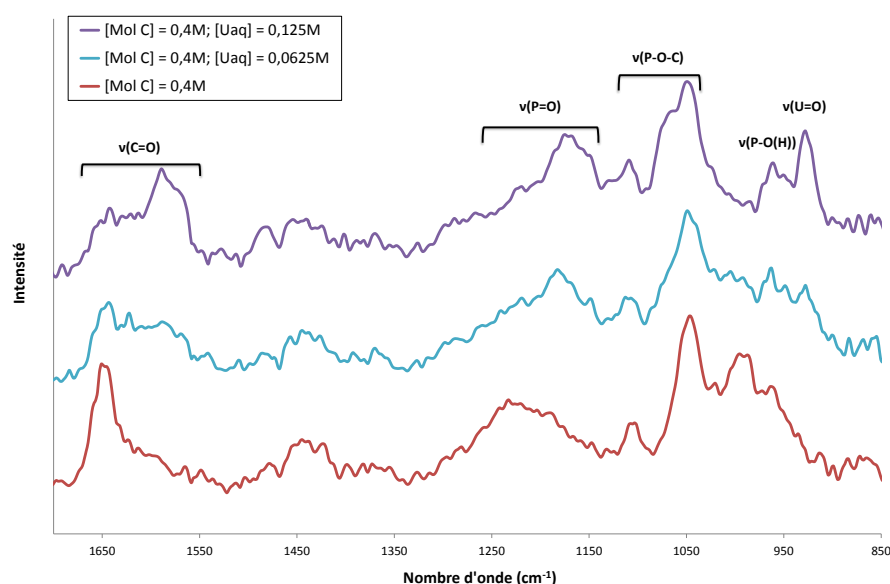


Figure 100 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la molécule C seule (en rouge) et de la molécule C contactée à des phases aqueuses contenant de l'uranium à différentes concentrations et de l'acide phosphorique à 5 mol/L

Les spectres infrarouge de ces molécules sont assez bruités et présentent de faibles intensités car il n'a pas été possible de faire des solutions concentrées, les molécules ayant été synthétisées en quantités faibles. Pour ces deux molécules, seules quelques concentrations d'uranium ont été étudiées.

Les spectres infrarouge des molécules A et C présentent des similitudes en présence d'uranium :

- Une nouvelle bande apparaît dans la région du carbonyle vers les basses fréquences. Cette bande est décalée de 52 à 62  $\text{cm}^{-1}$  et correspondrait plutôt à une fonction carbonyle liée par liaison hydrogène
- La bande liée à la vibration de la liaison P=O se décale progressivement vers les basses fréquences lorsque la concentration d'uranium augmente, indiquant que la fonction P=O est liée à l'uranyle
- La bande liée à la vibration de la liaison P-O-H diminue en intensité lorsque la concentration d'uranium augmente, indiquant que les molécules se déprotonent pour se lier à l'uranium

Ces observations semblent indiquer que les molécules A et C extraient l'uranium par l'intermédiaire des liaisons P=O et P-O<sup>-</sup>.

Concernant la bande de vibration de l'uranium (vers 930 cm<sup>-1</sup>), aucun décalage significatif de cette bande n'est observé. Les valeurs de ces fréquences de vibration sont regroupées dans le Tableau 75. Elles sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la DEHCNPB.

Tableau 75 : Fréquences de vibration de la liaison en fonction de la concentration aqueuse d'uranium et du rapport [ligand]/[métal] pour les spectres IR DEHCNPB-uranium

[U <sub>aq</sub> ] (mol/L)	[ligand]/[métal]	Molécule A	Molécule C
		v(U-O) (cm <sup>-1</sup> )	
0,25	1,6	929	-
0,125	3,2	929	927
0,0625	6,4	927	927

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ces différences entre les fréquences de vibration de l'uranyle :

- La chaîne octyle de la DEHCNPB peut avoir un effet donneur d'électrons qui décale la bande de l'uranyle vers les basses fréquences lorsque la proportion de ligand augmente. Or les molécules A et C ne comportent pas de chaîne octyle, ces molécules seraient donc moins donneuses d'électrons
- Les complexes formés entre l'uranium et les molécules A ou C sont différents de ceux formés par la DEHCNPB. Une différence de spéciation pourrait expliquer que l'uranium soit moins bien stabilisé par les molécules A ou C et donc que la bande de vibration de l'uranium ne diminue pas en fréquence lorsque la proportion de molécule A ou C augmente.

Dans les deux cas, cette observation est en accord avec le fait que l'uranium est moins bien extrait par les molécules A et C. Les spectres étant très bruités et les différences mesurées ici étant très faibles, il serait intéressant de poursuivre ces mesures de spectroscopie IR et de compléter par des mesures Raman sur des solutions plus concentrées en ligands.

### b. Etude de l'extraction du fer par spectroscopie IR

L'extraction du fer par la DEHCNPB a été étudiée par spectroscopie infrarouge. Les spectres de la molécule seule et de la molécule en présence de fer sont présentés sur la Figure 101.

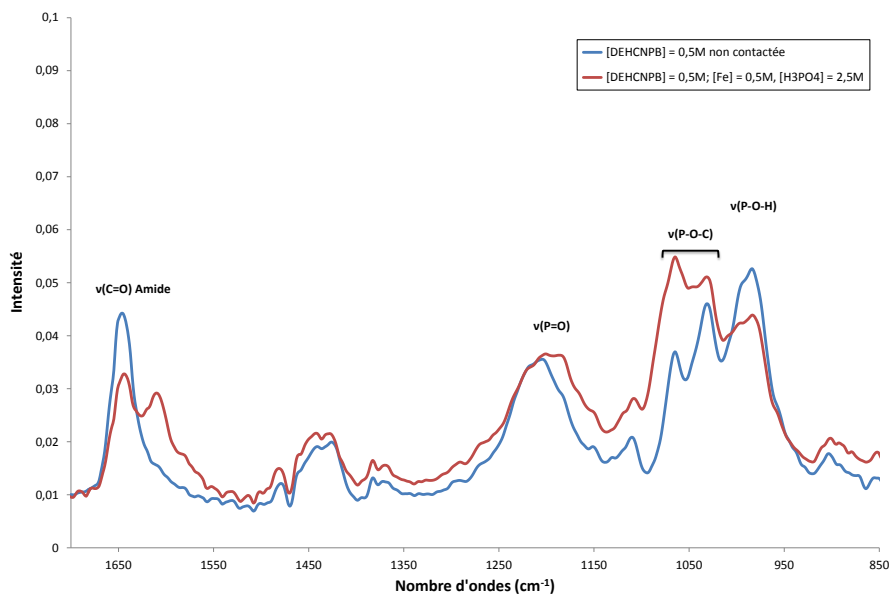


Figure 101 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la DEHCNPB non contactée à 0,5 M (en bleu) et de la DEHCNPB à 0,5 M contactée à une phase aqueuse [Fe] = 0,5 M et [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 2,5 M

La concentration du fer est volontairement élevée ainsi que celle d'acide volontairement faible afin d'avoir suffisamment de fer extrait en phase organique.

Les spectres présentent les particularités suivantes :

- En présence de fer, la bande du carbonyle (vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) se décale vers les basses fréquences de  $34\text{ cm}^{-1}$ , d'après les résultats obtenus pour l'uranium, ce décalage indique la présence de liaison hydrogène entre une fonction C=O et des molécules liées au fer.
- La bande associée à la vibration de la liaison P=O (vers  $1230\text{ cm}^{-1}$ ), en présence de fer, se décale vers les basses fréquences
- Entre  $950$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ , zone correspondant à la vibration des liaisons P-O(H) et C-O, les changements observés peuvent correspondre à une déprotonation de la fonction P-O(H) afin d'extraire le fer

Comme pour l'uranium, les P=O sont impliquées directement dans l'extraction du fer, la fonction C=O n'est pas liée directement au fer mais intervient en formant des liaisons hydrogène avec les molécules liées en première sphère du métal. Les fonctions chimiques impliquées dans l'extraction des métaux ayant été déterminées, il est intéressant de connaître la stœchiométrie des complexes, c'est l'objet du paragraphe suivant.

### c. Etude de la stœchiométrie des complexes DEHCNPB/uranium et DEHCNPB/fer

#### i. Stœchiométrie des complexes DEHCNPB/uranium

Une phase organique de DEHCNPB-uranium dans le dodécane a été étudiée par ESI-MS. Cette solution a été préparée par contact des solutions suivantes :

- Phase organique : [DEHCNPB] =  $0,1\text{ mol/L}$ , dodécane
- Phase aqueuse :  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$  =  $0,3\text{ mol/L}$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$  =  $5\text{ mol/L}$

La phase aqueuse a été volontairement concentrée en uranium afin d'assurer l'observation de complexes DEHCNPB/uranium lors de l'analyse. L'extraction est réalisée volume à volume. La phase organique issue de l'extraction est diluée au  $1000^{\text{e}}$  dans le méthanol et les analyses sont effectuées en mode positif. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 102.

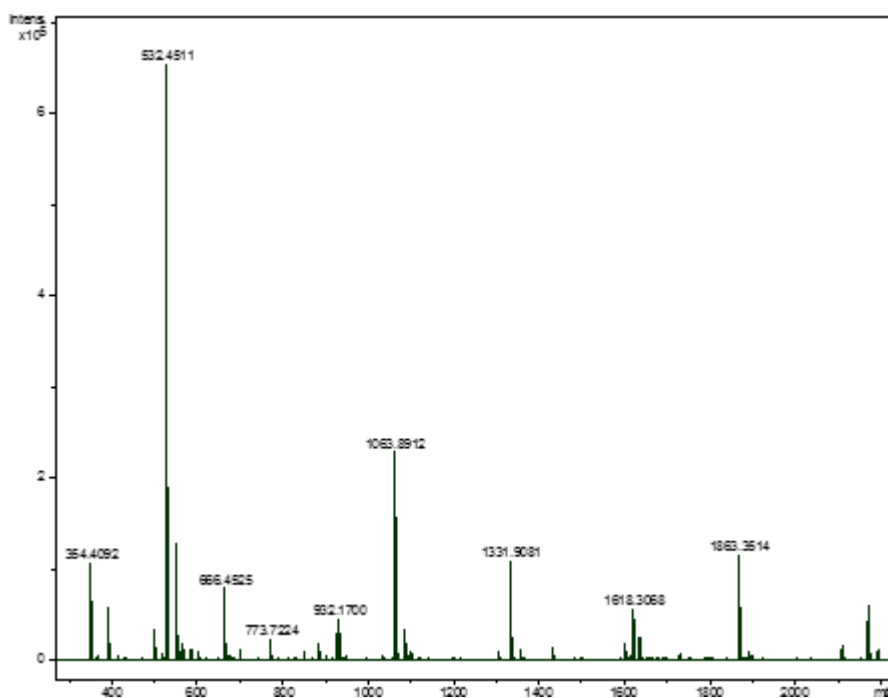


Figure 102 : Spectre ESI-MS d'une phase organique [DEHCNPB] = 0,1 mol/L contactée à une phase aqueuse [U] = 0,3 M, [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 5 M et diluée au 1000<sup>e</sup> dans le méthanol. Ionisation en mode positif

De nombreux pics apparaissent sur le spectre de masse. La plupart d'entre eux ont été analysés à l'aide de la comparaison de massifs isotopiques théoriques aux massifs expérimentaux et par fragmentation de certains massifs (spectres MS<sub>2</sub>). Les principales espèces identifiées sont regroupées dans le Tableau 76.

Tableau 76 : Identification des espèces uranium/DEHCNPB

m/z	Attribution	m/z	Attribution
532,5	[HL.H] <sup>+</sup>	1617,3	[(HL) <sub>3</sub> .Na] <sup>+</sup>
554,4	[HL.Na] <sup>+</sup>	1863,3	[(HL) <sub>2</sub> .L.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1063,9	[(HL) <sub>2</sub> .H] <sup>+</sup>	1886,3	[HL.L <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> .Na] <sup>+</sup>
1085,9	[(HL) <sub>2</sub> .Na] <sup>+</sup>	2165,7	[(HL) <sub>3</sub> .L.Ca] <sup>+</sup>
1331,9	[HL.L.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2395,8	[(HL) <sub>3</sub> .L.UO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
1353,9	[L <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> .Na] <sup>+</sup>	2417,8	[(HL) <sub>2</sub> .L <sub>2</sub> .UO <sub>2</sub> .Na] <sup>+</sup>
1429,9	[HL.L.UO <sub>2</sub> .H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	2493,0	[(HL) <sub>4</sub> .UO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
		2662,8	[(HL) <sub>2</sub> .L <sub>2</sub> .(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

LH représente la DEHCNPB et L la DEHCNPB déprotonée

Ce spectre de masse montre que la DEHCNPB est présente sous forme de monomère, dimère, trimère et tétramère. Plusieurs stœchiométries sont observables pour les complexes mixtes uranium/DEHCNPB (identifiés en gras dans le tableau) : (1:2); (1:3); (1:4); (2:4).

Quelques-unes de ces espèces ont été isolées puis fragmentées lors d'expériences de spectrométrie de masse MS/MS. La Figure 103 et la Figure 104 présentent les spectres de fragmentation des ions [HL.L.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.UO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1429,9), [(HL)<sub>3</sub>.L.UO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 2395,8), [(HL)<sub>3</sub>.L.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.UO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 2493,0), [(HL)<sub>2</sub>.L.UO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 1863,3), [(HL)<sub>3</sub>.L.Ca]<sup>+</sup> (m/z = 2165,7), [(HL)<sub>2</sub>.L<sub>2</sub>.UO<sub>2</sub>.Na]<sup>+</sup> (m/z = 1063,9), [HL.L<sub>2</sub>.UO<sub>2</sub>.Na]<sup>+</sup> (m/z = 2417,8), [(HL)<sub>3</sub>.Na]<sup>+</sup> (m/z = 1886,3) et [(HL)<sub>2</sub>.H]<sup>+</sup> (m/z = 1617,3)

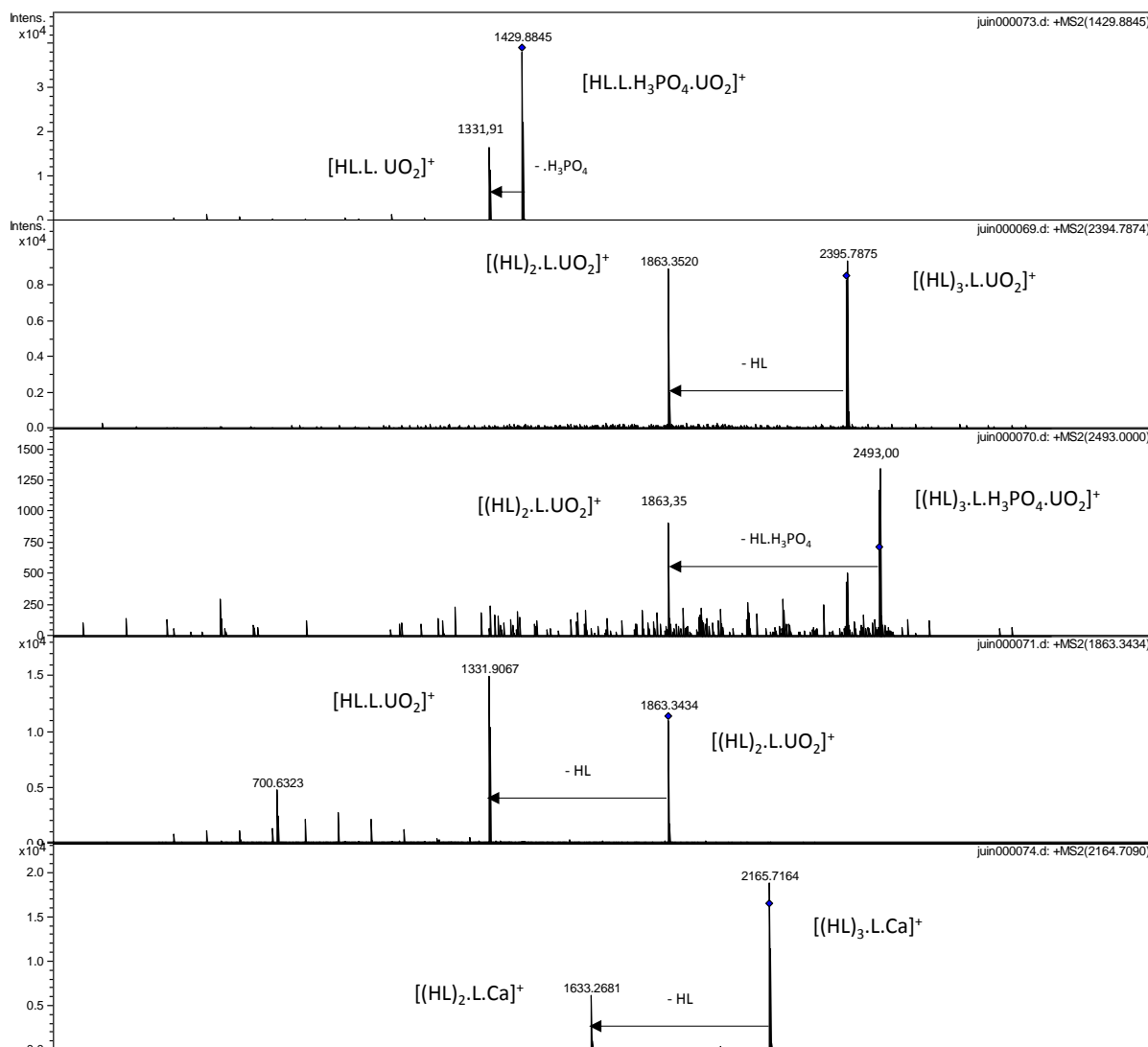


Figure 103 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions  $[\text{HL.L.H}_3\text{PO}_4.\text{UO}_2]^+$ ,  $[(\text{HL})_3.\text{L.UO}_2]^+$ ,  $[(\text{HL})_3.\text{L.H}_3\text{PO}_4.\text{UO}_2]^+$ ,  $[(\text{HL})_2.\text{L.UO}_2]^+$  et  $[(\text{HL})_3.\text{L.Ca}]^+$  (le losange représente le rapport m/z de l'espèce fragmentée)

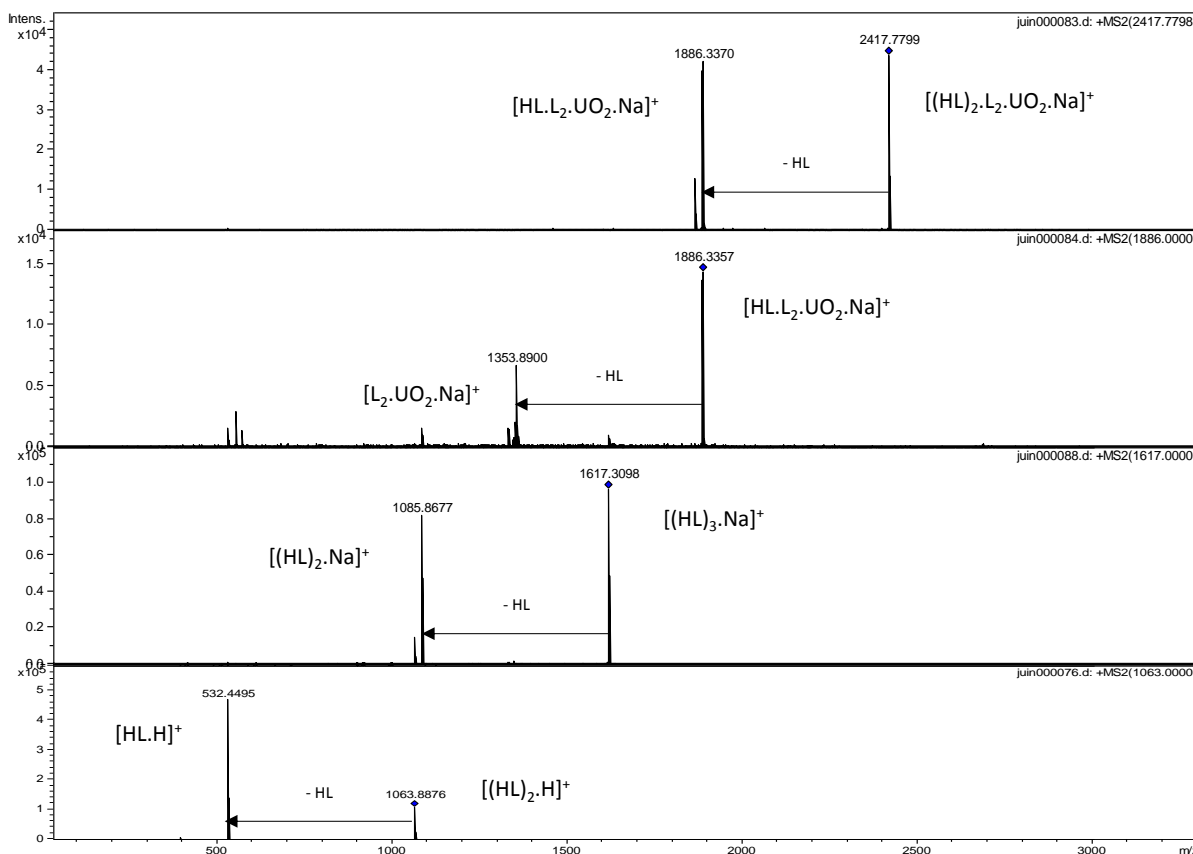


Figure 104 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions  $[(HL)_2.L_2.UO_2.Na]^+$ ,  $[HL.L_2.UO_2.Na]^+$ ,  $[(HL)_3.Na]^+$  et  $[(HL)_2.H]^+$  (le losange représente le rapport m/z de l'espèce fragmentée)

Le complexe contenant deux uranyles ( $m/z = 2662,80$ ) n'a pas pu être isolé en vue de sa fragmentation, sa stabilité n'a donc pas pu être testée. La fragmentation des ions contenant de l'uranium conduit à la perte d'un ligand DEHCNPB. Les ions après fragmentation comportent deux ou trois ligands DEHCNPB pour un uranyle, indiquant que cette stœchiométrie est particulièrement stable.

Les deux ions comportant de l'acide phosphorique ont pu être fragmentés :

- La fragmentation de l'ion  $[HL.L.H_3PO_4.UO_2]^+$  ( $m/z = 1429,9$ ) conduit à la perte de l'acide phosphorique, probablement faiblement lié à un ligand DEHCNPB par liaison hydrogène avec une fonction C=O
- La fragmentation de l'ion  $[(HL)_3.L.H_3PO_4.UO_2]^+$  ( $m/z = 2493,0$ ) conduit à la perte d'un fragment  $[HL.H_3PO_4]$ , indiquant que dans ce cas, le ligand DEHCNPB lié à l'acide phosphorique est plus faiblement lié à l'uranyle.

Cette analyse par spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence que les complexes uranium/DEHCNPB comportent de deux à quatre ligands DEHCNPB. Cette étude a également permis de mettre en évidence que la DEHCNPB peut former des liaisons faibles avec l'acide phosphorique, de type liaison hydrogène. Contrairement au système HDEHP/TOPO, certaines espèces contiennent de l'acide phosphorique mais aucune molécule d'eau n'est détectée.

#### ii. Stœchiométrie des complexes DEHCNPB/fer

Une phase organique de DEHCNPB-fer dans le dodécane a été étudiée par ESI-MS. Cette solution a été préparée par contact des solutions suivantes :

- Phase organique :  $[DEHCNPB] = 0,5 \text{ mol/L}$ , dodécane
- Phase aqueuse :  $[FePO_4] = 0,5 \text{ mol/L}$ ,  $[H_3PO_4] = 5 \text{ mol/L}$

Afin de faciliter l'extraction du fer, la phase aqueuse est concentrée en fer et l'extraction est réalisée avec un volume de phase organique pour cinq volumes de phase aqueuse. Avant l'analyse, la phase organique issue de l'extraction a été diluée au 1000<sup>e</sup> dans le méthanol. Les analyses sont effectuées en mode positif. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 105.

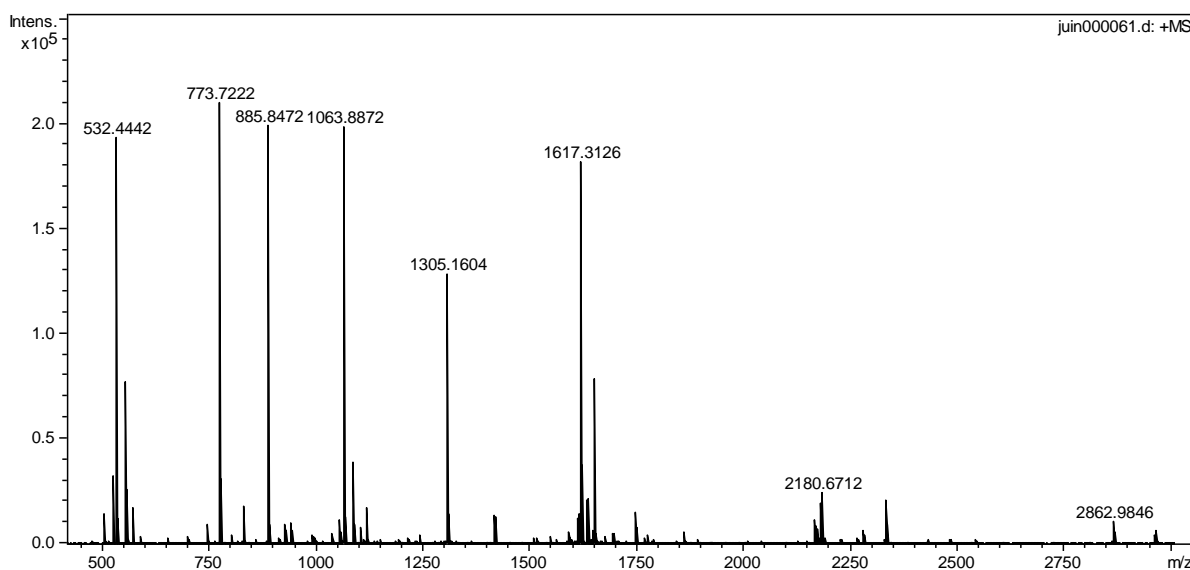


Figure 105 : Spectre ESI-MS d'une phase organique [DEHCNPB] = 0,5 M contactée à une phase aqueuse [Fe] = 0,5 M et [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 5 M et diluée au 1000<sup>e</sup> dans le méthanol. Ionisation en mode positif

La plupart des pics présents sur le spectre sont identifiés dans le Tableau 77.

Tableau 77 : Identification des espèces fer/DEHCNPB

m/z	Attribution	m/z	Attribution
532,4	[HL.H] <sup>+</sup>	1617,3	[(HL) <sub>3</sub> .Na] <sup>+</sup>
554,4	[HL.Na] <sup>+</sup>	1634,5	[(HL) <sub>3</sub> .Ca] <sup>+</sup>
570,4	[HL.K] <sup>+</sup>	1648,2	[HL.L <sub>2</sub> .Fe] <sup>+</sup>
773,7	HL + impureté	1746,2	[HL.L <sub>2</sub> .Fe.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
885,8	HL + impureté	1859,3	(HL) <sub>3</sub> + impureté + Na
1063,9	[(HL) <sub>2</sub> .H] <sup>+</sup>	2164,3	[(HL) <sub>4</sub> .K] <sup>+</sup>
1085,9	[(HL) <sub>2</sub> .Na] <sup>+</sup>	2179,7	[[(HL) <sub>2</sub> .L <sub>2</sub> .Fe] <sup>+</sup>
1101,8	[(HL) <sub>2</sub> .K] <sup>+</sup>	2277,6	[[(HL) <sub>2</sub> .L <sub>2</sub> .Fe.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
1116,8	[L <sub>2</sub> Fe] <sup>+</sup>	2330,6	[L <sub>4</sub> .Fe <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
1305,2	(HL) <sub>2</sub> + impureté	2862,0	[L <sub>5</sub> .Fe <sub>2</sub> .H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
1417,3	(HL) <sub>2</sub> + impureté	2959,6	[L <sub>5</sub> .Fe <sub>2</sub> .(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>

LH représente la DEHCNPB et L la DEHCNPB déprotonée

Quelques impuretés sont présentes et sont liées au fait que le lot de molécule utilisé n'est pur qu'à 92,8%. De nombreuses stœchiométries sont observables pour les complexes mixtes fer/DEHCNPB (identifiés en gras dans le tableau) : (1:2); (1:3); (1:4); (2:4); (2:5). L'observation de complexes présentant deux atomes de fer est sans doute liée au fait que la phase aqueuse contactée est fortement concentrée en fer. Un spectre de fragmentation, appelé spectre MS2, a été réalisé sur l'une de ces espèces contenant deux atomes de fer, l'ion [L<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> (m/z = 2331,55). Ce spectre est présenté sur la Figure 106.



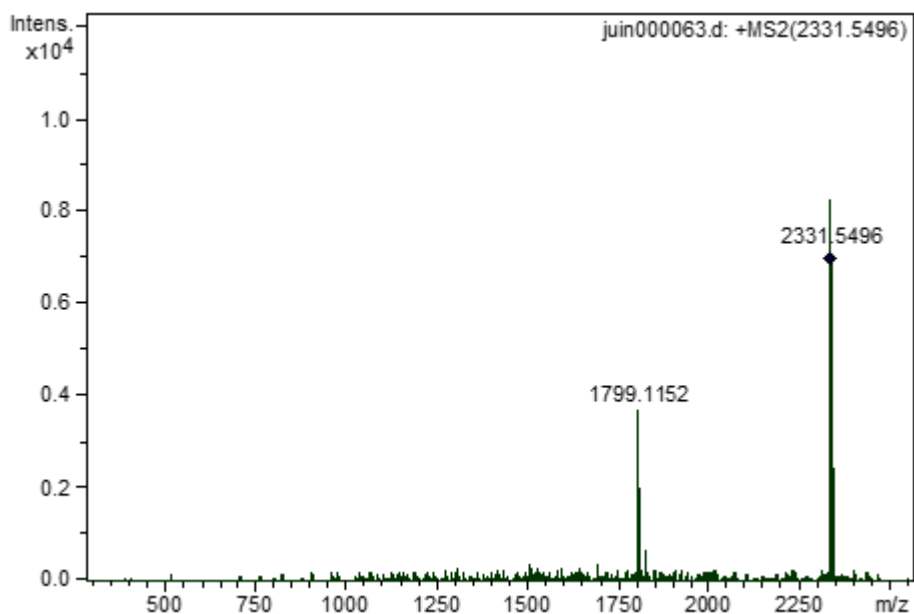


Figure 106 : Spectre de fragmentation ESI-MS de l'ion  $[L_4Fe_2(H_2PO_4)]^+$  ( $m/z = 2331,5$ )

La fragmentation de cette espèce lourde conduit à une espèce de  $m/z = 1799,11$ , correspondant à la perte d'une espèce de  $m/z$  de 532, soit un ion DEHCNPB.H<sup>+</sup>. Les espèces contenant deux atomes de fer sont donc assez stables. Plusieurs ions comportant de l'acide phosphorique, probablement lié par liaison hydrogène à la DEHCNPB, ont été identifiés.

Du point de vue de la stœchiométrie, cette étude montre que l'extraction du fer est assez similaire à celle de l'uranium, avec des complexes fer/DEHCNPB de type 1:2 à 1:4.

#### d. Etude des complexes uranium/DEHCNPB par spectroscopie d'absorption des rayons X

Deux échantillons DEHCNPB/uranium ont été étudiés par spectroscopie d'absorption des rayons X. Ils ont été préparés par extraction liquide-liquide à partir de phases aqueuses nitrate d'uranyle/acide phosphorique et ont été enregistrés en solvant dodécane. La composition de ces échantillons est résumée dans le Tableau 78.

Tableau 78 : Composition des échantillons DEHCNPB/uranium VI préparés pour l'acquisition de spectres EXAFS

	Composition de la $\varphi_{orga}$ après extraction liquide-liquide		Composition de la $\varphi_{aq}$ avant extraction liquide-liquide	
	[DEHCNPB]	$[U(VI)]_{org}$	$[U(VI)]_{aq}$	$[H_3PO_4]$
Echantillon 1	0,1 M	$10^{-2}$ M	$1,01 \cdot 10^{-2}$ M	5 M
Echantillon 2	0,025 M	$10^{-2}$ M	$1,20 \cdot 10^{-2}$ M	5 M

Contrairement à HDEHP et TOPO qui sont des ligands monodentates, DEHCNPB possède deux sites potentiellement complexants portés par les fonctions C=O et P=O. Dans un premier temps, il est donc intéressant de comparer les spectres EXAFS des échantillons HDEHP/TOPO et DEHCNPB (cf. Figure 107)

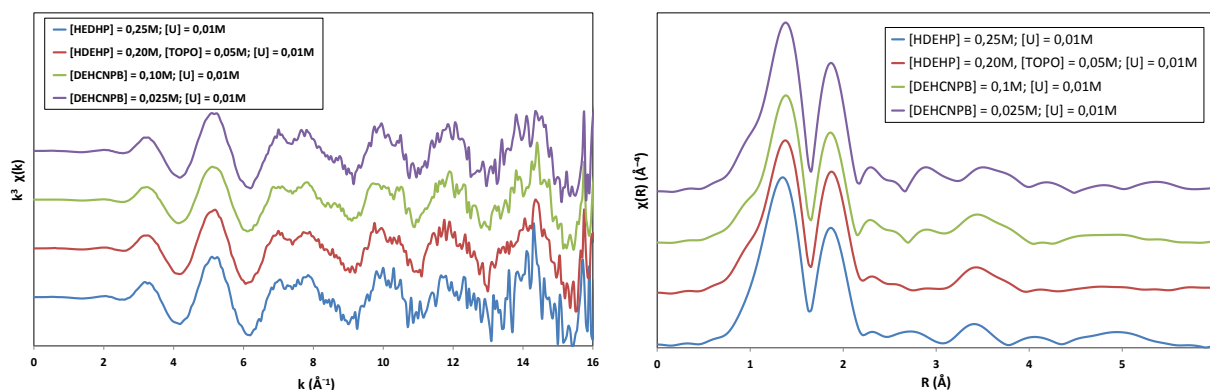


Figure 107 : Comparaison des oscillations EXAFS (à gauche) et des transformées de Fourier (à droite) des échantillons HDEHP/TOPO et DEHCNPB

Les oscillations et les transformées de Fourier EXAFS sont assez semblables. De légères différences sont visibles sur les transformées de Fourier entre 2 et 4 Å. L'étude des spectres EXAFS de ces deux échantillons va permettre de répondre à plusieurs questions concernant le mode de complexation de l'uranium par la DEHCNPB :

- La concentration de DEHCNPB a-t-elle une influence sur la structure du complexe ?
- Les liaisons C=O sont-elles liées à l'uranium comme les liaisons P=O ? En effet, les liaisons P=O complexent généralement plus fortement les cations métalliques et l'étude par spectroscopie infrarouge a montré qu'à faible concentration d'uranium, les C=O n'étaient pas directement liées à l'uranium, il est intéressant d'étudier cette hypothèse.

*i. Influence de la concentration de DEHCNPB*

Afin de pouvoir être comparés, les spectres EXAFS des échantillons de DEHCNPB sont soustraits l'un à l'autre sur la Figure 108.

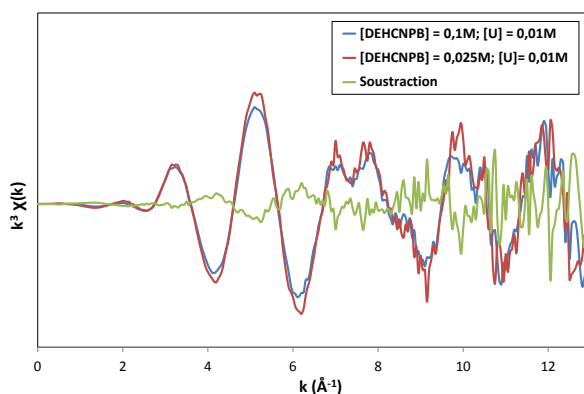


Figure 108 : Oscillations EXAFS et soustraction des oscillations des échantillons uranium/DEHCNPB

Le signal correspondant à la soustraction des oscillations EXAFS présente également des oscillations. Ceci implique qu'il se produit des changements dans la sphère de coordination de l'uranium et donc que les complexes formés ne sont pas identiques. La concentration en DEHCNPB a bien une influence sur la complexation de l'uranyle.

*ii. Implication des liaisons C=O dans la complexation de l'uranium et présence d'eau ou d'acide dans le complexe*

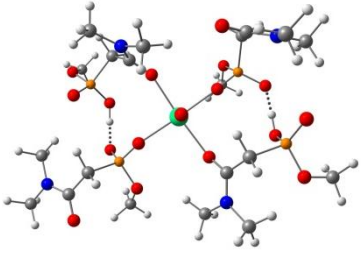
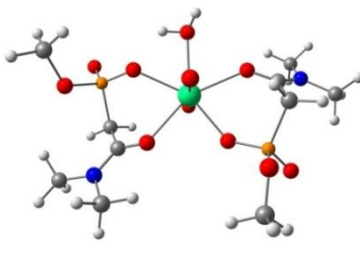
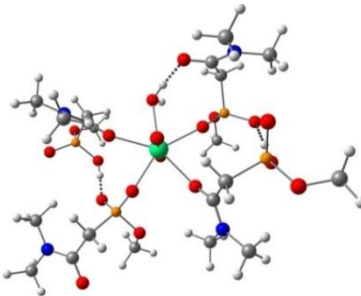
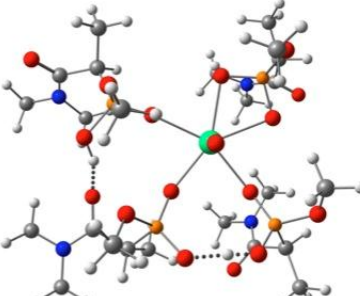
Afin d'ajuster les données expérimentales, des structures de complexes DEHCNPB/uranyle ont été construites à partir d'hypothèses sur la stœchiométrie et la spéciation des complexes :

- Le cation uranyle peut être entouré par deux ou quatre molécules de DEHCNPB

- Les molécules de DEHCNPB peuvent être mono- ou bidentées et complexer l'uranyle par les liaisons C=O ou P=O
- Une molécule d'eau (ou d'acide phosphorique) peut être présente en 1<sup>ère</sup> sphère

Les coordonnées atomiques de ces complexes ont ensuite été utilisées comme données d'entrée dans le logiciel FEFF. Dans le Tableau 79 sont représentés les quatre modèles de structure utilisés pour les ajustements des données EXAFS. Les modèles ont été sélectionnés afin de représenter des environnements atomiques locaux de l'uranium différents. Aucun modèle n'a été sélectionné avec de l'acide phosphorique lié à l'uranium car celui-ci est difficile à différencier d'une DEHCNPB liée par sa fonction POOH.

Tableau 79 : Structures de complexes uranium/DEHCNPB testées pour les ajustements EXAFS

Modèle 1	Modèle 2
	
4 molécules de DEHCNPB monodentées et liées à l'uranyle par 2 liaisons P=O et deux liaisons C=O.	2 molécules de DEHCNPB bidentées, liées à l'uranyle par une liaison P=O et une liaison C=O. 1 H <sub>2</sub> O en 1 <sup>ère</sup> sphère de coordination de l'uranyle
Modèle 3	Modèle 4
	
4 molécules de DEHCNPB monodentées liées à l'uranyle par 2 liaisons P=O et deux liaisons C=O. 1 H <sub>2</sub> O en 1 <sup>ère</sup> sphère de coordination de l'uranyle	4 molécules de DEHCNPB liées à l'uranyle par les liaisons P=O. Une molécule DEHCNPB est bidentée

Sur ces modèles, l'atome d'uranium est représenté en vert, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange, les carbones en gris et les hydrogènes en blanc.

Chacun des quatre modèles a été utilisé pour ajuster les données des deux échantillons.

• Ajustement des données expérimentales de l'échantillon 1 ([DEHCNPB] 0,1M, [U<sub>org</sub>] 0,01M)

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement du spectre EXAFS sont regroupés dans le Tableau 80.

Tableau 80 : Paramètres structuraux liés aux ajustements des spectres EXAFS de l'échantillon 1 ( $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 12,363 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1 \text{ \AA} < R < 6 \text{ \AA}$ )

		Paramètres structuraux			
		Mod.1 – 4(LH)	Mod.2 – 2(LH)+H <sub>2</sub> O	Mod.3 – 4(LH)+H <sub>2</sub> O	Mod.4 – 4(LH)
R-factor		3,3%	3,1%	3,3%	2,6%
Amplitude		1,17(9)	1,03(8)	0,99(9)	0,91(3)
$\Delta E_0$		-0,71(127) eV	-0,22(117) eV	-1,63(109) eV	-2,63(54) eV
Atomes rétrodiffuseurs	U-Oyle	N = 2 R = 1,79 (1) Å $\sigma^2 = 0,0044$ (7)	N = 2 R = 1,79 (1) Å $\sigma^2 = 0,0035$ (7)	N = 2 R = 1,78 (1) Å $\sigma^2 = 0,0034$ (7)	N = 2 R = 1,77 (1) Å $\sigma^2 = 0,0028$ (9)
	U-O(P) <sub>mono</sub>	N = 2 R = 2,34 (1) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 2 R = 2,33 (1) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)	N = 2 R = 2,32 (1) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 3 R = 2,35 (1) Å $\sigma^2 = 0,0024$ (9)
	U-O(P) <sub>bid</sub>	-	-	-	N = 2 R = 2,50 (2) Å $\sigma^2 = 0,0039$ (21)
	U-O(C)	N = 2 R = 2,47 (3) Å $\sigma^2 = 0,0073$ (28)	N = 2 R = 2,42 (2) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 2 R = 2,41 (2) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	-
	U-O(H <sub>2</sub> O)	-	N = 1 R = 2,55 (3) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 1 R = 2,55 (3) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	-
	U-P <sub>mono</sub>	N = 2 R = 3,70 (4) Å $\sigma^2 = 0,0147$ (65)	N = 2 R = 3,63 (2) Å $\sigma^2 = 0,0050$ (17)	N = 2 R = 3,68 (5) Å $\sigma^2 = 0,0039$ (25)	N = 3 R = 3,92 (2) Å $\sigma^2 = 0,0056$ (23)
	U-P <sub>bid</sub>	-	-	-	N = 1 R = 2,72 (13) Å $\sigma^2 = 0,0438$ (282)

\* Facteur de Debye-Waller fixé

L'ensemble des ajustements liés aux quatre modèles présentent des R-factors inférieurs à 5%. Cependant, l'amplitude de l'ajustement lié au modèle 1 n'est pas satisfaisante car trop élevée. Dans le cas de ce modèle, le nombre de coordination autour de l'uranyle est de 4 (deux fonctions C=O et deux fonctions P=O), contrairement aux autres modèles pour lesquels le nombre de coordination est de 5. Il est possible que l'amplitude de l'ajustement augmente artificiellement pour compenser un nombre de coordination insuffisant, indiquant que le modèle 1 n'est pas bon.

Les autres ajustements, liés aux modèles 2,3 et 4 présentent tous des amplitudes et des R-factors corrects. L'ajustement lié au modèle 4 semble être le meilleur, notamment pour l'ajustement des données relatives aux atomes d'oxygène yle (facteur de Debye-Waller le plus faible). Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par spectroscopie IR : l'uranium est extrait par l'intermédiaire des fonctions P=O de la DEHCNPB tandis que les fonctions C=O ne sont pas impliquées.

Les oscillations et transformées de Fourier expérimentales ainsi que les ajustements obtenus à l'aide du modèle 4 sont présentés sur la Figure 109.

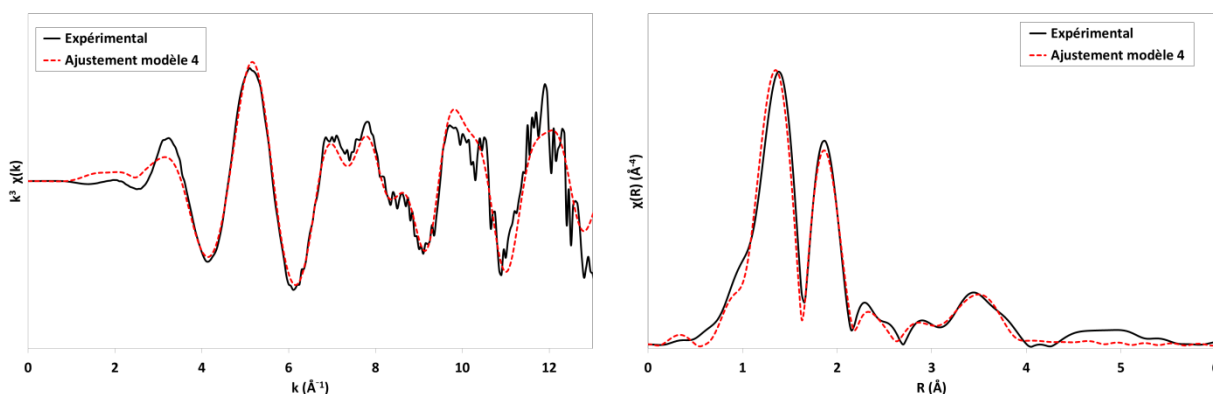


Figure 109 : Oscillations EXAFS (à gauche) et transformée de Fourier (à droite) de l'échantillon 1 et ajustements correspondants

• **Ajustement des données expérimentales de l'échantillon 2 ([DEHCNPB] 0,025M, [U<sub>org</sub>] 0,01M)**

Les paramètres structuraux obtenus après ajustement du spectre EXAFS sont regroupés dans le Tableau 81.

 Tableau 81 : Paramètres structuraux liés aux ajustements des spectres EXAFS de l'échantillon 2 ( $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 12,391 \text{ \AA}^{-1}$  et  $1 \text{ \AA} < R < 6 \text{ \AA}$ )

		Paramètres structuraux			
		Mod.1 – 4(LH)	Mod.2 – 2(LH)+H <sub>2</sub> O	Mod.3 – 4(LH)+H <sub>2</sub> O	Mod.4 – 4(LH)
R-factor		3,5%	2,6%	3,0%	3,0%
Amplitude		1,29(11)	1,19(11)	1,12(9)	1,04(3)
$\Delta E_0$		-1,30(123)	-0,18(147)	-1,69(104)	-2,73(54)
Atomes rétrodiffuseurs	U-Oyle	N = 2 R = 1,78 (1) Å $\sigma^2 = 0,0039$ (7)	N = 2 R = 1,78 (1) Å $\sigma^2 = 0,0035$ (7)	N = 2 R = 1,78 (1) Å $\sigma^2 = 0,0031$ (6)	N = 2 R = 1,77 (1) Å $\sigma^2 = 0,0026$ (8)
	U-O(P) <sub>mono</sub>	N = 2 R = 2,35 (2) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 2 R = 2,35 (10) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 2 R = 2,33 (1) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 3 R = 2,35 (1) Å $\sigma^2 = 0,0025$ (10)
	U-O(P) <sub>bid</sub>	-	-	-	N = 2 R = 2,49 (2) Å $\sigma^2 = 0,0043$ (26)
	U-O(C)	N = 2 R = 2,46 (3) Å $\sigma^2 = 0,0075$ (36)	N = 2 R = 2,41 (11) Å $\sigma^2 = 0,0066$ (238)	N = 2 R = 2,41 (2) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	-
	U-O(H <sub>2</sub> O)	-	N = 1 R = 2,54 (7) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	N = 1 R = 2,55 (3) Å $\sigma^2 = 0,0030$ (0)*	-
	U-P <sub>mono</sub>	N = 2 R = 3,68 (4) Å $\sigma^2 = 0,0169$ (72)	N = 2 R = 3,61 (3) Å $\sigma^2 = 0,0085$ (32)	N = 2 R = 3,62 (5) Å $\sigma^2 = 0,0160$ (57)	N = 3 R = 3,95 (2) Å $\sigma^2 = 0,0039$ (26)
	U-P <sub>bid</sub>	-	-	-	N = 1 R = 3,22 (5) Å $\sigma^2 = 0,0117$ (53)

\* Facteur de Debye-Waller fixé

L'ensemble des ajustements liés aux quatre modèles présentent des R-factors inférieurs à 5%. Cependant, les amplitudes liées aux modèles 1, 2 et 3 ne sont pas satisfaisantes car trop élevées. Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer cette augmentation d'amplitude :

- Dans le cas du modèle 1, il peut s'agir d'un nombre de coordination insuffisant (idem éch. 1).
- Dans le cas des modèles 2 et 3, une molécule d'eau a été rajoutée en 1<sup>ère</sup> sphère. En considérant les oscillations obtenues à partir du chemin de diffusion de l'oxygène de l'eau et celles obtenues pour les chemins de diffusion des oxygènes des fonctions C=O et P=O (voir Figure 110), on s'aperçoit que les

oscillations de l'eau sont en opposition de phase par rapport aux oscillations des autres oxygènes. Pour compenser cette opposition de phase qui a tendance à faire diminuer la contribution des oxygènes, l'amplitude est augmentée artificiellement dans le calcul, indiquant que les modèles 2 et 3 ne conviennent pas pour réaliser les ajustements.

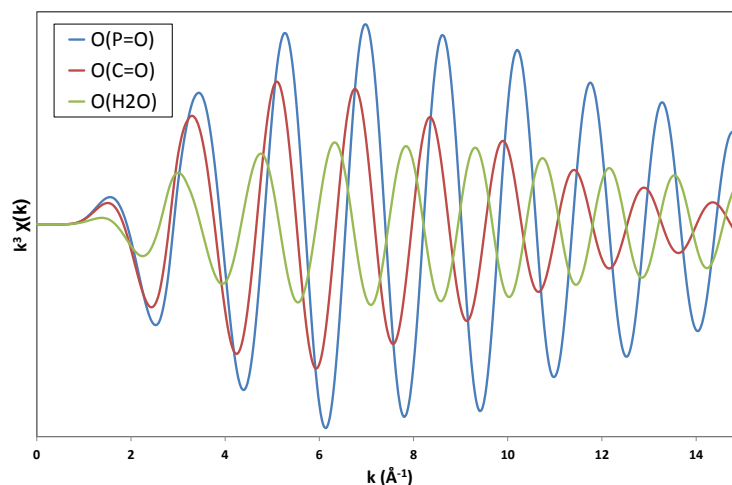


Figure 110 : Oscillations liées aux contributions des oxygènes en 1<sup>ère</sup> sphère du modèle 2

L'ajustement obtenu à l'aide du modèle 4 présente un R-factor et une amplitude corrects. Ces résultats sont compatibles avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge montrant que la DEHCNPB extrait l'uranium par l'intermédiaire des fonctions P=O.

Les oscillations et transformées de Fourier expérimentales ainsi que les ajustements obtenus à l'aide du modèle 4 sont présentés sur la Figure 111.

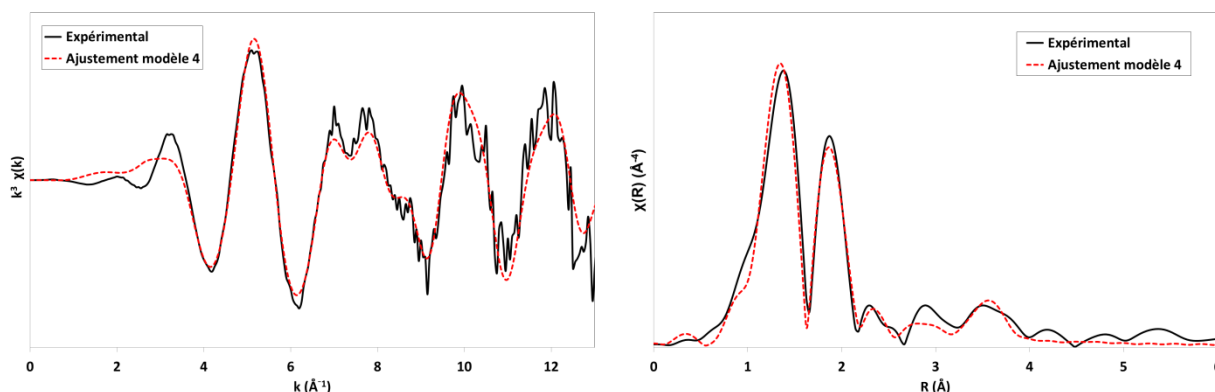


Figure 111 : Oscillations EXAFS (à gauche) et transformée de Fourier (à droite) de l'échantillon 2 et ajustements correspondants

Dans les deux cas (échantillons 1 et 2), c'est le modèle 4 qui a été utilisé pour ajuster les données EXAFS, la stœchiométrie proposée est donc la même dans les deux cas les distances sont comparées dans le Tableau 82.

Tableau 82 : Comparaisons des distances obtenues par les ajustements des échantillons 1 & 2

Atome rétrodiffuseur	Ech 1 – Modèle 4	Ech 2 – Modèle 4
U-Oyle	R = 1,77 Å	R = 1,77 Å
U-O(P) <sub>mono</sub>	R = 2,35 Å	R = 2,35 Å
U-O(P) <sub>bid</sub>	R = 2,50 Å	R = 2,49 Å
U-P <sub>mono</sub>	R = 3,92 Å	R = 3,95 Å
U-P <sub>bid</sub>	R = 2,72 Å	R = 3,22 Å

Les distances obtenues sont quasiment identiques sauf dans le cas de la distance U-P<sub>bid</sub>. Cependant, les facteurs de Debye-Waller associés à l'ajustement de cette distance sont très importants. Cela indique une forte incertitude dans l'ajustement.

L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X des échantillons DEHCNPB/uranyle/dodécane a permis de mettre en évidence que l'effet de la concentration en DEHCNPB existe mais est assez faible. Cette différence se remarque par comparaison des signaux EXAFS mais n'a pas pu être mise en évidence lors des ajustements. Dans les deux cas, le complexe moyen obtenu par les ajustements est de type UO<sub>2</sub>.(DEHCNPB)<sub>4</sub>. Cette étude a également permis de confirmer que seules les fonctions P=O et P-O<sup>-</sup> sont liées à l'uranium..

### e. Conclusion

L'approche moléculaire a permis de montrer que la DEHCNPB existe sous forme associée en phase organique. Elle s'associe comme HDEHP par la formation de liaison hydrogène entre les groupements POOH. Contrairement au TOPO, la fonction amide ne paraît pas participer à cette association.

A faible concentration d'uranium, la DEHCNPB extrait le cation métallique par l'intermédiaire des fonctions P=O et P-O<sup>-</sup>. Contrairement à TOPO qui se lie à l'uranium par sa fonction P=O, la fonction neutre C=O ne se lie pas directement à l'uranium. Cela peut être attribué au caractère moins basique du carbonyle. En revanche, la fonction C=O forme des liaisons de type liaison hydrogène dans le complexe extrait avec un groupement OH d'une molécule liée à l'uranyle. Cette molécule peut être de l'eau, de l'acide phosphorique ou une molécule de DEHCNPB.

Comme pour le système HDEHP/TOPO, l'étude ESI-MS met en évidence l'existence possible de nombreuses stœchiométries. Contrairement au système HDEHP/TOPO, de l'acide phosphorique est détecté dans certains complexes d'uranium. Celui-ci pourrait être coextrait avec l'uranium. D'après l'étude EXAFS, la stœchiométrie privilégiée pour l'extraction de l'uranium est de quatre ligands DEHCNPB pour un cation uranyle lié par les fonctions POOH. L'acide phosphorique lié à l'uranium étant difficile à différencier en EXAFS d'une DEHCNPB liée par sa fonction POOH, il est possible que dans certains complexes l'uranyle soit lié par trois DEHCNPB et un acide phosphorique.

Ainsi, le mécanisme d'extraction de la molécule bifonctionnelle DEHCNPB est différent de celui du système synergique. Pour le système HDEHP/TOPO, l'extractant neutre se lie à l'uranium et peut favoriser la solubilisation du complexe métallique en faisant partir une molécule d'eau liée ou s'additionnant en première sphère. Dans le cas de la molécule bifonctionnelle, à faible concentration en uranium (dans les conditions du procédé), la fonction neutre C=O ne se lie pas directement à l'uranium mais pourrait favoriser la solubilisation du complexe en formant des liaisons hydrogène avec des molécules hydrophiles liées à l'uranium.

### 3. Etude de l'agrégation des molécules bifonctionnelles

Après avoir étudié à l'échelle moléculaire les complexes métal-molécule bifonctionnelle, il est intéressant d'étudier leurs propriétés d'agrégation. Les molécules, dont les propriétés d'agrégation ont été comparées sont rappelées à la Figure 112 ainsi que leurs propriétés d'extraction.

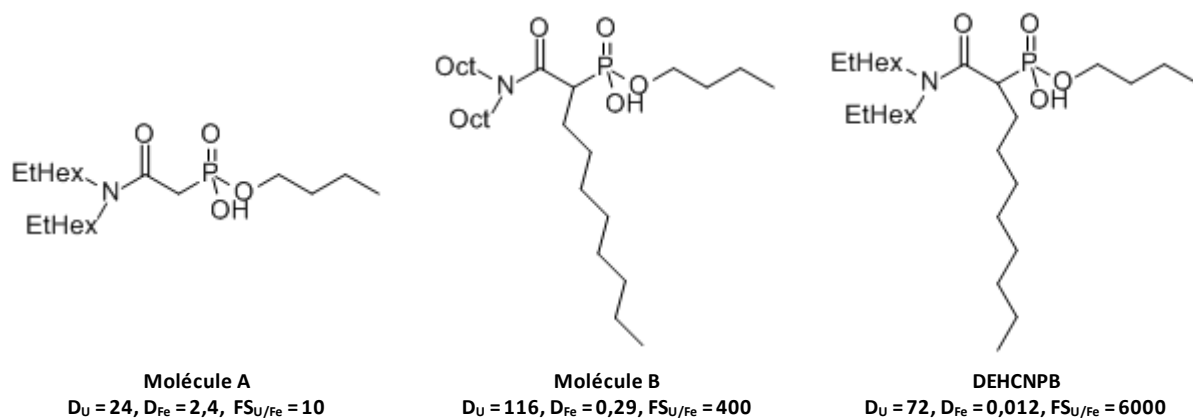


Figure 112 : Molécules bifonctionnelles A, B et DEHCNPB avec leurs propriétés d'extraction

La DEHCNPB diffère des molécules A et B par ses chaînes alkyles. La molécule A ne présente pas de chaîne octyle sur l'espaceur et la molécule B présente des chaînes octyles linéaires à la place des éthylhexyl. Bien que les sites complexants soient identiques, les propriétés d'extraction sont bien différentes. L'objectif de cette partie est donc d'évaluer si les différences de performances d'extraction entre ces molécules sont liées à des propriétés différentes afin de répondre à plusieurs questions :

- La DEHCNPB s'agrège-t-elle plus facilement que les molécules A et B ?
- Quelle est la taille des agrégats formés avec l'uranium ?
- Existe-t-il des différences de propriétés d'agrégation entre molécules bifonctionnelles ?

Pour répondre à ces interrogations, des mesures de tension de surface et de diffusion de rayonnement aux petits angles ont été mises en œuvre. Ce chapitre est conclu par une synthèse des propriétés des molécules bifonctionnelles avec une comparaison au système HDEHP/TOPO.

#### a. Détermination de la CAC par mesure de tension de surface

Des mesures de tension de surface ont été mises en œuvre pour déterminer la CAC des molécules DEHCNPB, A et B dans le dodécane contactées à une phase aqueuse contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique. Les échantillons ont été préparés par extraction liquide-liquide. La composition des échantillons de phase organique est résumée dans le Tableau 83.

Tableau 83 : Composition des phases organiques de molécules bifonctionnelles étudiées par tensiométrie à goutte

[DEHCNPB] (M)	0,001	-	-	-	0,008	0,025	0,05	-	0,075	0,1	0,125	0,175	0,25	0,5	0,8
[Mol. A] (M)	0,001	0,002	0,003	0,004	0,008	0,025	0,05	-	0,075	0,1	0,125	0,175	0,25	-	-
[Mol. B] (M)	0,001	0,002	0,003	0,004	0,008	0,025	0,05	0,06	0,075	0,1	0,125	0,175	0,25	-	-

La même phase aqueuse a été contactée à tous les échantillons, sa composition est rapportée dans le Tableau 84.

Tableau 84 : Composition de la phase aqueuse pour l'étude de tensiométrie à goutte

[U] (mol/L)	[Fe] (mol/L)	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mol/L)
$1,05 \cdot 10^{-3}$	$4,50 \cdot 10^{-2}$	5



Pour chaque molécule, les mesures de tension de surface sont rapportées en fonction de la concentration. Les molécules étudiées étant des tensioactifs, l'augmentation de leur concentration conduit à faire baisser la tension interfaciale entre la phase organique et la phase aqueuse. Celle-ci diminue linéairement avec l'augmentation du logarithme de la concentration jusqu'à atteindre la CAC, lorsque l'interface est saturée en tensioactifs. Sur les graphiques de la Figure 113, la CAC se lit alors graphiquement comme l'abscisse de la rupture de pente. Les valeurs de CAC obtenues sont rapportées dans le Tableau 85.

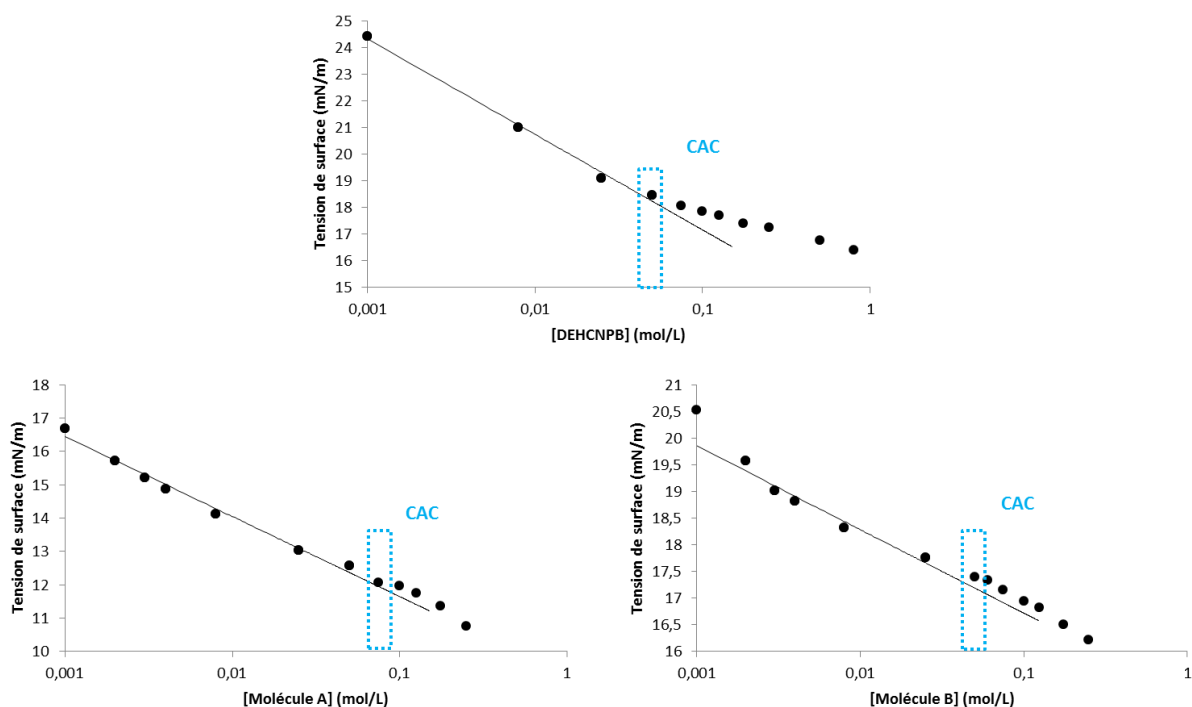


Figure 113 : Mesures de tension de surface de phases organiques des molécules bifonctionnelles DEHCNPB, A et B

Tableau 85 : Valeurs de CAC obtenues par mesure de tension de surface pour les molécules DEHCNPB, A et B

	CAC (mol/L)
DEHCNPB	$6,2 \cdot 10^{-2} < \text{CAC} < 7,2 \cdot 10^{-2}$
Molécule A	$5,0 \cdot 10^{-2} < \text{CAC} < 7,5 \cdot 10^{-2}$
Molécule B	$6,0 \cdot 10^{-2} < \text{CAC} < 7,5 \cdot 10^{-2}$

Les valeurs de CAC sont proches pour les trois molécules et relativement faibles, indiquant que ces molécules s'agrègent facilement, c'est-à-dire à faible concentration. Par contre, ce résultat indique que leurs propriétés d'agrégation sont assez similaires. Les performances de la DEHCNPB ne peuvent donc pas être attribuées à une différence de propriétés d'agrégation. Les mesures de tension de surface ont été complétées par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles pour confirmer l'ordre de grandeur des CAC.

#### b. Détermination de la CAC par mesure de diffusion de neutrons aux petits angles

Les molécules A, B et DEHCNPB, à différentes concentrations dans le dodécane, ont été contactées à une phase aqueuse contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique. Les intensités initiales de ces échantillons ont été rapportées en fonction de la concentration de la phase organique afin de déterminer la CAC pour chaque molécule. La composition des phases organiques est détaillée dans le Tableau 86. La phase aqueuse utilisée est identique aux expériences de tensiométrie à goutte (voir Tableau 84).

Tableau 86 : Composition des phases organiques de molécules bifonctionnelles étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles

[DEHCNPB] (M)	0,001	0,025	0,05	0,075	0,1	0,175	0,25	0,5	-
[Mol. A] (M)	0,001	-	0,05	0,075	-	0,175	0,25	0,5	0,8
[Mol. B] (M)	0,001	-	-	0,075	-	0,175	0,25	0,5	0,8

Sur la Figure 114 sont représentées les mesures d'intensité initiale en fonction de la concentration pour chacune des trois molécules.

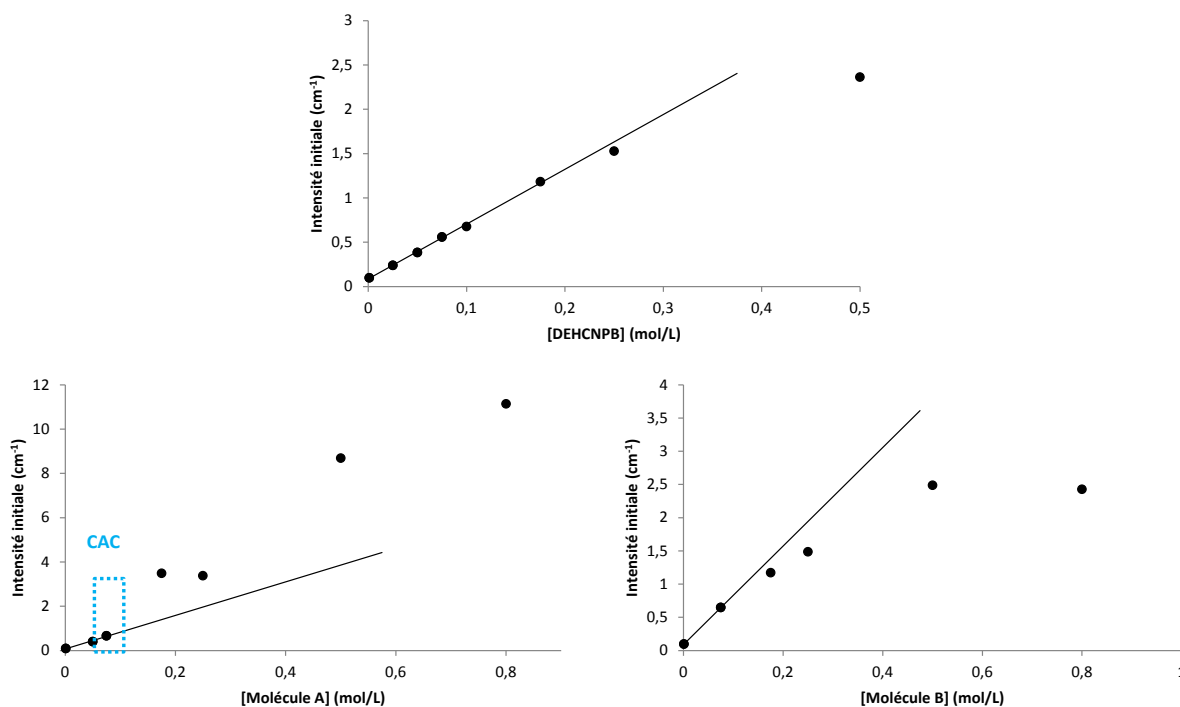


Figure 114 : Mesures d'intensités initiales par diffusion de neutrons aux petits angles des molécules bifonctionnelles DEHCNPB, A et B

Comme aux chapitres 3 et 4, la mesure de la CAC par diffusion de neutrons consiste à déterminer la concentration à partir de laquelle les points expérimentaux sortent d'un régime linéaire. La présence d'agrégats augmente d'abord la diffusion du signal et par conséquent l'intensité du signal. Aux plus fortes concentrations en extractants, les interactions entre agrégats deviennent non négligeables et l'apparition d'un facteur de structure non attractif peut se traduire par une diminution de l'intensité diffusée aux petits angles.

Sur les graphiques de la Figure 114, deux tendances sont observées :

- Sur les graphiques de la DEHCNPB et de la molécule B, aucune augmentation n'est observée pouvant rendre compte d'une CAC. Ce phénomène peut être soit attribué au fait qu'il n'existe pas de transition nette entre les états agrégé et non agrégé, soit parce que la transition entre ces deux états est très progressive, soit parce qu'il n'existe pas réellement d'état monomérique. Il peut aussi être considéré que cette absence d'inflexion à la CAC est due à des interactions entre agrégats intervenant à des concentrations trop proches des CAC attendues pour permettre de distinguer ces deux régimes. Ces deux graphiques ne permettent donc pas de donner de valeur de CAC.
- Sur le graphique correspondant à la molécule A, une augmentation d'intensité est observable à partir d'une concentration de 0,075 mol/L, correspondant à la valeur de la CAC. Cette valeur est comparable à la valeur trouvée par tensiométrie à goutte, confirmant que la molécule A s'agrège facilement. L'intensité diffusée diminue ensuite après 0,5 mol/L à cause des interactions entre les espèces

Les mesures de tension surface et de diffusion de neutrons aux petits angles permettent d'estimer les CAC des molécules bifonctionnelles contactées entre 0,05 et 0,075 mol/L.

Les CAC des molécules A et B sont similaires à celle obtenue pour la DEHCNPB. Comme la CAC peut être reliée à l'énergie nécessaire pour former un agrégat, il en ressort que les bonnes performances d'extraction de la DEHCNPB ne peuvent donc pas être attribuées à une agrégation énergétiquement plus favorable.

Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées sur ces mêmes molécules, contactées ou non à une phase aqueuse contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique, afin d'étudier plus en détail la structure des agrégats formés par ces molécules, c'est l'objet du paragraphe suivant.

### c. Traitement qualitatif des données de diffusion de rayonnement aux petits angles

Les molécules DEHCNPB, A et B contactées à la phase aqueuse de référence (voir Tableau 84) et non contactées ont été mesurées par diffusion de neutrons aux petits angles pour une concentration de 0,1 mol/L.

#### i. Molécules bifonctionnelles non contactées

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles des molécules non contactées sont présentés sur la Figure 115.

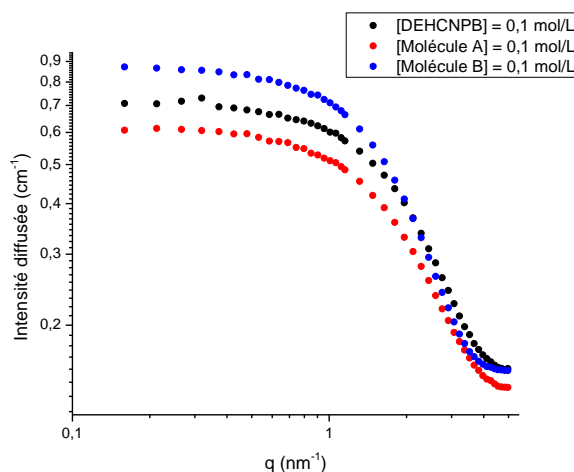


Figure 115 : Spectres SANS des molécules A, B et DEHCNPB non contactées à 0,1 mol/L

L'étude de ces spectres montre que :

- Les spectres des molécules A et DEHCNPB sont similaires en termes de forme sur toute la gamme d'angles mais différent par l'intensité qui est à la fois proportionnelle aux nombres d'objets diffusants, à leur volume et au contraste entre le solvant et les agrégats.
- Le spectre de la molécule B diffère par sa forme, il est plus pentu entre 1 et 3 nm<sup>-1</sup>.
- Les spectres de la DEHCNPB et de la molécule B sont plus intenses aux grands angles, correspondant au signal de l'incohérent, ce qui peut indiquer que ces molécules extraient plus d'eau et d'acide que la molécule A.

Après observation des molécules étudiées, on s'attend à ce que la molécule A ait des propriétés supramoléculaires bien différentes des molécules B et DEHCNPB car elle ne possède pas de chaîne octyle sur l'espaceur, ce qui lui confère un volume moindre. Ceci peut expliquer les observations faites sur la Figure 115 : l'intensité aux petits angles est moindre pour la molécule A. Cette observation peut être attribuée au fait que cette molécule forme des agrégats plus petits.

En comparant les molécules B et DEHCNPB, qui diffèrent par les chaînes octyles ou ethylhexyles portées par l'atome d'azote, il apparaît que la molécule B forme de plus gros agrégats, présentant une intensité supérieure et une chute plus pentue aux moyens angles, indiquant que le volume des agrégats formés par B est plus

important. Les chaînes de ces deux molécules présentent un nombre total d'atomes de carbone identique, mais la ramification et la différence de pénétration des chaînes du solvant dans la couronne des agrégats semblent impliquer que des chaînes octyles conduisent à des tailles d'agrégats plus grandes.

ii. Molécules bifonctionnelles contactées à la phase aqueuse de référence

Les spectres de diffusion de neutrons aux petits angles des molécules contactées sont présentés sur la Figure 116.

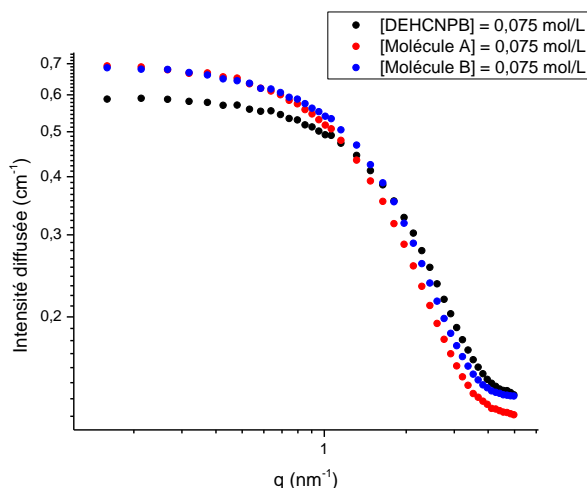


Figure 116 : Spectres SANS des molécules A, B et DEHCNPB à 0,075 mol/L contactées à une phase aqueuse  $[U] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{Fe}] = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5 \text{ M}$

Les concentrations d'espèces métalliques extraites sont rapportées dans le Tableau 87.

Tableau 87 : Concentrations d'espèces métalliques extraites par les molécules bifonctionnelles

	Molécule A	Molécule B	DEHCNPB
$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$ (mol/L)	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
$[\text{FePO}_4]$ (mol/L)	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-4}$
Total espèces métalliques extraites (mol/L)	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$

Sur les spectres de la Figure 116, on remarque que :

- Le spectre de la molécule A présente une forte intensité aux petits angles et une chute de l'intensité diffusée avant les autres spectres. Ceci indique que les agrégats formés par la molécule A présentent un volume plus grand que les molécules B et DEHCNPB. Ceci est compatible avec le fait que c'est cette molécule qui extrait le plus d'espèces métalliques.
- Le signal associé à la molécule B est plus intense aux petits angles que celui de la DEHCNPB. Ces signaux se rejoignent ensuite aux grands angles. Les agrégats formés par B sont donc probablement plus volumineux que ceux formés par la DEHCNPB. Dans ce cas également, le signal lié à l'incohérent pour les molécules B et DEHCNPB est plus important que celui de la molécule A, indiquant une plus grande extraction d'eau et d'acide

Plus globalement, l'analyse qualitative des spectres SANS des molécules bifonctionnelles montre que les molécules A et B s'agrègent de manière similaire à DEHCNPB. Les faibles variations d'intensité observées sont justifiables par les différences intrinsèques de ces molécules ou par leurs différentes propriétés d'extraction. Cependant, il n'apparaît pas de différence significative des modes d'agrégations supramoléculaires de ces molécules pouvant être à l'origine de leurs performances d'extraction différentes.

**d. Ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles**

Les données de diffusion de rayonnement obtenues pour la DEHCNPB ont ensuite été ajustées avec la même méthodologie que celle décrite aux chapitres 3 et 4.

*i. Exemple d'ajustement simultané des données SANS/SAXS*

L'ajustement simultané des données SAXS/SANS a été réalisé en utilisant les répartitions de nombres d'agrégation présentée sur la Figure 117. La même répartition a été utilisée pour ajuster les échantillons contactés et non contactés car leurs signaux SANS se superposent sur toute la gamme d'angles. Les ajustements sont présentés sur la Figure 118. Il est à noter que pour la diffusion de rayons X, seul le signal correspondant à l'échantillon de DEHCNPB non contacté est disponible.

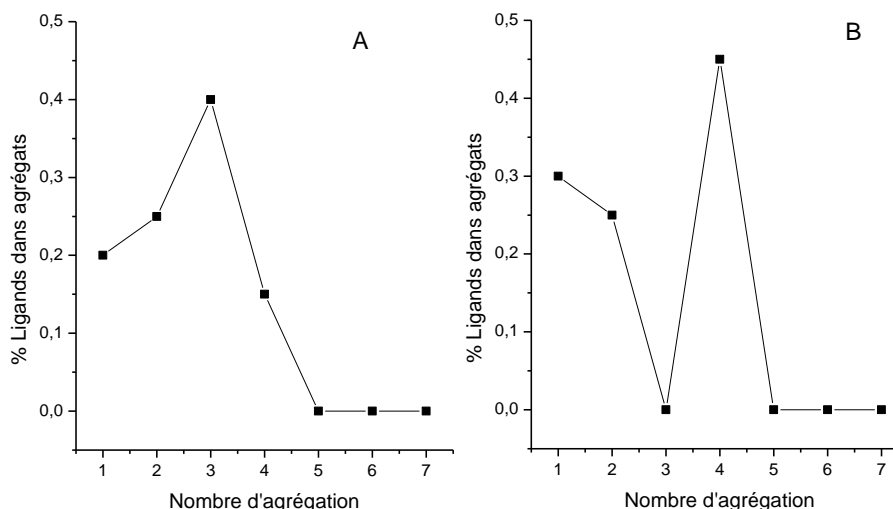


Figure 117 : Répartitions de nombres d'agrégation utilisées pour ajuster simultanément les données de diffusion de rayonnement aux petits angles

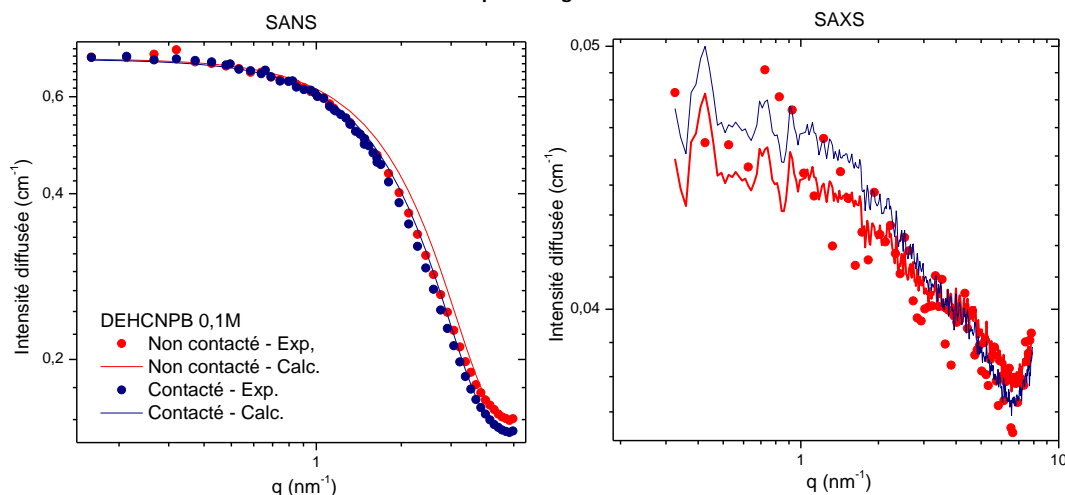


Figure 118 : Exemple d'ajustement simultané des données SAXS/SANS

Des ajustements très proches ont été obtenus avec les deux répartitions de nombres d'agrégation présentées à la Figure 117. La première répartition (A) correspond à une polydispersité de largeur similaire à celles testées pour les ajustements liés au système HDEHP/TOPO et sans contraindre les proportions de nombres d'agrégation correspondant aux monomères et aux tailles des complexes décrits par les autres techniques. La deuxième répartition de nombres d'agrégation (B) a été testée pour vérifier que l'ajustement des données de diffusion n'est pas en contradiction avec les résultats des autres techniques : la fraction de monomères est fixée par la CAC obtenue expérimentalement, et un nombre d'agrégation majoritaire de 4 a été fixé pour être en accord avec les résultats de spectrométrie de masse et de spectroscopie d'absorption des rayons X. Les

tailles de cœur et d'agrégats ainsi que les nombres d'agrégation moyens obtenus à l'issue des ajustements sont présentés dans le Tableau 88.

**Tableau 88 : Paramètres obtenus après ajustement des données SAXS/SANS**

	DEHNCPB non contactée	DEHNCPB contactée
Nag moyen	2,6	2,6
$R_{\text{cœur}} (\text{Å})$	3,6	3,7
$R_{\text{agrégat}} (\text{Å})$	8,1	8,1

Ces résultats montrent que la taille de l'agrégat évolue peu après contact avec la phase aqueuse. Les agrégats de DEHNCPB ne semblent pas être nucléés par l'eau, l'acide phosphorique ou l'uranyle.

ii. Orientation du groupement butyle dans l'agrégat

La molécule de DEHNCPB possède une chaîne butyle sur la fonction acide phosphonique (voir Figure 119). Ce groupement étant proche des parties polaires de la molécule, il est difficile de définir son positionnement dans l'agrégat, à l'intérieur du cœur polaire ou dans la couronne de l'agrégat.

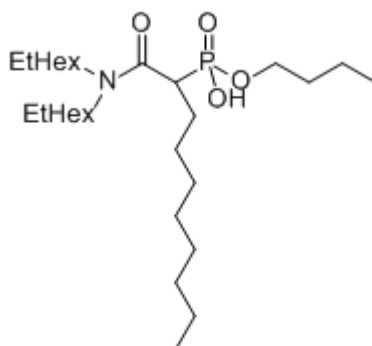


Figure 119 : Molécule de DEHNCPB

Le premier ajustement présenté au paragraphe précédent a été réalisé en considérant que le groupement butyle se situe dans la couronne de l'agrégat. Un deuxième ajustement, présenté sur la Figure 120, a été réalisé en considérant que le groupement butyle se situe dans le cœur de l'agrégat.

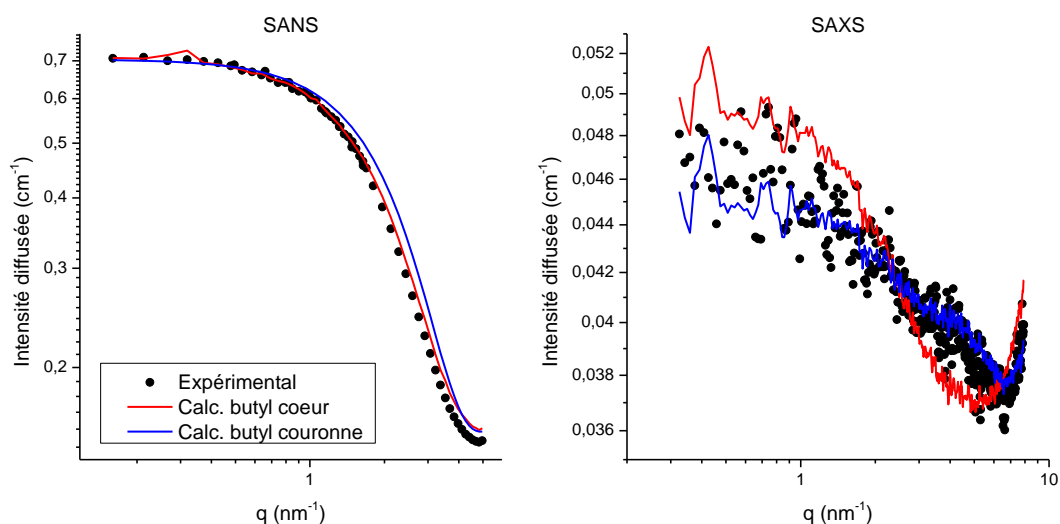


Figure 120 : Ajustement des données SAXS avec le groupement butyle dans le cœur ou la couronne de l'agrégat

Comme attendu, les résultats des ajustements sont quasi identiques dans le cas de la diffusion de neutrons. Par contre, la diffusion de rayons X montre que l'ajustement le plus adapté est l'ajustement qui correspond au

groupement butyle dans la couronne car il suit mieux la tendance des données expérimentales. Le groupement butyle est donc considéré comme faisant partie de la couronne apolaire des agrégats.

iii. Comparaison des tailles d'agrégats pour les systèmes HDEHP/TOPO et DEHCNPB

Sur la Figure 121 sont rapportées les paramètres obtenus à l'issue des ajustements pour les systèmes HDEHP/TOPO et DEHCNPB.

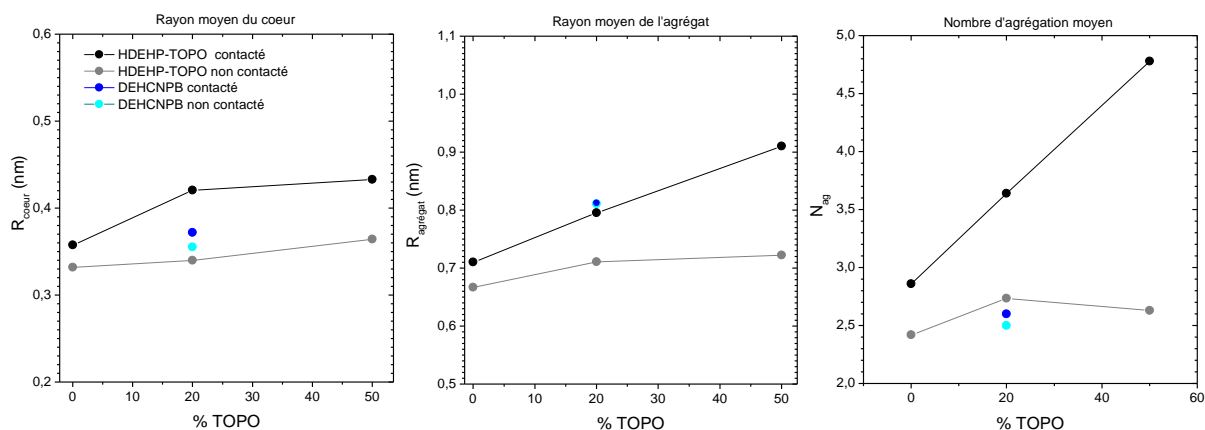


Figure 121 : Comparaison des tailles de cœur, d'agrégat et des nombres d'agrégation moyens pour les systèmes HDEHP/TOPO et DEHCNPB

Ces résultats montrent la DEHCNPB contactée à la phase aqueuse contenant des sels de fer et d'uranyle et de l'acide phosphorique présente un rayon moyen d'agrégat similaire à celui du système HDEHP/TOPO contacté à la même phase aqueuse. Les volumes d'agrégat sont donc proches dans les deux cas. De même, les rayons de cœur des agrégats de DEHCNPB sont proches de ceux du système HDEHP/TOPO. Les résultats portant sur les nombres d'agrégation de la DEHCNPB sont eux aussi proches des nombres d'agrégation obtenus pour le système HDEHP/TOPO non contacté, soit non nucléé par l'acide extrait.

La DEHCNPB présente une CAC du même ordre de grandeur que le système HDEHP/TOPO au ratio synergique de 20%, et des tailles d'agrégats similaires à celles du système HDEHP/TOPO. La taille globale d'agrégat est même très proche de celle du système HDEHP/TOPO dans le cas du ratio synergique de 20% pour le système contacté. Cette observation peut permettre de conforter l'hypothèse soulevée au chapitre précédent : la synergie pourrait résulter d'un volume optimal d'agrégat particulièrement bien adapté au cation uranyle.

## Conclusion

L'approche moléculaire a permis de montrer que la DEHCNPB existe sous forme associée en phase organique. Elle s'associe comme HDEHP par la formation de liaison hydrogène entre les groupements POOH. Contrairement au TOPO, la fonction amide ne participe pas à cette association.

A faible concentration d'uranium, la DEHCNPB extrait le cation métallique par l'intermédiaire des fonctions P=O (ou P-O<sup>-</sup>). Contrairement à TOPO qui se lie à l'uranium par sa fonction P=O, la fonction neutre C=O ne se lie pas directement à l'uranium. Cela peut être attribué au caractère moins basique du carbonyle. En revanche, la fonction C=O forme des liaisons de type liaison hydrogène dans le complexe extrait avec un groupement OH d'une molécule liée à l'uranyle. Cette molécule peut être de l'eau, de l'acide phosphorique ou une molécule de DEHCNPB.

Comme pour le système HDEHP/TOPO, l'étude par spectrométrie de masse met en évidence l'existence possible de nombreuses stœchiométries. Contrairement au système HDEHP/TOPO, de l'acide phosphorique est détecté dans certains complexes d'uranium. Celui-ci pourrait être coextrait avec l'uranium. D'après l'étude EXAFS, l'environnement atomique local autour de l'uranium semble très similaire pour les systèmes HDEHP/TOPO et DEHCNPB, les distances uranium-oxygène déterminées par EXAFS étant comparables. La stœchiométrie privilégiée pour l'extraction de l'uranium est de quatre ligands DEHCNPB pour un cation uranyle lié par les fonctions P=O ou P-O<sup>-</sup>. L'acide phosphorique lié à l'uranium étant difficile à différencier en EXAFS d'une DEHCNPB liée par sa fonction POOH, il est possible que dans certains complexes l'uranyle soit lié par trois DEHCNPB et un acide phosphorique. L'extraction du fer par DEHCNPB semble assez similaire à celle de l'uranium en termes et de fonctions chimiques impliquées dans l'extraction et de stœchiométrie.

Ainsi, le mécanisme d'extraction de la molécule bifonctionnelle DEHCNPB est différent de celui du système synergique. Pour le système HDEHP/TOPO, l'extractant neutre se lie à l'uranium et peut favoriser la solubilisation du complexe métallique en faisant partir une molécule d'eau liée ou s'additionnant en première sphère. Dans le cas de la molécule bifonctionnelle, à faible concentration en uranium (dans les conditions du procédé), la fonction neutre C=O ne se lie pas directement à l'uranium mais peut favoriser la solubilisation du complexe en formant des liaisons hydrogène avec des molécules hydrophiles liées à l'uranium.

L'étude des propriétés supramoléculaires des molécules bifonctionnelles indiquent que ces molécules présentent des CAC faibles et donc qu'elles s'agrègent facilement. L'ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles a permis de montrer que les volumes d'agrégat formés par la DEHCNPB sont très proches de ceux formés dans le système HDEHP/TOPO dans les mêmes conditions, et ce pour une concentration significativement plus faible. Ce résultat permet d'envisager l'hypothèse qu'il existe un volume d'agrégat « idéal » qui permettrait d'extraire le cation uranyle de façon privilégiée. Contrairement au système HDEHP/TOPO, il n'est pas observé d'augmentation du nombre d'agrégation en présence d'acide phosphorique car la DEHCNPB extrait très peu d'acide.





## **Conclusion générale**



L'objectif de ce travail de thèse était d'identifier les éléments clés à l'origine de la synergie d'extraction de l'uranium des minerais phosphoriques par un procédé combinant un extractant acide et un extractant solvant. Dans ce système, l'ajout d'un extractant neutre (TOPO) à l'extractant acide (HDEHP) augmente sa capacité à extraire l'uranium de manière significative pour un ratio molaire de TOPO de 20%. Une approche multi-échelle a été mise en place pour comprendre cette extraction synergique centrée autour du ratio de TOPO de 20%, consistant à sonder plusieurs niveaux d'organisation dans la phase organique, des interactions métal-ligand jusqu'à l'organisation des agrégats d'extractants.

Cette étude s'est articulée autour de trois principaux axes, permettant chacun d'apporter de nouveaux éléments de compréhension aux mécanismes synergiques :

- Le premier axe a consisté à étudier le système extractant sans contact avec des espèces métalliques. Cette première étude a permis de déterminer si l'origine de la synergie se trouve dans une organisation particulière des extractants ou si elle est initiée par la présence d'espèces métalliques.
- Le deuxième axe s'est concentré sur l'étude des phases organiques après contact avec les sels métalliques d'uranium et de fer. Cette étude a permis de préciser le rôle de l'extractant solvant dans l'extraction de l'uranium et de sonder l'organisation des agrégats d'extractants. L'extraction du fer a également été étudiée dans cette partie et comparée à celle de l'uranium.
- Le dernier axe a porté sur l'étude de nouveaux composés bifonctionnels, synthétisés pour regrouper au sein d'une même molécule les fonctions échangeur acide et extractant-solvant. Ces molécules présentant de très bonnes performances en termes d'extraction de l'uranium ou de sélectivité uranium/fer, il était intéressant de mettre en œuvre la même approche multi-échelle pour comparer les propriétés de ces nouveaux composés à celles du système de référence HDEHP/TOPO.

L'étude des phases organiques avant contact avec des espèces métalliques a permis de décrire les modifications structurales des complexes et des agrégats induites par l'ajout du ligand neutre TOPO. La présence de nombreuses espèces mixtes a été mise en évidence, faisant intervenir des interactions de type liaison hydrogène entre les groupes fonctionnels neutres et acides des deux ligands. Les études sur la stoechiométrie des espèces mixtes montrent que ces espèces sont très polydisperses. Outre la formation d'espèces mixtes, l'ajout de l'extractant neutre modifie également les propriétés d'extraction d'eau et d'acide en favorisant leur extraction en quantité significative en phase organique.

Pour identifier les modifications des propriétés d'agrégation du système non contacté, les CAC ont été mesurées par VPO et diffusion des neutrons. Il apparaît que les valeurs de CAC ne présentent pas d'inflexion particulière au ratio synergique. L'étude supramoléculaire des phases non contactées a également montré que les phases organiques sont constituées d'agrégats de nombre d'agrégation moyen légèrement supérieur à 2 quel que soit le ratio de ligand neutre et que ce nombre ne varie pas avec la quantité d'eau dans les phases. L'ajustement simultané des données de diffusion de rayons X et de neutrons a été réalisé en prenant un modèle cœur-coquille pour simuler les agrégats et a confirmé que la taille moyenne des agrégats ne présente pas d'inflexion particulière au ratio synergique.

Ces résultats tendent à montrer que la synergie d'extraction n'est pas due à une propriété d'agrégation ou d'association synergique intrinsèque du couple HDEHP/TOPO mais est plutôt inhérente à la présence d'espèces métalliques.

La même approche a été appliquée aux phases organiques contactées à de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique. De nombreuses espèces mixtes ont été mises en évidence, impliquant les deux extractants et l'uranium, ce qui confirme que le TOPO participe à l'extraction de l'uranium. Il a été montré que le TOPO s'insère en première sphère de coordination de l'uranium. Les complexes présentent une grande polydispersité et il n'y a pas de stoechiométrie privilégiée comme le laissait penser l'étude bibliographique. Cette étude a mis en évidence deux mécanismes possibles pour la participation du TOPO à la complexation, l'un par substitution (le ligand neutre remplace une molécule d'eau ou d'un ligand acide autour de l'uranium) et l'autre par addition (le ligand neutre diminue la denticité du ligand acide bidenté pour s'insérer dans le complexe).

Les propriétés supramoléculaires de ce système ont montré que les CAC sont plus faibles que dans le cas du système non contacté, et présentent un minimum au ratio synergique. De même, les nombres d'agrégation moyens sont légèrement plus élevés en présence de cations, et présentent une légère augmentation au ratio synergique pour les phases ne contenant pas d'acide phosphorique (résultats de dynamique moléculaire). L'ajustement des données de diffusion de rayonnement X et neutrons réalisé sur des phases semblables à celles du procédé, présentant une forte concentration d'acide phosphorique, montre également un nombre d'agrégation moyen encore plus élevé, et dans ce cas croissant avec le ratio de TOPO. Ces observations montrent que selon la quantité d'acide présent en phase organique, l'agrégation est d'abord nucléée par l'uranium puis par l'acide phosphorique très concentré dans les conditions du procédé.

Afin d'émettre quelques hypothèses vis-à-vis des origines du synergisme, les résultats de cette étude sont résumés ci-dessous :

- Il apparaît que les complexes présentant un ligand TOPO en plus sont mieux solubilisés dans la phase organique. Plus le ratio molaire de TOPO augmente dans la solution plus le nombre de complexes mixtes formés augmente. Cependant, il n'y a pas de complexe privilégié au ratio de TOPO de 20%. D'un point de vue supramoléculaire, sans métaux, ni acide phosphorique, aucune agrégation privilégiée n'apparaît au ratio synergique. En présence d'uranyle, mais sans acide phosphorique, quelques agrégats plus gros, nucléés par l'uranyle, apparaissent au ratio synergique.
- En présence d'uranyle et d'acide phosphorique, on observe une augmentation de l'agrégation, due à la forte concentration d'acide phosphorique solubilisée. Une agrégation un peu plus favorable persiste à 20%, qui peut être attribuée aux quelques agrégats contenant de l'uranyle qui sont plus gros et en plus grande quantité à 20 %.

En conclusion, il semble que l'augmentation de l'extraction d'uranium avec l'ajout de TOPO peut s'expliquer par la chimie de coordination autour de l'uranyle mais que cette synergie est en compétition avec la forte extraction d'acide. Ainsi, cette compétition contribue à faire diminuer l'extraction d'uranium au-delà du ratio de 20% de TOPO.

Cette hypothèse est aussi en accord avec une synergie due à une minimisation de l'énergie de courbure du film interfacial au ratio synergique. En assimilant le système HDEHP/TOPO à une microémulsion eau dans huile, il peut être considéré que l'ajout du ligand TOPO permet de faire diminuer la rigidité du film interfacial formé par les extractants et ainsi augmenter la part de solutés extraits. L'existence au ratio synergique serait alors attribuée à une courbure optimale du film interfacial, perturbée au-delà de 20% par une trop forte extraction d'acide phosphorique.

En dernier lieu, l'approche multi-échelle a été appliquée sur les molécules bifonctionnelles, et plus particulièrement sur la DEHCNPB, qui comporte une fonction amide (fonction extractant-solvant) et une fonction acide phosphonique (échangeur cationique). Tout comme le système HDEHP/TOPO, la DEHCNPB se trouve sous forme agrégée en phase organique lorsqu'elle n'est pas en contact avec les espèces métalliques. Cependant cette molécule, ainsi que les autres molécules de la même famille, s'agrège à des concentrations beaucoup plus faibles que le système HDEHP-TOPO et ne co-extrait pas ou peu d'eau et d'acide phosphorique. Les molécules de DEHCNPB s'associent par création de liaison hydrogène entre les fonctions acide phosphorique, comme pour le ligand HDEHP. L'extraction de l'uranium a lieu via les fonctions P=O, comme avec les ligands HDEHP et TOPO. Contrairement au ligand neutre TOPO, la fonction carbonyle moins basique, n'est pas directement liée à l'uranium. Elle ne s'insère pas en première sphère et ne remplace pas des molécules d'eau ou d'acide. Cependant elle peut stabiliser les complexes en formant des liaisons hydrogène avec des molécules hydrophiles liées à l'uranium. Ainsi le mécanisme est différent de celui observé pour HDEHP/TOPO. La forte aptitude à extraire de la DEHCNPB peut être liée à la formation de ces complexes ainsi qu'à la faible quantité d'eau et d'acide phosphorique extraits par la fonction amide. Les ajustements des données de diffusion de rayonnement aux petits angles ont permis de montrer que la taille des agrégats de DEHCNPB ne change pas après contact avec une phase aqueuse contenant de l'uranium, du fer et de l'acide phosphorique. Contrairement au système synergique, il y a peu d'acide phosphorique extrait et de ce fait pas de nucléation des agrégats par l'acide phosphorique. Les bonnes performances de la DEHCNPB semblent donc

être liées au fait que la molécule combine les propriétés nécessaires à la complexation de l'uranyle, tout en n'extrayant pas d'eau ou d'acide phosphorique.

En perspective de l'étude concernant le système HDEHP/TOPO, le rôle joué par l'acide serait à approfondir en étudiant notamment l'effet sur les mécanismes d'autres acides que l'acide phosphorique. Il serait également intéressant d'envisager l'extraction par une approche thermodynamique en calculant les grandeurs thermodynamiques associées aux différents équilibres d'extraction et d'agrégation pour mieux décrire les équilibres d'extraction. Une autre approche possible consisterait à étudier l'énergie de courbure des petites micelles inverses formées par les ligands HDEHP et TOPO pour déterminer si la synergie peut être corrélée à une minimisation de l'énergie de courbure au ratio synergique. Enfin l'étude d'autres ions yU, tels que le neptunyle ou le plutonyle, permettrait de déterminer si la géométrie du cation métallique joue un rôle important dans l'extraction et si la synergie existe également pour ces deux cations.

Concernant l'étude sur les molécules bifonctionnelles, il faudrait approfondir l'étude des molécules de cette famille autre que la DEHCNPB. Des simulations de dynamique moléculaire pourraient apporter des informations supplémentaires sur le mode de coordination de ces ligands. Ces calculs permettraient également d'approfondir la description des propriétés supramoléculaires des molécules bifonctionnelles. De même, il pourrait être envisagé d'étudier plus en détail la famille de molécules bifonctionnelles qui reproduisent au mieux le système HDEHP/TOPO (famille comportant les fonctions oxyde de phosphine et acide phosphonique) pour en comparer les performances avec la DEHCNPB.



# Annexes





## Annexe A : Annexe expérimentale

### Produits chimiques utilisés :

- HDEHP : Aldrich, pureté 97%
- TOPO : Aldrich, pureté 99%
- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  : sous forme de solution obtenue par dissolution de cristaux de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo) dans de l'acide nitrique à 0,17 mol/L
- $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  : Sigma Aldrich
- Acide phosphorique : Sigma Aldrich,  $\geq 85$  % (massique)
- Dodécane : Sigma Aldrich, pureté  $\geq 99$ %
- Dodécane deutéré : Eurisotop
- Heptane : Sigma Aldrich, pureté  $\geq 99$ %
- DEHCNPB : synthétisée par Pharmasynthèse et à l'ICSM par les équipes du LTSM
- Molécules A, B et C : synthétisées à l'ICSM par les équipes du LTSM

### Spectrophotométrie UV-visible

Pour cette série, les phases aqueuses ont directement été contactées à des phases organiques contenant de l'HDEHP et du TOPO (le TOPO n'a pas été ajouté après l'extraction liquide-liquide).

**Tableau 89 : Préparation des échantillons par extraction liquide-liquide pour la spectrophotométrie UV-visible**

Phase organique, solvant dodécane :								
[HDEHP] (mol/L)	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15
[TOPO] (mol/L)	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
% TOPO	0	10	20	30	40	50	60	70
Phase aqueuse : [U] = $5,25 \cdot 10^{-2}$ M, [Fe] = $4,46 \cdot 10^{-2}$ M, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5$ M								

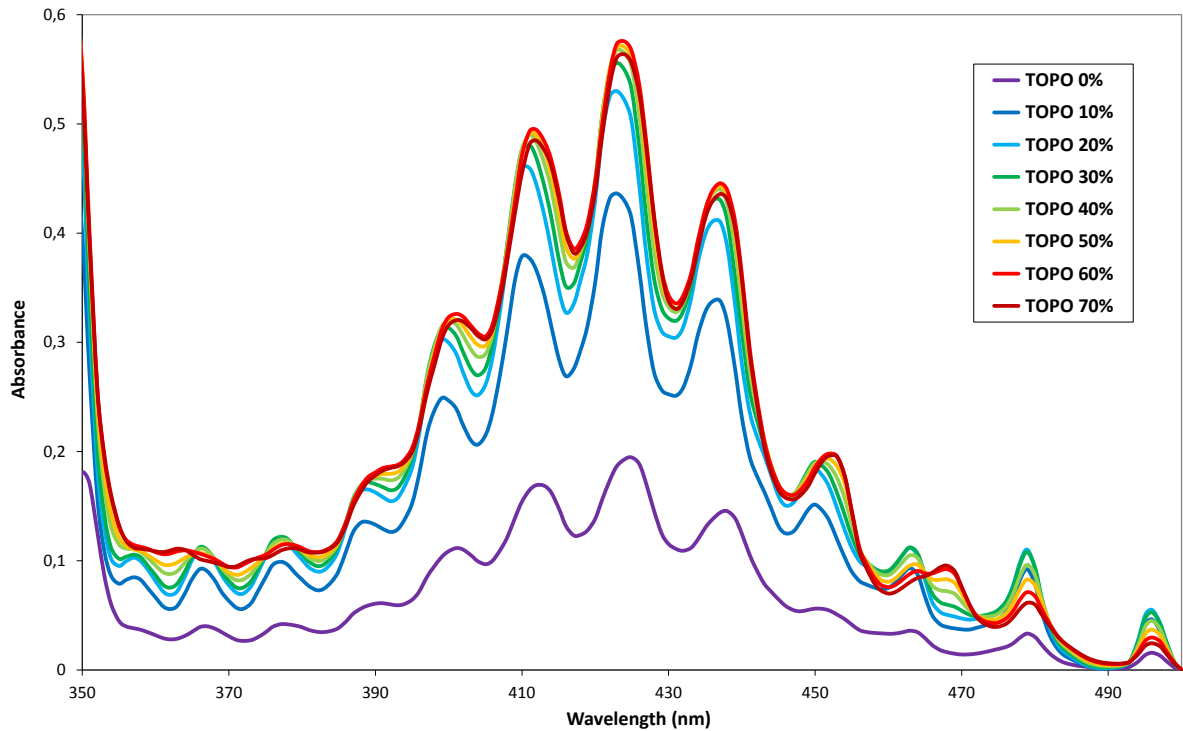


Figure 122 : Spectres UV de phases organiques uranium/HDEHP/TOPO/dodécane, extraction par HDEHP/TOPO

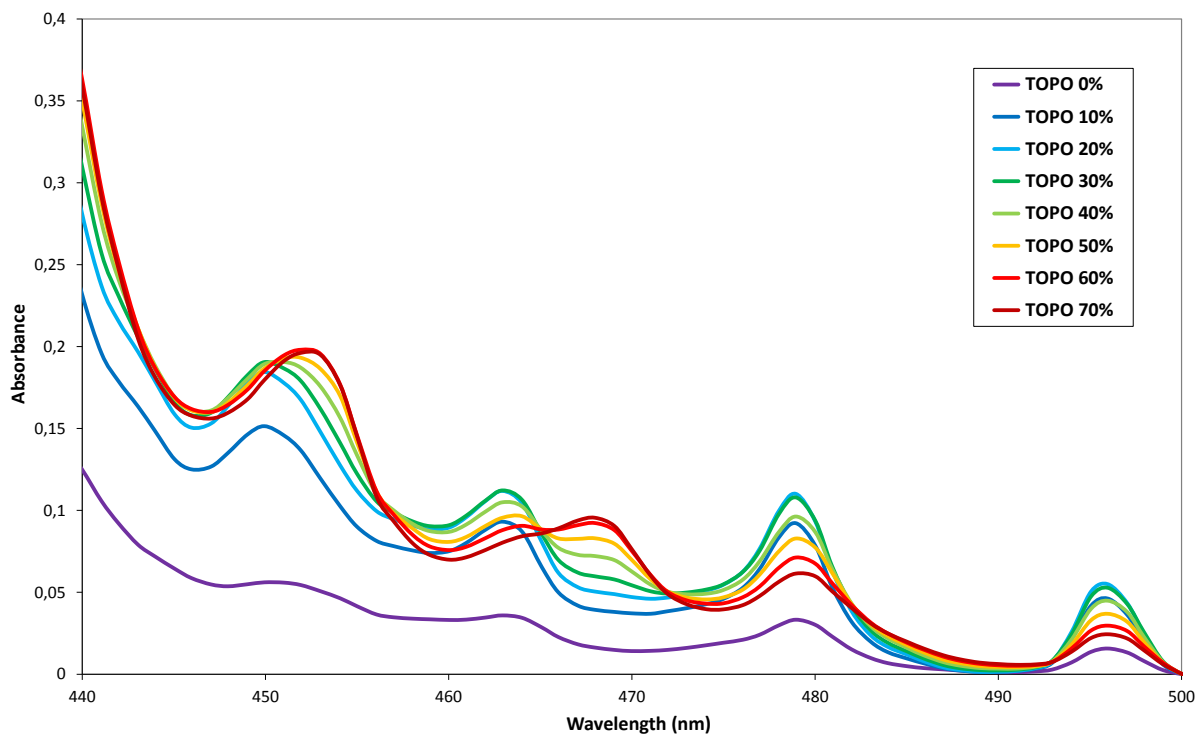


Figure 123 : Agrandissement de la figure précédente

L'organisation des spectres n'est pas exactement la même que dans le cas pour lequel le TOPO a été ajouté à la phase organique après extraction et séparation des phases car les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes. Il existe cependant des similitudes avec la première série :

- Des points isobestiques apparaissent pour les spectres correspondant à des ratios de TOPO allant de 20 à 70%

- Deux des spectres (TOPO 0% et 10%) ne passent pas par ces points

Cette deuxième série d'expériences permet de confirmer que, quel que soit le mode d'extraction, le TOPO s'insère en première sphère de coordination de l'uranium.

### **RMN**

Les expériences de RMN du proton et du phosphore découplé du proton abordées au Chapitre 3 ont été poursuivies sur les mêmes phases organiques (HDEHP/TOPO/dodécane/dodécane deutéré) après extraction d'uranium et de fer. Cette étude par RMN permet de quantifier l'extraction d'eau et d'acide par le système HDEHP/TOPO en présence d'uranium et de fer mais également de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre le TOPO et l'uranium. Le Tableau 90 et le Tableau 91 détaillent la composition de l'ensemble des phases organiques et aqueuses mises en contact.

**Tableau 90 : Composition des phases organiques préparées pour la RMN**

% TOPO	[TOPO]	[HDEHP]
0	-	0,25 mol/L
20	0,05 mol/L	0,20 mol/L
50	0,125 mol/L	0,125 mol/L

**Tableau 91 : Composition des phases aqueuses préparées pour la RMN**

Série	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]	[UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[FePO <sub>4</sub> ]
A	Eau pure		
B	5,00 mol/L	-	-
C	5,00 mol/L	1,05.10 <sup>-3</sup> mol/L	-
D	5,00 mol/L	1,05.10 <sup>-3</sup> mol/L	4,46.10 <sup>-2</sup> mol/L
E	5,00 mol/L	5,25.10 <sup>-3</sup> mol/L	4,46.10 <sup>-2</sup> mol/L

Chacune des trois phases organiques a été contactée à chaque phase aqueuse : au total, 15 échantillons ont été mesurés par RMN. Ainsi, chaque série d'échantillons, représentée par une lettre, comporte trois échantillons différents, correspondant aux trois ratios de TOPO. L'ensemble des pics observables sur les spectres proton et phosphore ont été décrits dans le Chapitre 3. Ici, les déplacements chimiques de deux pics ont été étudiés de façon approfondie : les pics de phosphore du ligand TOPO et de l'acide phosphorique. Leurs déplacements chimiques sont rappelés dans le Tableau 92.

**Tableau 92 : Déplacements chimiques et attribution des pics étudiés**

Déplacement chimique	Attribution
3,18 → 4,31 ppm	Phosphore H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
49,79 → 54,52 ppm	Phosphore TOPO

Sur la Figure 124 sont représentés les déplacements chimiques des pics du phosphore du TOPO et de l'acide phosphorique. Des codes couleurs ont été utilisés pour représenter chaque série d'échantillons. De même, des symboles sont utilisés pour distinguer les ratios de TOPO.

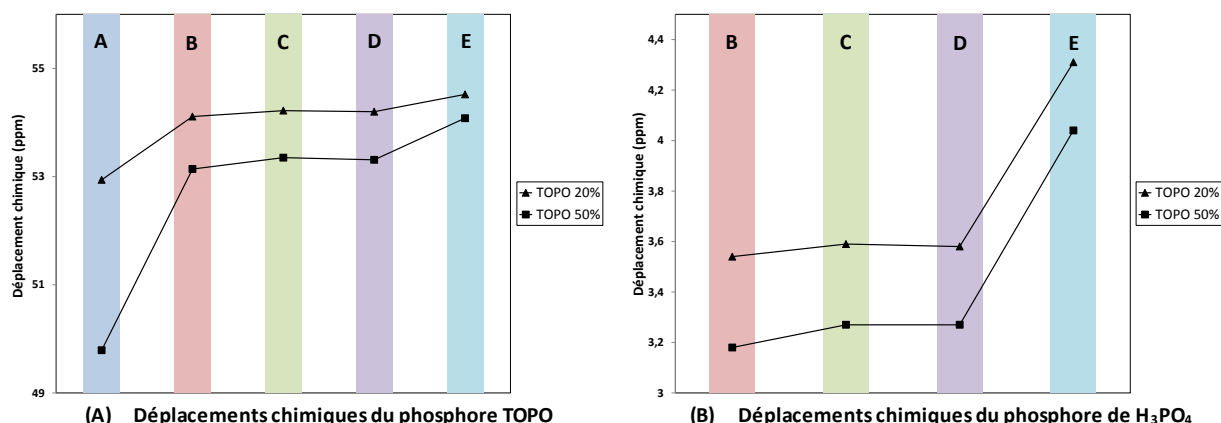


Figure 124 : Suivi des déplacements chimiques de pics de RMN du phosphore découplé du proton

- Déplacements chimiques du pic de phosphore du TOPO (A)

L'ajout d'acide phosphorique (série B) a pour effet de faire augmenter les déplacements chimiques du pic du phosphore du TOPO, confirmant une interaction TOPO-acide phosphorique (cf. chapitre 3). Ces déplacements augmentent légèrement lorsque  $8,31 \cdot 10^{-4}$  mol/L d'uranium est extrait en phase organique (série C) et restent stables lors de l'ajout de fer à la phase aqueuse contactée (série D). Les quantités de sels extraits sont peut-être trop faibles dans le cas des séries C et D et seules les interactions TOPO-acide phosphorique sont visibles sur ces trois spectres. Enfin, les déplacements chimiques augmentent de façon sensible lorsque la quantité d'uranium extrait en phase organique augmente ( $[U_{org}] = 4,16 \cdot 10^{-3}$  mol/L, série E). Cette sensibilité à la présence d'uranium en solution confirme l'existence d'une interaction TOPO-uranium. Il est donc nécessaire d'avoir une quantité suffisante d'uranyle extrait en phase organique pour voir une interaction TOPO-uranyle par RMN du phosphore.

- Déplacements chimiques du pic de phosphore de l'acide phosphorique (B)

Le pic lié au phosphore de l'acide phosphorique ne s'observe pas lorsqu'il n'y a pas de TOPO en phase organique. L'acide phosphorique est donc extrait par le TOPO en phase organique.

Par intégration de l'aire des pics, il est possible de déduire la concentration d'acide phosphorique extrait en phase organique (cf. chapitre 3). Les concentrations d'acide extrait ont été regroupées dans le Tableau 93).

Tableau 93 : Concentrations d'acide phosphorique dans les phases organiques

Série	TOPO 20%	TOPO 50%
	[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] (mol/L)	
B	$0,0265 \pm 0,0013$	$0,0875 \pm 0,0044$
C	$0,0290 \pm 0,0014$	$0,0950 \pm 0,0047$
D	$0,0250 \pm 0,0012$	$0,0800 \pm 0,0040$
E	$0,0225 \pm 0,0011$	$0,0700 \pm 0,0035$

A 20% de TOPO ( $[TOPO]_{org} = 0,05$  mol/L), une molécule de TOPO entraîne 0,5 à 0,6 molécule d'acide phosphorique en phase organique. L'acide phosphorique est le mieux extrait dans le cas de la série C (phase aqueuse :  $[H_3PO_4] = 5$  mol/L et  $[U] = 1,05 \cdot 10^{-2}$  mol/L).

A 50% de TOPO ( $[TOPO]_{org} = 0,125$  mol/L), la proportion d'acide extrait augmente : une molécule de TOPO entraîne 0,6 à 0,8 molécule d'acide phosphorique en phase organique. De même que précédemment, l'acide phosphorique est le mieux extrait dans le cas de la série C.

A partir des concentrations connues d'acide phosphorique, il est possible avec les spectres protons de calculer les concentrations d'eau en phase organique (cf. chapitre 3). Les concentrations d'eau en phase organique sont regroupées dans le Tableau 94.

**Tableau 94 : Concentrations d'eau dans les phases organiques**

Série	TOPO 0%	TOPO 20%	TOPO 50%
	[H <sub>2</sub> O] (mol/L)		
A	0,0263 ± 0,0013	0,0590 ± 0,0029	0,0744 ± 0,0037
B	0,0188 ± 0,0009	0,0558 ± 0,0028	0,0963 ± 0,0048
C	0,0250 ± 0,0012	0,0575 ± 0,0029	0,0838 ± 0,0042
D	0,0150 ± 0,0007	0,0385 ± 0,0019	0,0281 ± 0,0014
E	0,0175 ± 0,0009	0,0158 ± 0,0008	0,0350 ± 0,0017

Ces résultats montrent que la concentration d'eau extraite augmente systématiquement avec la proportion de TOPO en phase organique. Le TOPO entraîne donc de l'acide phosphorique et de l'eau en phase organique.

La mise en évidence d'une interaction entre le TOPO et l'uranium indique que le TOPO entre probablement dans la sphère de coordination de l'uranium. L'étude de cette interaction va être approfondie dans le paragraphe suivant dédié à l'étude par spectroscopie IR des fonctions chimiques impliquées dans l'extraction de l'uranium.

## Annexe B : Calcul des trajectoires de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées grâce au logiciel AMBER 10 avec le champ de force parm99, et en utilisant une polarisation explicite, essentielle pour avoir une bonne représentation des forces de dispersion et des interactions de polarisation. Les charges atomiques partielles sur les ligands HDEHP et TOPO, ainsi que sur le n-heptane ont été dérivées du calcul du potentiel électrostatique.

Les molécules d'eau ont été décrites grâce au modèle POL3. Les paramètres de Lennard-Jones du cation  $UO_2^{2+}$  ont été ajustés d'après de précédentes études, afin de prendre en compte les effets de polarisation explicite sur la géométrie de la première sphère d'hydratation du cation (calculs réalisés pour  $UO_2^{2+}$  dans l'eau pure). La composition des boîtes de simulation est basée sur l'analyse des phases organiques correspondantes, pour lesquelles toutes les concentrations des composants ont été mesurées. Pour chaque solution simulée, la densité théorique de la solution a été comparée à la densité mesurée afin de valider le modèle.

Les boîtes de simulation ont été construites en partant de positions aléatoires des solutés et des molécules de solvant et en utilisant des conditions limites périodiques. Les équations de mouvement ont été intégrées numériquement en utilisant un pas de 1 fs.

Les boîtes ont été équilibrées pendant au moins 500 ps avec un nombre d'atome, une pression et une température constants. Pour chaque solution simulée, il a été vérifié que l'état d'équilibre était atteint par comparaison des densités expérimentales et calculées. Les simulations de dynamique moléculaire ont été collectées après un temps de calcul de 5 ns. Les trajectoires ont ensuite été analysées en utilisant le logiciel VMD. Les facteurs de structure des boîtes simulées ont été calculés en utilisant le logiciel nMoldyn sur l'ensemble des trajectoires.

Les calculs de dynamique moléculaire ont été réalisés par P. Guilbaud

## Annexe C : DFT (Density Functional Theory – Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

La DFT a été utilisée en complément de deux différentes techniques :

- La spectroscopie infrarouge : les mesures infrarouges ont été complétées par des calculs de chimie quantique afin d'aider à l'interprétation des spectres et de proposer des structures moléculaires associées aux évolutions spectrales. A partir d'une stœchiométrie proposée, la structure du complexe peut être optimisée, puis le spectre IR calculé. La comparaison des spectres IR expérimentaux et calculés peut permettre d'appuyer ou exclure une stœchiométrie envisagée.

- L'EXAFS : des structures ont été construites par DFT puis les coordonnées atomiques de ces structures ont été injectées dans le programme FEFF afin de procéder aux ajustements.

Les calculs ont été effectués grâce au logiciel *Gaussian*. Ils appliquent la théorie de la structure électronique pour déterminer l'énergie de la structure moléculaire puis pour l'optimiser en minimisant son énergie. Les fréquences vibrationnelles sont déterminées à partir du calcul des dérivés secondes de l'énergie selon les coordonnées atomiques de la géométrie optimisée. Si aucune fréquence n'est négative, la géométrie correspond à une structure stable. L'approche utilisée est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les calculs DFT ont été réalisés avec la fonctionnelle B3LYP avec la base atomique 6-31G(d) sur les atomes légers. Un pseudo-potential relativiste grand cœur comprenant 78 électrons et sa base associée [5s4p4d2f] a été utilisée pour l'uranium. L'effet du solvant organique a été simulé par un modèle du continuum (IEF-PCM) ayant les caractéristiques du n-dodécane.

Afin de réduire les temps de calcul pour les complexes avec de l'uranium, les calculs ont été réalisés à l'aide de molécules extractantes à chaînes plus courtes. Deux carbones sont gardés près des groupements fonctionnels afin de ne pas trop modifier la sphère de coordination du métal complexé. Les calculs sur les ligands sans uranium ont été effectués sur les systèmes réels.

Ces calculs de chimie théorique ont été réalisés par C. Aguilon et D. Guillaumont.

## Annexe D : Diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles

- Description des installations utilisées pour la diffusion de neutrons aux petits angles :

Les mesures SANS ont été réalisées sur le réacteur nucléaire ORPHÉE, réacteur essentiellement destiné à fournir des faisceaux de neutrons pour les besoins de la recherche fondamentale, sur les spectromètres PACE et PAXY.

### Spectromètre PACE :

PACE est un spectromètre destiné à l'étude de la diffusion isotrope aux petits angles. Il a une symétrie cylindrique dont l'axe est celui du faisceau. Il est équipé d'un multi-compteur formé de 30 anneaux concentriques. Il permet d'enregistrer l'intensité diffusée dans le domaine  $2.10^{-3}$  à  $5.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Les mesures ont été faites en faisceau monochromatique ( $4 < \lambda_0 < 20 \text{ \AA}$ ) à l'aide d'un sélecteur mécanique, avec une résolution de 10%. La gamme d'angles accessible est comprise entre  $2.10^{-3}$  et  $5.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . La distance échantillon-détecteur est comprise entre 1 et 5 m.

### Spectromètre PAXY :

Doté d'un multi-détecteur à deux dimensions, PAXY est destiné aux expériences de diffusion aux petits angles qui requièrent une grande résolution en vecteur de diffusion, dans le domaine  $3.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Il peut être utilisé pour les études de structures périodiques à grands paramètres ou pour la diffusion, isotrope ou anisotrope, aux petits angles.

Le multi-détecteur est un compteur proportionnel à trifluorure de bore (BF<sub>3</sub>). Il a une surface utile de 64x64 cm<sup>2</sup> et se compose de 15500 cellules de 5x5 mm<sup>2</sup>. Il peut se déplacer de manière continue à l'intérieur d'une enceinte sous vide de 7 m de long.

Trois types de monochromation peuvent être utilisés :

- Un sélecteur mécanique dans la gamme  $3 \text{ \AA} < \lambda < 20 \text{ \AA}$  avec une résolution de  $\Delta(\lambda)/\lambda = 10\%$ .
- Un guide à neutrons au lieu du sélecteur. Ce procédé donne une large distribution en longueur d'onde ( $\Delta(\lambda)/\lambda$  entre 30 et 50%) avec une longueur d'onde moyenne élevée (7 Å à 12 Å).

- La technique du temps de vol peut également être utilisée. Dans ce cas les cellules du détecteur sont regroupées en 15 zones arbitraires.

La collimation du faisceau incident est réalisée par des diaphragmes disposés dans une enceinte sous vide de 7 m de long, dotée de deux éléments réfléchissants escamotables de 2,5 m chacun.

La partie principale de l'axe échantillon se compose d'un support pouvant être translaté, élevé et subir une rotation et d'un plateau de rotation pour charges lourdes, indépendant de celui de l'échantillon, sur lequel on peut installer un double berceau goniométrique.

- **Description des installations utilisées pour la diffusion de rayons X aux petits angles :**

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles ont été effectués sur le banc de diffusion X de l'ICSM. Le montage de diffusion X (0,71 Å) permet de couvrir la gamme des petits et grands angles ( $2 \cdot 10^{-2} < q < 3 \text{ \AA}^{-1}$ ) sans modifier la distance échantillon-détecteur. Le banc de diffusion X est muni d'une source au molybdène GENIX 50W (50 kV, 1 mA,  $K\alpha = 0,71 \text{ \AA}$ ), d'un performant miroir multicouche collimatant XENOCS (25-inf), de fentes anti-diffusantes FORVIS et d'un trois axes échantillon (x, z,  $\phi$ ) motorisés, d'une détection 2D avec un MARResearch 345 mm de diamètre. Cet ensemble a une taille de faisceau de  $0,8 \times 0,8$  à la position échantillon, d'un flux d'environ  $3 \times 10^6$  ph/s, d'une résolution  $\Delta q/q$  entre  $10^{-2}$  et  $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et d'un facteur limitant de  $3 \times 10^{-8}$

- **Extraction du signal expérimental**

L'extraction du signal expérimental se fait par regroupement radial du diagramme de diffusion bi dimensionnel

- **Procédure de calibration / Conversion des intensités expérimentales en  $\text{cm}^{-1}$**

La mise en échelle absolue des diagrammes obtenus par diffusion des rayons X permet de s'affranchir de la géométrie et des caractéristiques de la ligne et des détecteurs, et de comparer des expériences faites dans différentes conditions expérimentales sur un même graphique.

A partir de l'image brute du détecteur, plusieurs étapes de traitement sont nécessaires avant d'obtenir le diagramme de diffusion  $I(q)$  à l'échelle absolue, soit en  $\text{cm}^{-1}$ .

D'abord on effectue un regroupement radial de l'image bidimensionnelle autour de faisceau incident. On obtient alors une intensité mesurée à une échelle arbitraire. L'intensité absolue en  $\text{cm}^{-1}$  est ensuite obtenue en divisant par l'épaisseur de l'échantillon, le temps de mesure et la transmission, et en multipliant l'intensité par un facteur de normalisation issu d'un échantillon de référence (souvent le lupolène ou l'eau) dont le diagramme de diffusion est connu. Pour les liquides il est aussi nécessaire de soustraire le signal de la cellule vide. En pratique, on applique l'équation ci-dessous :

$$I(\text{cm}^{-1}) = K \left( (I_{\text{mesurée}} / (T \cdot \text{tps}) - I_{\text{CV}} / (T \cdot \text{tps})) / E \right)$$

Avec :

- T : transmission
- Tps : temps de mesure
- E : épaisseur de l'échantillon
- K : coefficient de correction déterminé à partir de la mesure d'une référence dont l'intensité en  $\text{cm}^{-1}$  est connue (le lupolène pour le SAXS et l'eau pour le SANS)
- $I_{\text{CV}}$  : intensité de la cellule vide



Dans cette étude les données SAXS ont été calibrées par un polymère proche du lupolène dont le diagramme de diffusion en échelle absolue est connu pour avoir un pic d'intensité égal à  $4,2 \text{ cm}^{-1}$ , à  $q = 0,035 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour les neutrons, l'eau présente un signal plat de niveau  $I = 1 \text{ cm}^{-1}$  sur les moyens angles.

## Liste des figures

### Chapitre 1

Figure 1 : Représentation du paramètre $\beta$ (synergy parameter) en fonction de la fraction molaire en sodium dodécyl sulfate. Données expérimentales : ■ Autres courbes : simulations numériques à partir du calcul des coefficients d'activité (traits pleins) et de la géométrie des micelles (lignes de traits et de points). La ligne trait-point représente le meilleur ajustement de $\beta$ à partir de la théorie des solutions régulières [21] .....	20
Figure 2 : Capacité de solubilisation d'eau de mélanges de tensioactifs de type $C_9PhE_n$ en solvant cyclohexane. HLB = équilibre hydrophile/lipophile, water-to-oil volume ratio = proportion volumique d'eau solubilisée en phase organique [25].....	21
Figure 3 : Variation continue de Job : tracé du coefficient de distribution du cuivre en fonction du ratio molaire de TTA, pour une concentration totale en extractants fixée [31]. .....	22
Figure 4 : HDEHP : acide di(2-ethylhexyl) phosphorique.....	25
Figure 5 : Concentration d'eau extraite en phase organique en fonction de la concentration d'HDEHP, solvant kérosène et température ambiante, pH de la phase aqueuse = 1,5 (courbe tracée à partir des données de la référence [50])......	25
Figure 6 : Modèle moléculaire d'un dimère d'HDEHP .....	26
Figure 7 : TOPO : oxyde de trioctylphosphine.....	30
Figure 8 : Complexe formé entre le TOPO, l'uranium et $H_2SO_4$ (schéma tiré de [80]) .....	31
Figure 9 : Variation de l'extraction de l'uranium en fonction de la concentration en TOPO pour différentes valeurs du rapport $[TOPO]/[HDEHP]$ à 25°C [8] .....	34
Figure 10 : Effet de la concentration d'HDEHP sur l'extraction de l'uranium avec un rapport $[HDEHP]/[TOPO]$ constant (4/1) [8].....	35
Figure 11 : Effet de la température sur l'extraction de l'uranium d'une solution acide contactée à une solution 0,2 M HDEHP et 0,05 M TOPO dilués dans le n-dodécane [8] .....	35
Figure 12 : Effet de la concentration d'acide phosphorique sur l'extraction de l'uranium [8].....	36
Figure 13 : Effet de la concentration de HDEHP sur l'extraction du fer [91], .....	38
Figure 14 : Effet des concentrations de TOPO (et de TBP) sur l'extraction du fer [91],.....	39
Figure 15 : Diagramme de Job de l'extraction du fer par HDEHP/TOPO .....	39
Figure 16 : Effet de la concentration aqueuse d'acide phosphorique sur l'extraction du fer en phase organique par différents mélanges extractants [91].....	40
Figure 17 : Effet de la concentration de TOPO sur l'extraction du zinc. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement à des concentrations d'HDEHP de 1,0 M, 0,2 M, 0,1 M et 0,04 M. ....	41
Figure 18 : Les molécules de TBP (à gauche) et de TOPO (à droite) .....	44
Figure 19 : La molécule de DMDBDMA.....	45
Figure 20 : Extraction de l'uranium (a) et du fer (b) pour une concentration totale d'extractants (HDEHP+TOPO) de 0,5 mol/L. L'abscisse représente la fraction molaire de TOPO .....	46
Figure 21 : Données SAXS, échantillons de phases organiques contenant HDEHP/TOPO avec différents ratios de TOPO. Figure interne : calcul du diamètre du cœur de l'agrégat à partir des données SAXS .....	46
Figure 22 : Détermination de la CAC en fonction de la fraction molaire de TOPO du système HDEHP/TOPO/U/Fe par tensiométrie, SANS et SAXS .....	47

Figure 23 : Description schématique de l'approche multi-échelle .....49

## Chapitre 2

Figure 24 : DEHCNPB et molécules bifonctionnelles de la famille de la DEHCNPB (molécule A, B et C) .....55

Figure 25 : Spectre UV-visible de l'uranyle libre en phase aqueuse [97] .....57

Figure 26 : EXAFS, schéma de principe. A gauche : excitation d'un électron de niveau de cœur vers un niveau vide qui acquiert une énergie  $E_C$ . A droite : rétrodiffusion de l'onde produite par le photoélectron par les atomes voisins de l'atome central .....58

Figure 27 : Spectre d'absorption X d'un échantillon uranium (VI)/HDEHP obtenu expérimentalement sur la ligne MARS de SOLEIL .....59

Figure 28 : Oscillations EXAFS (à gauche) et fonction de distribution pseudo-radiale pour  $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 12,5 \text{ \AA}^{-1}$  (à droite) d'un échantillon uranium (VI)/HDEHP obtenu expérimentalement sur la ligne MARS de SOLEIL .....60

Figure 29 : Spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  d'une phase organique HDEHP/TOPO (TOPO 50%) contactée à une phase aqueuse  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\text{M}$  .....61

Figure 30 : Mécanismes d'ionisation électrospray [111] .....62

Figure 31 : Exemple de spectre ESI-MS d'une phase organique HDEHP/TOPO/dodécane .....62

Figure 32 : Exemple d'identification de pics expérimentaux grâce au calcul de pics théoriques .....63

Figure 33 : Schéma de la cuve utilisée en VPO .....64

Figure 34 : Calibration de l'osmomètre à pression de vapeur .....65

Figure 35 : Exemple de courbe obtenue par VPO (échantillons de phase organique contenant de l'HDEHP et du TOPO, non contactée à une phase aqueuse) .....66

Figure 36 : Photo de la goutte ascendante dont la tension de surface est mesurée .....67

Figure 37 : Profil d'une goutte ascendante avec schématisation de ses paramètres caractéristiques ( $r$ , rayon du capillaire ;  $d_e$ , diamètre équatorial ;  $d_s$ , diamètre dans le plan horizontal localisé à la distance  $d_e$  de la base) .....68

Figure 38 : Schéma de principe d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles (schéma tiré de [123]). Le sélecteur de vitesse et le collimateur permettent de contrôler respectivement la vitesse et la divergence du faisceau de neutrons .....69

Figure 39 : Profils des densités de longueur de diffusion  $p$  dans le cas de la diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles en fonction de la distance radiale pour un modèle de micelle inverse en phase organique .....70

Figure 40 : Courbe de diffusion de neutrons aux petits angles représentant l'intensité diffusée en fonction de la norme du vecteur d'onde  $q$ . Phase organique étudiée  $[\text{HDEHP}] = 0,25 \text{ M}$  (dodécane deutéré), contact :  $[\text{U}] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{Fe}] = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5 \text{ M}$  .....71

Figure 41 : Sélection des parties polaires (en noir) et apolaires (en rouge) des molécules de TOPO (à gauche) et d'HDEHP (à droite) .....72

## Chapitre 3

Figure 42 : Spectres IR expérimentaux (ATR) soustraits du dodécane pour des solutions d'HDEHP, TOPO et du mélange équimolaire HDEHP+TOPO, (données de Claire Cannette, stage CEA Marcoule 2011) .....80

Figure 43 : Spectres IR calculés avec un modèle de solvant correspondant au n-dodécane pour HDEHP, TOPO et un mélange HDEHP+TOPO, (données de Clarisse Aguilon, stage CEA Marcoule 2013) .....81

Figure 44 : Spectre ESI-MS d'une phase organique HDEHP (0,4M)/TOPO (0,1M) dans le dodécane non contactée à une phase aqueuse. Paramètres ESI-MS : ionisation positive, dilution au 1000e dans le méthanol .....82

Figure 45 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions $[(HA)_4.Na]^+$ , $[(HA)_3.T.Na]^+$ , $[(HA)_2.T_2.Na]^+$ et $[HA.T.H]^+$ ...	83
Figure 46 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions $[T_2.Na]^+$ , $[HA.T.Na]^+$ et $[(HA)_2.Na]^+$ .....	84
Figure 47 : Vues instantanées des boîtes de solvant de phases organiques HDEHP/TOPO/heptane contactées à l'eau pour lesquelles la fraction volumique de ligands est comprise entre 16 et 20%, avec mise en évidence du type d'agrégat. En orange : agrégats d'HDEHP seul, en vert : agrégats mixtes, en bleu : dimères de TOPO (les nuances d'une même couleur permettent de distinguer chaque agrégat) .....	86
Figure 48 : Exemples de vues instantanées d'agrégats mixtes ou non mixtes observables dans les boîtes de solvant .....	86
Figure 49 : Spectre de RMN $^1H$ d'une phase organique HDEHP/TOPO (TOPO 50%) contactée à une phase aqueuse $[H_3PO_4] = 5 M$ .....	88
Figure 50 : Spectre de RMN $^{31}P$ découplé du proton d'une phase organique HDEHP/TOPO (TOPO 50%) contactée à une phase aqueuse $[H_3PO_4] = 5M$ .....	88
Figure 51 : Evolution des déplacements chimiques de quatre pics de RMN $^1H$ et $^{31}P$ .....	89
Figure 52 : Mesure du signal VPO en fonction de la concentration totale en molécules .....	93
Figure 53 : Variation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour la série d'échantillons TOPO 0% .....	94
Figure 54 : Représentation de l'intensité diffusée initiale mesurée par diffusion de neutrons aux petits angles en fonction de la concentration totale en ligands .....	95
Figure 55 : Détermination des nombres d'agrégation moyens à partir des données VPO pour chaque concentration de ligands.....	97
Figure 56 : Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles tracés sur toute la gamme d'angles pour trois séries d'échantillon (TOPO 0, 20 et 50%) et pour une concentration totale de ligands de 0,5 mol/L (signal du solvant non soustrait) .....	99
Figure 57 : Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles après soustraction du bruit de fond et division par la fraction volumique d'objets diffusants et du contraste de diffusion pour une concentration totale de ligands de 0,5 mol/L .....	100
Figure 58 : (à gauche) Spectres de diffusion de rayons X aux petits angles tracés sur toute la gamme d'angles pour trois séries d'échantillons (TOPO 0, 20 et 50%) avec une concentration totale en ligands de 0,5 mol/L et le solvant pur (dodécane). (à droite) Zoom sur le signal diffusé par les échantillons .....	101
Figure 59 : Spectres de diffusion de rayons X aux petits angles corrigés par division de la fraction volumique d'objets diffusants et du contraste de diffusion pour une concentration totale de ligands de 0,5 mol/L .....	101
Figure 60 : Ajustement simultané des données de diffusion de neutrons et de rayons X de phases organiques non contactées à 0, 20 et 50% de TOPO.....	105
Figure 61 : Répartitions des nombres d'agrégations moyens utilisés pour ajuster les données de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles .....	105
Figure 62 : Représentation de l'épaulement du signal du solvant et de la conséquence sur l'ajustement des données SAXS .....	107
Figure 63 : Répartitions des nombres d'agrégation moyens ayant servi à ajuster la même série de données expérimentales. En rouge, répartition étroite, en bleu, répartition large .....	107
Figure 64 : Ajustement simultané des données SANS et SAXS avec deux types de polydispersité .....	108
Figure 65 : Répartitions de nombres d'agrégation moyens utilisées pour ajuster les données expérimentales avec deux CAC différentes (correspondant à la proportion de monomères en phase organique) .....	108
Figure 66 : Ajustement des données expérimentales SANS et SAXS à l'aide de deux valeurs de CAC différentes	109

## Chapitre 4

Figure 67 : Spectre ESI-MS d'une phase organique [HDEHP]/[TOPO] 0,4M/0,1M dans le dodécane et dilution au 1000e dans le méthanol après extraction d'une solution contenant 0,4M de nitrate d'uranyle et 2,5M d'acide phosphorique.....	116
Figure 68 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions $[A_3.T_3.(UO_2)_2]^+$ , $[A_3.(AH)_2.T.(UO_2)_2]^+$ , $[A_3.AH.T_2.(UO_2)_2]^+$ , $[A.AH.T_2.UO_2]^+$ (le losange bleu représente le rapport m/z de l'espèce fragmentée) .....	117
Figure 69 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions $[A.(AH)_2.T.UO_2]^+$ , $[A.T_3.UO_2]^+$ (le losange bleu représente le rapport m/z de l'espèce fragmentée) .....	117
Figure 70 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de l'HDEHP et de l'HDEHP en présence d'uranium en phase organique .....	118
Figure 71 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane du mélange HDEHP/TOPO et du mélange HDEHP/TOPO en présence d'uranium en phase organique .....	119
Figure 72 : Spectres UV-visible corrigés par la dilution apportée par l'ajout de TOPO de phases organiques uranium/HDEHP/TOPO/dodécane ( $0,2500 M < [HDEHP+TOPO] < 0,2514 M$ ) .....	121
Figure 73 : Agrandissement de la figure précédente .....	121
Figure 74 : Oscillations EXAFS (gauche) et fonctions de distribution pseudo-radiales (droite) des échantillons uranyle/HDEHP/TOPO .....	122
Figure 75 : Soustraction des oscillations EXAFS.....	123
Figure 76 : Complexes modélisés par DFT utilisés pour l'exploitation des données EXAFS (AH, A, $A_{mono}$ , $A_{bid}$ , T représentent respectivement HDEHP, HDEHP déprotoné, HDEHP déprotoné monodenté, HDEHP déprotoné bidenté et TOPO). L'atome d'uranium est représenté en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les phosphores en orange. Les chaines carbonées sont grisées pour plus de lisibilité .....	124
Figure 77 : Ajustements des oscillations EXAFS (à gauche) et de la fonction de distribution pseudo-radiale (à droite) des échantillons 1, 2, 3 et 4 à l'aide des modèles 1 à 4 .....	128
Figure 78 : Vues instantanées de boîtes de solvant de phases organiques HDEHP/TOPO contactées à l'uranium. ....	132
Figure 79 : Exemples d'agrégats mixtes ou non mixtes contenant de l'uranium observables dans les boîtes de solvant.....	133
Figure 80 : Détermination de la CAC par mesure du signal VPO en fonction de la concentration totale en molécules extractantes.....	136
Figure 81 : Détermination de la CAC par mesure de l'intensité diffusée aux petits angles en fonction de la concentration totale en molécules extractantes.....	137
Figure 82 : Nombres d'agrégation moyens en fonction de la concentration totale en ligands .....	138
Figure 83 : Effet du ratio de TOPO et de la concentration d'uranium en phase aqueuse sur l'intensité obtenue par mesure de diffusion de neutrons aux petits angles des phases organiques équilibrées HDEHP/TOPO/dodécane deutéré .....	141
Figure 84 : Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles corrigés par soustraction du bruit de fond et division par la fraction volumique d'objets diffusants et du contraste de diffusion pour une concentration totale de ligands de 0,25 mol/L .....	143
Figure 85 : Effet du ratio de TOPO et de la concentration d'uranium en phase aqueuse sur l'intensité obtenue par mesure de diffusion de rayons X aux petits angles de phases organiques HDEHP/TOPO/dodécane deutéré .....	145

Figure 86 : Ajustement simultané des données de diffusion de neutrons et de rayons X de phases organiques contactées à l'uranium, au fer et à l'acide phosphorique à 0, 20 et 50% de TOPO .....	147
Figure 87 : Répartitions des nombres d'agrégations moyens utilisés pour ajuster les données de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles .....	147
Figure 88 : Diagrammes de Job de l'extraction du fer, coefficients de distribution du fer en fonction de la fraction molaire de TOPO .....	149
Figure 89 : Spectres de masse électrospray de phases organiques après extraction liquide-liquide .....	151
Figure 90 : Spectres IR expérimentaux d'HDEHP 0,5M et de mélange HDEHP/TOPO (0,4M/0,1M) avant et après contact avec une solution aqueuse contenant du fer à 20 g/L dans $[H_3PO_4] = 2,5M$ , $[Fe]_{org}$ après extraction par HDEHP/TOPO = 0,045M .....	152
Figure 91 : Structures optimisées par DFT de complexes ligand-fer.....	153
Figure 92 : Spectres IR expérimentaux du mélange HDEHP/TOPO (0,4M/0,1M) avant et après contact avec une solution aqueuse contenant du fer à 20 g/L dans $[H_3PO_4] = 2,5M$ et une solution aqueuse contenant de l'uranium à 0,43M dans $[H_3PO_4] = 5M$ .....	154

## Chapitre 5

Figure 93 : La molécule de DEHCNPB .....	161
Figure 94 : Molécules bifonctionnelles proches de la DEHCNPB et performances d'extraction à 0,1 mol/L .....	162
Figure 95 : La molécule de DEHiBA .....	163
Figure 96 : Spectre infrarouge de la DEHCNPB en solution à 0,5 mol/L dans le dodécane .....	163
Figure 97 : Calculs par DFT de fréquences de vibration de la DEHCNPB sous forme monomère (bleu) et sous forme dimère (rouge).....	164
Figure 98 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la DEHCNPB seule (en bleu) et de la DEHCNPB contactée à des phases aqueuses contenant de l'uranium à différentes concentrations et de l'acide phosphorique à 5 mol/L.....	165
Figure 99 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la molécule A seule (en rouge) et de la molécule A contactée à des phases aqueuses contenant de l'uranium à différentes concentrations et de l'acide phosphorique à 5 mol/L.....	169
Figure 100 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la molécule C seule (en rouge) et de la molécule C contactée à des phases aqueuses contenant de l'uranium à différentes concentrations et de l'acide phosphorique à 5 mol/L.....	169
Figure 101 : Spectres IR après soustraction du signal du dodécane de la DEHCNPB non contactée à 0,5 M (en bleu) et de la DEHCNPB à 0,5 M contactée à une phase aqueuse $[Fe] = 0,5 M$ et $[H_3PO_4] = 2,5 M$ .....	170
Figure 102 : Spectre ESI-MS d'une phase organique $[DEHCNPB] = 0,1 mol/L$ contactée à une phase aqueuse $[U] = 0,3 M$ , $[H_3PO_4] = 5 M$ et diluée au $1000^e$ dans le méthanol. Ionisation en mode positif.....	172
Figure 103 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions $[HLL_3H_3PO_4.UO_2]^+$ , $[(HL)_3.L.UO_2]^+$ , $[(HL)_3.L.H_3PO_4.UO_2]^+$ , $[(HL)_2.L.UO_2]^+$ et $[(HL)_3.L.Ca]^+$ (le losange représente le rapport m/z de l'espèce fragmentée).....	173
Figure 104 : Spectres de fragmentation MS/MS des ions $[(HL)_2.L_2.UO_2.Na]^+$ , $[HLL_2.UO_2.Na]^+$ , $[(HL)_3.Na]^+$ et $[(HL)_2.H]^+$ .....	174
Figure 105 : Spectre ESI-MS d'une phase organique $[DEHCNPB] = 0,5 M$ contactée à une phase aqueuse $[Fe] = 0,5 M$ et $[H_3PO_4] = 5 M$ et diluée au $1000^e$ dans le méthanol. Ionisation en mode positif .....	175
Figure 106 : Spectre de fragmentation ESI-MS de l'ion $[L_4Fe_2(H_2PO_4)]^+$ ( $m/z = 2331,5$ ) .....	176

<i>Figure 107 : Comparaison des oscillations EXAFS (à gauche) et des transformées de Fourier (à droite) des échantillons HDEHP/TOPO et DEHCNPB.....</i>	<i>177</i>
<i>Figure 108 : Oscillations EXAFS et soustraction des oscillations des échantillons uranium/DEHCNPB .....</i>	<i>177</i>
<i>Figure 109 : Oscillations EXAFS (à gauche) et transformée de Fourier (à droite) de l'échantillon 1 et ajustements correspondants .....</i>	<i>180</i>
<i>Figure 110 : Oscillations liés aux contributions des oxygènes en 1<sup>ère</sup> sphère du modèle 2 .....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 111 : Oscillations EXAFS (à gauche) et transformée de Fourier (à droite) de l'échantillon 2 et ajustements correspondants .....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 112 : Molécules bifonctionnelles A, B et DEHCNPB avec leurs propriétés d'extraction .....</i>	<i>183</i>
<i>Figure 113 : Mesures de tension de surface de phases organiques des molécules bifonctionnelles DEHCNPB, A et B.....</i>	<i>184</i>
<i>Figure 114 : Mesures d'intensités initiales par diffusion de neutrons aux petits angles des molécules bifonctionnelles DEHCNPB, A et B.....</i>	<i>185</i>
<i>Figure 115 : Spectres SANS des molécules A, B et DEHCNPB non contactées à 0,1 mol/L .....</i>	<i>186</i>
<i>Figure 116 : Spectres SANS des molécules A, B et DEHCNPB à 0,075 mol/L contactées à une phase aqueuse [U] = 1,05.10<sup>-3</sup> M ; [Fe] = 4,50.10<sup>-2</sup> M ; [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 5M.....</i>	<i>187</i>
<i>Figure 117 : Répartitions de nombres d'agrégation utilisées pour ajuster simultanément les données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....</i>	<i>188</i>
<i>Figure 118 : Exemple d'ajustement simultané des données SAXS/SANS .....</i>	<i>188</i>
<i>Figure 119 : Molécule de DEHCNPB.....</i>	<i>189</i>
<i>Figure 120 : Ajustement des données SAXS avec le groupement butyle dans le cœur ou la couronne de l'agrégat .....</i>	<i>189</i>
<i>Figure 121 : Comparaison des tailles de cœur, d'agrégat et des nombres d'agrégation moyens pour les systèmes HDEHP/TOPO et DEHCNPB .....</i>	<i>190</i>

## Liste des tableaux

### Chapitre 1

Tableau 1 : Comparaison de quelques systèmes synergiques qui extraient l'uranium (VI) .....	23
Tableau 2 : Constantes d'agrégation d'HDEHP .....	27
Tableau 3 : Espèces métalliques extraites par HDEHP et constantes apparentes d'extraction $K'_{ex}$ .....	29
Tableau 4 : Constantes de formation des espèces TOPO- $H_2O$ .....	30
Tableau 5 : Etude de l'extraction de différents acides par le TOPO .....	31
Tableau 6 : Constantes d'extraction apparentes $K'_{ex}$ et espèces métalliques extraites par le TOPO .....	32
Tableau 7 : Capacités d'extraction des ligands seuls et des ligands en proportion synergique, phase aqueuse : [ $H_3PO_4$ ] = 5 M ; [ $UO_2(NO_3)_2$ ] = $1,05 \cdot 10^{-3}$ M ; [ $FePO_4$ ] = $4,50 \cdot 10^{-2}$ M [35] .....	33
Tableau 8 : Concentrations d'uranium et d'acide phosphorique extraits par le système HDEHP/TOPO .....	36

### Chapitre 2

Tableau 9 : Bandes et fréquences de vibration étudiées par spectroscopie infra rouge .....	57
Tableau 10 : Configurations utilisées pour les mesures de diffusion de rayonnement aux petits angles .....	68

### Chapitre 3

Tableau 11 : Tableau des espèces identifiées par spectrométrie de masse à ionisation électrospray (HA : HDEHP ; A : DEHP- ; T : TOPO) .....	82
Tableau 12 : Composition des phases organiques préparées en solvant heptane pour l'étude de dynamique moléculaire .....	85
Tableau 13 : Composition des échantillons et des boîtes de solvant heptane correspondantes, représentant les phases organiques HDEHP/TOPO non contactées .....	85
Tableau 14 : Composition des boîtes de solvant heptane représentant les phases organiques HDEHP/TOPO contactées à l'eau pure .....	85
Tableau 15 : Composition des phases organiques préparées pour la RMN .....	87
Tableau 16 : Concentrations d'acide phosphorique en phase organique déterminées par RMN .....	90
Tableau 17 : Concentrations d'eau en phase organique déterminées par RMN pour une concentration totale d'extractants de 0,25 mol/L .....	90
Tableau 18 : Concentrations d'eau en phase organique déterminées par titrage Karl Fischer de phases organiques de concentration totale en extractants de 0,20 mol/L contactées à de l'eau .....	90
Tableau 19 : Composition des phases organiques étudiées par VPO .....	92
Tableau 20 : Composition des phases organiques étudiées par VPO (suite) .....	93
Tableau 21 : Valeurs de CAC obtenues par VPO .....	94
Tableau 22 : Composition des échantillons étudiés par diffusion de neutrons aux petits angles .....	94



Tableau 23 : Comparaison des CAC obtenues pour le système HDEHP/TOPO non contacté .....	96
Tableau 24 : Comparaison des CAC obtenues pour le système HDEHP/TOPO contacté à une phase aqueuse [H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] = 5 mol/L ; [U] = 1,05.10 <sup>-3</sup> mol/L ; [Fe] = 4,50.10 <sup>-2</sup> mol/L [88] .....	96
Tableau 25 : Valeurs des nombres d'agrégation moyens à 0,5 mol/L obtenus par VPO .....	97
Tableau 26 : Répartition des ligands impliqués dans les agrégats dans les boîtes correspondant aux phases organiques HDEHP/TOPO/heptane non contactés (à gauche) et contactés à l'eau (à droite) (pour 100 ligands) .....	98
Tableau 27 : Nombres d'agrégation moyens calculés à partir des données de dynamique moléculaire (DM) et déterminés par VPO .....	98
Tableau 28 : Composition des phases organiques mesurées par diffusion de neutrons aux petits angles .....	99
Tableau 29 : Composition des phases organiques mesurées par diffusion de rayons X aux petits angles .....	100
Tableau 30 : Nombres d'agrégation et rayons obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....	106
Tableau 31 : Valeur des paramètres impliqués dans l'équation (62) .....	106

## Chapitre 4

Tableau 32 : Préparation de l'échantillon pour la spectrométrie ESI-MS .....	115
Tableau 33 : Espèces uranyle/HDEHP et uranyle/HDEHP/TOPO identifiées par ESI-MS .....	116
Tableau 34 : Composition des échantillons HDEHP/uranyle pour la spectroscopie IR .....	118
Tableau 35 : Composition des échantillons HDEHP/TOPO/uranyle pour la spectroscopie IR .....	119
Tableau 36 : Fréquences de vibration $\nu(U-O)$ de l'uranyle calculées par DFT dans les complexes uranyle/HDEHP/TOPO .....	120
Tableau 37 : Composition des phases organique et aqueuse avant extraction liquide-liquide .....	120
Tableau 38 : Composition des phases organiques étudiées par EXAFS .....	122
Tableau 39 : Distances entre l'uranium et les atomes voisins pour les géométries optimisées par DFT .....	124
Tableau 40 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 1 .....	126
Tableau 41 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 2 .....	126
Tableau 42 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 3 .....	127
Tableau 43 : Paramètres structuraux obtenus après ajustement des données de l'échantillon 4 .....	127
Tableau 44 : Distances obtenues par ajustement des données EXAFS de l'échantillon 1 (sans TOPO) .....	129
Tableau 45 : Distances obtenues par ajustement des données EXAFS des échantillons 1, 2 et 3 (avec TOPO) ...	129
Tableau 46 : Phases organiques préparées pour l'étude de dynamique moléculaire .....	130
Tableau 47 : Phase aqueuse préparée pour l'étude de dynamique moléculaire .....	130
Tableau 48 : Acquisition de données expérimentales pour la construction des boîtes de solvant .....	131
Tableau 49 : Résultats de l'analyse statistique globale des trajectoires de dynamique moléculaire pour les boîtes de solvant HDEHP/TOPO en présence d'uranyle : intégration des fonctions de distribution radiale centrées sur l'uranium .....	131

<i>Tableau 50 : Résultats de l'analyse statistique détaillée des trajectoires de dynamique moléculaire pour les boîtes de solvant HDEHP/TOPO en présence d'uranyle : intégration des fonctions de distribution radiale centrées sur l'uranium .....</i>	<i>131</i>
<i>Tableau 51 : Complexes d'uranium ayant la plus grande probabilité d'être présents en phase organique .....</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 52 : Composition de la phase aqueuse avant extraction liquide-liquide pour l'étude par VPO .....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau 53 : Composition des phases organiques avant extraction liquide-liquide pour l'étude par VPO .....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau 54 : Composition des phases organiques avant extraction liquide-liquide étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles .....</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 55 : Composition de la phase aqueuse avant extraction liquide-liquide .....</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 56 : Comparaison des CAC obtenues par différentes techniques pour le système HDEHP/TOPO contacté à une phase aqueuse <math>[H_3PO_4] = 5 M</math> ; <math>[U] = 1,05 \cdot 10^{-3} M</math> ; <math>[Fe] = 4,50 \cdot 10^{-2} M</math>.....</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 57 : Nombre de ligands impliqués dans les agrégats (pour 100 ligands).....</i>	<i>139</i>
<i>Tableau 58 : Nombres d'agrégation moyens déterminés par dynamique moléculaire (DM) et VPO.....</i>	<i>139</i>
<i>Tableau 59 : Série 1, composition des phases organiques après contact à une phase aqueuse <math>[H_3PO_4] = 5 M</math>..</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 60 : Série 2, composition des phases organiques après contact à une phase aqueuse <math>[UO_2(NO_3)_2] = 1,05 \cdot 10^{-3} M</math> ; <math>[FePO_4] = 4,50 \cdot 10^{-3} M</math> ; <math>[H_3PO_4] = 5M</math>.....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 61 : Série 3, composition des phases organiques après contact à une phase aqueuse <math>[U] = 5,25 \cdot 10^{-2} mol/L</math> ; <math>[H_3PO_4] = 5 mol/L</math> .....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau 62 : Nombres d'agrégation et rayons obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....</i>	<i>147</i>
<i>Tableau 63 : Nombres d'agrégation moyens, tailles de cœur et d'agrégats obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles .....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 64 : Nombres d'agrégation moyens, tailles de cœur et d'agrégats obtenus par ajustement des données de diffusion de rayonnement aux petits angles pour les phases organiques non contactées .....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 65 : Composition des phases aqueuse et organique pour l'étude de l'extraction du fer .....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 66 : Espèces HDEHP/fer observées par ESI-MS .....</i>	<i>151</i>
<i>Tableau 67 : Espèces HDEHP/fer (colonne de gauche) et HDEHP/TOPO/fer (colonne de droite) identifiées par ESI-MS .....</i>	<i>152</i>
<i>Tableau 68 : Fréquences de vibration calculées par DFT des élongations P=O liés de l'HDEP et du TOPO, nombre de coordination du fer (<math>N_C(fer)</math>) et distances moyennes théoriques Fe-O pour chacune des structures envisagées avec l'HDEHP et le TOPO .....</i>	<i>153</i>

## Chapitre 5

<i>Tableau 69 : Synthèse des performances d'extraction des systèmes HDEHP/TOPO à 0,25 mol/L et DEHCNPB à 0,1 mol/L contactés à une phase aqueuse <math>[H_3PO_4] = 5 mol/L</math>, <math>[U] = 1,05 \cdot 10^{-3} mol/L</math>, <math>[Fe] = 4,50 \cdot 10^{-2} mol/L</math>.....</i>	<i>162</i>
<i>Tableau 70 : Attribution des bandes observées sur le spectre expérimental de la DEHCNPB .....</i>	<i>164</i>
<i>Tableau 71 : Composition des phases organiques pour l'étude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR .....</i>	<i>165</i>
<i>Tableau 72 : Composition des phases aqueuses pour l'étude de l'extraction de l'uranium par spectroscopie IR 165</i>	

<i>Tableau 73 : Structures moléculaires optimisées par DFT de complexes uranium/DEHCNPB dont les spectres IR ont été calculés pour faciliter l'interprétation des données IR expérimentales .....</i>	<i>167</i>
<i>Tableau 74 : Fréquences de vibration de la liaison en fonction de la concentration aqueuse d'uranium et du rapport [ligand]/[métal] pour les spectres IR DEHCNPB-uranium .....</i>	<i>168</i>
<i>Tableau 75 : Fréquences de vibration de la liaison en fonction de la concentration aqueuse d'uranium et du rapport [ligand]/[métal] pour les spectres IR DEHCNPB-uranium .....</i>	<i>170</i>
<i>Tableau 76 : Identification des espèces uranium/DEHCNPB .....</i>	<i>172</i>
<i>Tableau 77 : Identification des espèces fer/DEHCNPB .....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau 78 : Composition des échantillons DEHCNPB/uranium VI préparés pour l'acquisition de spectres EXAFS .....</i>	<i>176</i>
<i>Tableau 79 : Structures de complexes uranium/DEHCNPB testées pour les ajustements EXAFS .....</i>	<i>178</i>
<i>Tableau 80 : Paramètres structuraux liés aux ajustements des spectres EXAFS de l'échantillon 1 (<math>2 \text{ \AA}^{-1} &lt; k &lt; 12,363 \text{ \AA}^{-1}</math> et <math>1 \text{ \AA} &lt; R &lt; 6 \text{ \AA}</math>) .....</i>	<i>179</i>
<i>Tableau 81 : Paramètres structuraux liés aux ajustements des spectres EXAFS de l'échantillon 2 (<math>2 \text{ \AA}^{-1} &lt; k &lt; 12,391 \text{ \AA}^{-1}</math> et <math>1 \text{ \AA} &lt; R &lt; 6 \text{ \AA}</math>) .....</i>	<i>180</i>
<i>Tableau 82 : Comparaisons des distances obtenues par les ajustements des échantillons 1 &amp; 2 .....</i>	<i>181</i>
<i>Tableau 83 : Composition des phases organiques de molécules bifonctionnelles étudiées par tensiométrie à goutte .....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau 84 : Composition de la phase aqueuse pour l'étude de tensiométrie à goutte .....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau 85 : Valeurs de CAC obtenues par mesure de tension de surface pour les molécules DEHCNPB, A et B .....</i>	<i>184</i>
<i>Tableau 86 : Composition des phases organiques de molécules bifonctionnelles étudiées par diffusion de neutrons aux petits angles .....</i>	<i>185</i>
<i>Tableau 87 : Concentrations d'espèces métalliques extraites par les molécules bifonctionnelles .....</i>	<i>187</i>
<i>Tableau 88 : Paramètres obtenus après ajustement des données SAXS/SANS .....</i>	<i>189</i>

## Références bibliographiques

- [1] « Rapport d'Ensemble sur la Technologie Nucléaire 2011 - IAEA ». 2011.
- [2] H. Singh, S. Mishra, et R. Vijayalakshmi, « Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate », *Hydrometallurgy*, vol. 73, n° 1-2, p. 63-70, 2004.
- [3] « Maroc : AREVA signe avec l'OCP un accord de coopération dans le secteur minier - AREVA ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.avea.com/FR/actualites-6503/maroc-avea-signes-avec-l-ocp-un-accord-de-cooperation-dans-le-secteur-minier.html>.
- [4] E. Schnug et B. G. Lottermoser, « Fertilizer-Derived Uranium and its Threat to Human Health », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 6, p. 2433-2434, 2013.
- [5] *Uranium 2011: Resources, Production and Demand A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency OECD*. 2011.
- [6] D. Greneche, A. Chauvin, et F. Laugier, « Uranium: ressources, consommation et évolutions du marché », *Tech. Ing.*, n° BN3571, 2012.
- [7] B. Greek, O. Allen, et D. Tynan, « Uranium Recovery from Wet Process Phosphoric Acid », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 628-638, 1957.
- [8] F. Hurst, K. Brown, et D. Crouse, « Recovery of Uranium for Wet-Process Phosphoric Acid », *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 11, n° 1, p. 122-128, 1972.
- [9] « The Recovery of Uranium from Phosphoric Acid - IAEA TECDOC 533 ». 1989.
- [10] G. Bernier et A. Leydier, « Performances de nouveaux extractants testés en milieu phosphorique sur solutions synthétiques - Bilan préliminaire. », *Note Tech. CEA*, 2010.
- [11] K. Osseo-Asare, « Aggregation, Reversed Micelles, and Microemulsions in Liquid-Liquid-Extraction - the Tri-Normal-Butyl Phosphate-Diluent-Water-Electrolyte System », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, n° 1-2, p. 123-173, 1991.
- [12] C. Erlinger, L. Belloni, T. Zemb, et C. Madic, « Attractive interactions between reverse aggregates and phase separation in concentrated malonamide extractant solutions », *Langmuir*, vol. 15, n° 7, p. 2290-2300, mars 1999.
- [13] C. Erlinger, D. Gazeau, T. Zemb, C. Madic, L. Lefrançois, M. Hebrant, et C. Tondre, « Effect of nitric acid extraction on phase behavior, microstructure and interactions between primary aggregates in the system dimethyldi-butyltetradecylmalonamide (DMDBDMA) n-dodecane water: A phase analysis and small angle X-ray scattering (SAXS) characterisation study », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 16, n° 3, p. 707-738, 1998.
- [14] R. I. Ellis et M. R. Antonio, « Coordination Structures and Supramolecular Architectures in a Cerium(III)-Malonamide Solvent Extraction System », *Langmuir*, vol. 28, n° 14, p. 5987-5998, 2012.
- [15] J. Sobotnik, T. Bourguignon, R. Hanus, Z. Demianova, J. Pytelkova, M. Mares, P. Foltynova, J. Preisler, J. Cvacka, J. Krasulova, et Y. Roisin, « Explosive Backpacks in Old Termite Workers », *Science*, vol. 337, n° 6093, p. 436-436, 2012.
- [16] D. Bi et Y. Xu, « Synergism between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> particles: Photocatalytic activity enhancement and reaction mechanism », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 367, p. 103-107, 2013.
- [17] F. Hadri, A. Besq, S. Guillou, et R. Makhloufi, « Drag reduction with an aqueous solution of CTAC-NaSal: Study of the wall slip with a Couette geometry », *Comptes Rendus Mec.*, vol. 338, n° 3, p. 152-157, mars 2010.
- [18] Z. G. Lin, L. C. Chou, B. Lu, Y. Zheng, H. T. Davis, L. E. Scriven, Y. Talmon, et J. L. Zakin, « Experimental studies on drag reduction and rheology of mixed cationic surfactants with different alkyl chain lengths », *Rheol. Acta*, vol. 39, n° 4, p. 354-359, 2000.
- [19] W. Ge, H. Shi, Y. Talmon, D. J. Hart, et J. L. Zakin, « Synergistic Effects of Mixed Aromatic Counterions on Nanostructures and Drag Reducing Effectiveness of Aqueous Cationic Surfactant Solutions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n° 19, p. 5939-5946, 2011.
- [20] M. Bergström, « Synergistic effects in mixtures of an anionic and a cationic surfactant », *Langmuir*, vol. 17, n° 4, p. 993-998, 2001.
- [21] M. Bergström, P. Jonsson, M. Persson, et J. C. Eriksson, « A model-independent evaluation of experimental data, and comparison with theory, of synergistic effects in mixtures of an ionic and a nonionic surfactant », *Langmuir*, vol. 19, n° 26, p. 10719-10725, 2003.
- [22] M. Bergström et J. Eriksson, « A theoretical analysis of synergistic effects in mixed surfactant systems », *Langmuir*, vol. 16, n° 18, p. 7173-7181, 2000.

- [23] L. M. Bergström et M. Aratono, « Synergistic effects in mixtures of two identically charged ionic surfactants with different critical micelle concentrations », *Soft Matter*, vol. 7, n° 19, p. 8870-8879, 2011.
- [24] S. Yamaguchi, « Solubilization by different-sized surfactant mixtures », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, n° 1, p. 355-359, 2005.
- [25] P. D. T. Huibers et D. O. Shah, « Evidence for Synergism in Nonionic Surfactant Mixtures: Enhancement of Solubilization in Water-in-Oil Microemulsions », *Langmuir*, vol. 13, n° 21, p. 5762-5765, 1997.
- [26] W. C. Griffin, « Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants », *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 5, n° 4, p. 249-256, 1954.
- [27] R. Deutch-Kolevzon, A. Aserin, et N. Garti, « Synergistic cosolubilization of omega-3 fatty acid esters and CoQ10 in dilutable microemulsions », *Chem. Phys. Lipids*, vol. 164, n° 7, p. 654-663, 2011.
- [28] L. Djekic, M. Primorac, S. Filipic, et D. Agbaba, « Investigation of surfactant/cosurfactant synergism impact on ibuprofen solubilization capacity and drug release characteristics of nonionic microemulsions », *Int. J. Pharm.*, vol. 433, n° 1-2, p. 25-33, 2012.
- [29] A. Spornath et A. Aserin, « Microemulsions as carriers for drugs and nutraceuticals », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 128-130, p. 47-64, 2006.
- [30] A. Spornath, A. Aserin, et N. Garti, « Fully dilutable microemulsions embedded with phospholipids and stabilized by short-chain organic acids and polyols », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, n° 2, p. 900-909, 2006.
- [31] I. J. Gal et R. M. Nikolić, « The method of continuous variations applied to the extraction of metal ions with mixed solvents », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 28, n° 2, p. 563-569, févr. 1966.
- [32] V. Ramakrishna et S. Patil, « Synergic extraction of actinides », *Struct. Bond.*, vol. 56, p. 35-90, 1984.
- [33] G. Cote, « Extraction liquide-liquide - Présentation générale », *Tech. Ing.*, n° J2760, 1998.
- [34] S. K. Singh, S. C. Tripathi, et D. K. Singh, « Studies on the Separation and Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium Using a Synergistic Mixture of (2-Ethylhexyl)phosphonic Acid Mono 2-Ethyl Hexyl Ester (PC-88A) and Tri-n-octylphosphine Oxide (TOPO) », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 45, n° 6, p. 824-831, 2010.
- [35] A. Leydier, G. Bernier, F. Burdet, et C. Balaguer, « Synthèse des performances d'extraction sur solution synthétique des nouveaux extractants de l'uranium en milieu phosphorique - Sélections des extractants et proposition de schéma(s) procédé. », *Note Tech. CEA*, 2011.
- [36] H. Irving et D. Edgington, « Synergic effects in the solvent extraction of the actinides. 1. uranium(VI) », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 15, n° 1-2, p. 158-170, 1960.
- [37] A. A. Abdel-Khalek, M. M. Ali, R. M. Ashour, et A. F. Abdel-Magied, « Chemical studies on uranium extraction from concentrated phosphoric acid by using PC88A and DBBP mixture », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 290, n° 2, p. 353-359, 2011.
- [38] A. A. Abdel-Khalek, M. M. Ali, A. E. M. Hussein, et A. F. Abdel-Magied, « Liquid-liquid extraction of uranium from Egyptian phosphoric acid using a synergistic D2EHPA-DBBP mixture », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 288, n° 1, p. 1-7, 2011.
- [39] S. K. Singh, P. S. Dhami, A. Dakshinamoorthy, et M. Sundersanan, « Studies on the Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium Using Synergistic Mixture of 2-Ethyl Hexyl Hydrogen 2-Ethyl Hexyl Phosphonate and Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl Carbamoyl Methyl Phosphine Oxide », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 2, p. 491-505, 2009.
- [40] C. Hanson, *Recent advances in liquid-liquid extraction*. Pergamon Press, 1971.
- [41] Y. Marcus et A. S. Kertes, « Ion exchange and solvent extraction of metal complexes: Y. MARCUS and A. S. KERTES. Wiley-Interscience, London, 1969, 1037 pp., £15. 15s. », 1969.
- [42] D. Dyrssen et L. Kuca, « The Extraction of Uranium(vi) with Dbp in the Presence of Tbp - the Synergic Effect - Substitution or Addition », *Acta Chem. Scand.*, vol. 14, n° 9, p. 1945-1956, 1960.
- [43] I. Mohanty, J. Murlidhar, et V. Chakravorty, « Synergistic solvent extraction studies of uranium(VI) using a combination of naphthenic acid and various neutral donors into benzene », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 227, n° 1-2, p. 111-116, 1998.
- [44] S. L. Mishra, R. Vijayalakshmi, et H. Singh, « Extraction of uranium from acidic media with a novel synergistic mixture of di-nonyl phenyl phosphoric acid and tri-n-octyl phosphine oxide », *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 12, n° 6, p. 708-712, 2005.
- [45] J. Kennedy et A. Deane, « The Infra-Red Spectra of Uranium Species in Carbon Tetrachloride Solutions of Uranium(vi), Dibutyl Phosphoric Acid and Tri-Normal-Octyl Phosphine Oxide », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 19, n° 1-2, p. 142-155, 1961.

- [46] L. H. Delmau, P. V. Bonnesen, A. W. Herlinger, et R. Chiarizia, « Aggregation behaviour of solvent modifiers for the extraction of cesium from caustic media », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 23, n° 2, p. 145-169, 2005.
- [47] L. H. Delmau, T. J. Lefranc, P. V. Bonnesen, J. C. Bryan, D. J. Presley, et B. A. Moyer, « Fundamental studies regarding synergism between calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) and alcohol modifiers in the solvent extraction of cesium nitrate », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 23, n° 1, p. 23-57, 2005.
- [48] C. R. Duchemin, N. L. Engle, P. V. Bonnesen, T. J. Haverlock, L. H. Delmau, et B. A. Moyer, « Solvatochromic solvent polarity measurements of alcohol solvent modifiers and correlation with cesium extraction strength », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 19, n° 6, p. 1037-1058, 2001.
- [49] N. Sieffert et G. Wipff, « The effect of a solvent modifier in the cesium extraction by a calix[4] arene: a molecular dynamics study of the oil phase and the oil-water interface », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 28, p. 3763-3775, 2007.
- [50] D. Darvishi, D. F. Haghshenas, S. Etemadi, E. K. Alamdari, et S. K. Sadmezhaad, « Water adsorption in the organic phase for the D2EHPA-kerosene/water and aqueous Zn<sup>2+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> sulphate systems », *Hydrometallurgy*, vol. 88, n° 1-4, p. 92-97, 2007.
- [51] W. Tao et Y. Nagaosa, « Evaluation of some prediction models for the determination of physicochemical constants of dialkylphosphoric acids », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 7, p. 1621-1631, 2003.
- [52] Z. Kolarik, « Review: Dissociation, Self-Association, and Partition of Monoacidic Organophosphorus Extractants », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 28, n° 6, p. 707-763, 2010.
- [53] W. Apostoluk et W. Robak, « Analysis of liquid-liquid distribution constants of organophosphorus based extractants », *Anal. Chim. Acta*, vol. 548, n° 1-2, p. 116-133, 2005.
- [54] X. Fu, Z. Hu, Y. Liu, et J. Golding, « Extraction of Sodium in Bis (2,4,4-Trimethylpentyl) Phosphinic Acid Cyanex 272 Tm - Basic Constants and Extraction Equilibria », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 8, n° 4-5, p. 573-595, 1990.
- [55] A. Buch, « Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) par la 2-ethylhexanal oxime et un mélange de 2-ethylhexanal oxime et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique », Thèse de l'Université Paris VI, 2001.
- [56] B. Gannaz, « Spéciations moléculaire et supramoléculaire de systèmes d'extraction liquide-liquide à base de malonamide et/ou d'acides dialkylphosphoriques pour la séparation An(III)/Ln(III) », Thèse de l'Université Paris XI, Rapport CEA-R-6159, 2007.
- [57] J. Muller, « Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide alkylphosphorique », Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [58] S. Guo-Xin, C. Yu, S. Si-Xiu, Y. Yong-Hui, et Y. Yan-Zhao, « Interfacial Activity of Hdehp and Kinetics of Nickel Extraction in Various Diluents », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 18, n° 3, p. 517-531, 2000.
- [59] R. K. Biswas, R. A. Banu, et M. N. Islam, « Some physico-chemical properties of D2EHPA Part 2. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>)SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system, interfacial adsorption and excess properties », *Hydrometallurgy*, vol. 69, n° 1-3, p. 157-168, 2003.
- [60] I. Komazawa, T. Otake, et Y. Higaki, « Equilibrium Studies of the Extraction of Divalent Metals from Nitrate Media with Di-(2ethylhexyl) Phosphoric-Acid », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 43, n° 12, p. 3351-3356, 1981.
- [61] C. Sella et D. Bauer, « Diphasic Acido-Basic Properties of Organo-Phosphorus Acids », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 6, n° 5, p. 819-833, 1988.
- [62] T. Huang et R. Juang, « Extraction Equilibrium of Zinc from Sulfate Media with Bis(2-Ethylhexyl) Phosphoric-Acid », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 25, n° 4, p. 752-757, 1986.
- [63] R. K. Biswas, M. A. Habib, et M. N. Islam, « Some physicochemical properties of (D2EHPA). 1. Distribution, dimerization, and acid dissociation constants of D2EHPA in a kerosene/0.10 kmol m<sup>-3</sup> (Na<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>)Cl<sup>-</sup> system and the extraction of Mn(II) », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n° 1, p. 155-160, 2000.
- [64] T. Sato, « The Extraction of Uranium(VI) from Sulphuric Acid Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, n° 6, p. 699-706, 1962.
- [65] T. Sato, « The Extraction of Uranium(VI) from Nitric Acid Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 25, n° 1, p. 109-115, 1963.
- [66] R. D. Neuman, M. A. Jones, et N.-F. Zhou, « Photon correlation spectroscopy applied to hydrometallurgical solvent extraction systems », *Colloids Surf.*, vol. 46, n° 1, p. 45-61, 1990.
- [67] C. Baes, R. Zingaro, et C. Coleman, « The Extraction of Uranium(vi) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid in Normal-Hexane », *J. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 2, p. 129-136, 1958.

- [68] K. Yoshizuka, T. Shinohara, H. Shigematsu, S. Kuroki, et K. Inoue, « Solvent extraction and molecular modeling of uranyl and thorium ions with organophosphorus extractants », *Solvent Extr. Res. Dev.-Jpn.*, vol. 13, p. 115-122, 2006.
- [69] J. A. Daoud, M. M. Zeid, et H. F. Aly, « Tetravalent uranium extraction by HDEHP in kerosene from phosphate medium », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 15, n° 2, p. 203-217, 1997.
- [70] C. Baes et H. Baker, « The Extraction of Iron(III) from Acid Perchlorate Solutions by Di-(2-Ethylhexyl)-Phosphoric Acid in Normal-Octane », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 1, p. 89-94, 1960.
- [71] J. Wu, N. Zhou, D. Wang, Z. Yu, R. Neuman, et G. Xu, « Structure and aggregation behavior of cobalt-di(2-ethylhexyl)phosphoric acid complexes in solvent extraction systems », *Sci. China Ser. B-Chem.*, vol. 41, n° 1, p. 36-44, 1998.
- [72] R. Juang et Y. Chang, « Extraction of Zinc from Sulfate-Solutions with Bis(2-Ethylhexyl)phosphoric Acid in the Presence of Tri-Normal-Octylphosphine Oxide », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, n° 11, p. 2444-2449, 1991.
- [73] Y. Masuda et M. Zahir, « Synergic Solvent-Extraction Studies of Gadolinium Using a Combination of the Di(2-Ethylhexyl)phosphoric Acid and 3 Adductants into Kerosene Chloroform », *Talanta*, vol. 42, n° 1, p. 93-100, 1995.
- [74] J. E. Mroczek, J. J. Richard, et C. V. Banks, « Bis-(disubstitutedphosphinyl)-alkanes—VI: The interaction of bidentate phosphine oxides and tri-n-octyl phosphine oxide with water », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 27, n° 3, p. 625-629, 1965.
- [75] T. Conocchioni, M. Tocher, et R. Diamond, « Extraction of Acids by Basic Organic Solvents. V. Trioctyl Phosphine Oxide-HClO<sub>4</sub> and Trioctyl Phosphine Oxide-HReO<sub>4</sub> », *J. Phys. Chem.*, vol. 69, n° 4, p. 1106-1113, 1965.
- [76] M. Lodhi, P. Danesi, et G. Scibona, « Extraction of water by trioctyl phosphine oxide dissolved in o-xylène », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 33, n° 6, p. 1889-1896, 1971.
- [77] C. Klofutar, Š. Paljk, M. Senegačnik, et B. Jerkovič, « Solvent effect on the hydration of tri-n-octyl phosphineoxide », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 34, n° 12, p. 3873-3883, 1972.
- [78] X. Shuyun, Y. Yonghui, Y. Yanzhao, S. Sixiu, et B. Borong, « Extraction of sulfuric acid with TOPO », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 229, n° 1-2, p. 161-163, 1998.
- [79] T. Kojima, « A Study of the Mechanism for the Extraction of Uranium, Water, and Nitric-Acid with Trioctylphosphine Oxide Using a Binary Molten Mixture », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 57, n° 1, p. 198-203, 1984.
- [80] Y. Yonghui, S. Sixiu, X. Shuyun, Y. Yanzhao, et B. Borong, « Extraction of uranium (VI) from sulfuric acid solution with TOPO », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 237, n° 1-2, p. 171-173, 1998.
- [81] T. Sekine, H. Honda, et Y. Zeniya, « Kinetic Studies of Solvent-Extraction of Metal-Complexes .6. Equilibrium and Rate of Solvent-Extraction of Iron(III) Perchlorate with Trioctylphosphine Oxide in Hexane », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, n° 7, p. 1347-1350, 1976.
- [82] H. Matsuyama, K. Nakamura, Y. Miyake, et M. Teramoto, « Kinetics and Mechanism of Extraction of Iron(III) with Trioctylphosphine Oxide », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, n° 9, p. 2103-2110, 1992.
- [83] R. A. Kumbasar, « Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant », *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, n° 1-3, p. 1141-1147, 2009.
- [84] M. Yamada, S. Kusakabe, J. Prekopova, et T. Sekine, « Solvent extraction of seven trivalent metal ions in aqueous perchlorate solutions with trioctylphosphine oxide in hexane and rapid extraction of chromium(III) », *Anal. Sci.*, vol. 12, n° 3, p. 405-410, 1996.
- [85] F. Bonus, V. Domocos, et P. Dumitrescu, « Synergic extraction of uranium from phosphate solutions with di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid and tri-normal-octylphosphine oxide », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 117-121, 1978.
- [86] D. Beltrami, A. Chagnes, M. Haddad, H. Laureano, H. Mokhtari, B. Courtaud, S. Jugé, et G. Cote, « Solvent extraction studies of uranium(VI) from phosphoric acid: Role of synergistic reagents in mixture with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid », *Hydrometallurgy*, vol. 144-145, p. 207-214, avr. 2014.
- [87] D. Beltrami, F. Mercier-Bion, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, E. Simoni, et A. Chagnes, « Investigation of the speciation of uranium(VI) in concentrated phosphoric acid and in synergistic extraction systems by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) », *J. Mol. Liq.*, vol. 190, p. 42-49, févr. 2014.
- [88] S. Dourdain, I. Hofmeister, O. Pecheur, J.-F. Dufrêche, R. Turgis, A. Leydier, J. Jestin, F. Testard, S. Pellet-Rostaing, et T. Zemb, « Synergism by Coassembly at the Origin of Ion Selectivity in Liquid-Liquid Extraction », *Langmuir*, vol. 28, n° 31, p. 11319-11328, 2012.

- [89] F. Bunus et P. Dumitrescu, « Uranium(VI) extraction from acid mixtures with organophosphorus esters », *Hydrometallurgy*, vol. 16, n° 2, p. 167-175, 1986.
- [90] C. Blake, C. Baes, et K. Brown, « Solvent Extraction with Alkyl Phosphoric Compounds », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 50, n° 12, p. 1763-1767, 1958.
- [91] D. K. Singh, K. K. Yadav, et H. Singh, « Extraction and Stripping Behaviour of Iron (III) From Phosphoric Acid Medium by D2EHPA Alone and Its Mixtures with TBP / TOPO », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 10, p. 1556-1564, 2013.
- [92] K. K. Sahu et R. P. Das, « Synergistic extraction of iron(III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 28, n° 2, p. 181-189, avr. 1997.
- [93] R. B. Wilhelmy, R. C. Patel, et E. Matijevic, « Thermodynamics and kinetics of aqueous ferric phosphate complex formation », *Inorg. Chem.*, vol. 24, n° 20, p. 3290-3297, sept. 1985.
- [94] S. Meles et M. Prostenik, « Solvent-Extraction of Fe(III) by Di-(2-Ethylhexyl)phosphoric Acid from Phosphoric-Acid Solutions », *Polyhedron*, vol. 3, n° 5, p. 615-617, 1984.
- [95] J.-M. Lehn, « Par-delà la synthèse : l'auto-organisation », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 14, n° 4, p. 348-361, avr. 2011.
- [96] S. Nave, C. Mandin, L. Martinet, L. Berthon, F. Testard, C. Madic, et T. Zemb, « Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 4, p. 799-808, 2004.
- [97] G. Meinrath, « Aquatic Chemistry of Uranium », *Freib. -Line Geosci.*, vol. 1, 1998.
- [98] H. Dexpert, I. Nenner, et J. Doucet, « Rayonnement synchrotron et applications », *Tech. Ing.*, n° P2700, 1996.
- [99] J. Doucet et J. Baruchel, « Rayonnement synchrotron et applications », *Tech. Ing.*, n° P2700, 2011.
- [100] A. Fontaine, « Spectroscopie d'absorption X (EXAFS et XANES) Application du rayonnement synchrotron », *Tech. Ing.*, n° P2698, 1989.
- [101] E. Simoni et C. Den Auwer, « Spéciation des actinides au moyen du rayonnement synchrotron », *Tech. Ing.*, n° AF6520, 2005.
- [102] « Principe de fonctionnement du synchrotron SOLEIL ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.synchrotron-soleil.fr/RessourcesPedagogiques/Soleil3Questions#SOLEIL>.
- [103] B. Ravel et M. Newville, « ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT », *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 12, n° 4, p. 537-541, 2005.
- [104] B. Lengeler et P. Eisenberger, « Extended x-ray absorption fine structure analysis of interatomic distances, coordination numbers, and mean relative displacements in disordered alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 21, n° 10, p. 4507-4520, 1980.
- [105] C. Fillaux, J.-C. Berthet, S. D. Conradson, P. Guilbaud, D. Guillaumont, C. Hennig, P. Moisy, J. Roques, E. Simoni, D. K. Shuh, T. Tyliszczak, I. Castro-Rodriguez, et C. Den Auwer, « Combining theoretical chemistry and XANES multi-edge experiments to probe actinide valence states », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 10, n° 10-11, p. 859-871, oct. 2007.
- [106] A. Froideval, « Chimie de l'uranium(VI) à l'interface solution/minéraux (quartz et hydroxyde d'aluminium) : expériences et caractérisations spectroscopiques », Thèse de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2004.
- [107] J. Rehr, J. Deleon, S. Zabinsky, et R. Albers, « Theoretical X-Ray Absorption Fine-Structure Standards », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, n° 14, p. 5135-5140, juill. 1991.
- [108] V. B. Di Marco et G. G. Bombi, « Electrospray mass spectrometry (ESI-MS) in the study of metal-ligand solution equilibria », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 25, n° 3, p. 347-379, 2006.
- [109] J. M. Daniel, S. D. Friess, S. Rajagopalan, S. Wendt, et R. Zenobi, « Quantitative determination of noncovalent binding interactions using soft ionization mass spectrometry », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 216, n° 1, p. 1-27, avr. 2002.
- [110] J. A. Loo, « Electrospray ionization mass spectrometry: a technology for studying noncovalent macromolecular complexes », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 200, n° 1-3, p. 175-186, déc. 2000.
- [111] B. Monégier, « Electrospray », *Tech. Ing.*, n° P3350, 1997.
- [112] M. W. Wensing, A. P. Snyder, et C. S. Harden, « Energy resolved mass spectrometry of dialkyl methylphosphonates with an atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometer », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 10, n° 10, p. 1259-1265, 1996.
- [113] L. Serani, D. Lemaire, et O. Laprevote, « Collision efficiency in an electrospray source interfaced with a magnetic mass spectrometer », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 219, n° 3, p. 403-408, sept. 2002.



- [114] N. Lyapchenko et G. Schroeder, « Energy-resolved in-source collisionally induced dissociation for the evaluation of the relative stability of noncovalent complexes in the gas phase », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 19, n° 23, p. 3517-3522, 2005.
- [115] J. Lesec, « Masses molaires moyennes », *Tech. Ing.*, n° A3060, 1996.
- [116] G. K. Schweitzer et D. K. Morris, « The partition and dimerization of octanoic acid in several organic-aqueous systems », *Anal. Chim. Acta*, vol. 45, n° 1, p. 65-70, mars 1969.
- [117] « GESTIS-Stoffdatenbank ». [En ligne]. Disponible sur: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis\\_de/013560.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/013560.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [118] « K-7000 Vapor Pressure Osmometer User Manual ». Knauer.
- [119] G. Ferru, « Spéciation moléculaire et supramoléculaire des systèmes extractants à base de monoamides », Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [120] B. Le Neindre, « Tensions superficielles et interfaciales », *Tech. Ing.*, n° K475, 1993.
- [121] P. Lindner et T. Zemb, *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Elsevier, 2002.
- [122] L. Auvray et A. Brûlet, « Diffusion de neutrons aux petits angles appliquée aux études d'interfaces et de systèmes confinés », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 12, p. 179-205, 2007.
- [123] D. Lairez, « Bonnes pratiques de la diffusion de neutrons aux petits angles », *Éc. Thématique Société Fr. Neutron.*, vol. 11, p. 43-69, 2010.
- [124] Y. Meridiano, « Organisation des molécules extractantes de type diamide: lien avec les propriétés extractantes ? », Thèse de l'Université Paris XI, CEA Marcoule, 2009.
- [125] R. J. Baxter, « Percus-Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion », *J. Chem. Phys.*, vol. 49, n° 6, p. 2770-2774, 1968.
- [126] R. Chiarizia, K. L. Nash, M. P. Jensen, P. Thiyagarajan, et K. C. Littrell, « Application of the Baxter model for hard spheres with surface adhesion to SANS data for the U(VI)-HNO<sub>3</sub>, TBP-n-dodecane system », *Langmuir*, vol. 19, n° 23, p. 9592-9599, nov. 2003.
- [127] D. Kinning et E. Thomas, « Hard-Sphere Interactions Between Spherical Domains in Diblock Copolymers », *Macromolecules*, vol. 17, n° 9, p. 1712-1718, 1984.
- [128] C. Tanford, « Micelle shape and size », *J. Phys. Chem.*, vol. 76, n° 21, p. 3020-3024, 1972.
- [129] D. Beltrami, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, et A. Chagnes, « Modeling of the extraction of uranium (VI) from concentrated phosphoric acid by synergistic mixtures of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and tri-n-octylphosphine oxide », *Hydrometallurgy*, vol. 129-130, p. 118-125, 2012.
- [130] H. Baker et C. Baes, « An Infra-Red and Isopiestic Investigation of the Interaction Between Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Tri-N-Octylphosphine Oxide in Octane », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, n° 10, p. 1277-1286, 1962.
- [131] K. Staszak et K. Prochaska, « Investigation of the interaction in binary mixed extraction systems by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) », *Hydrometallurgy*, vol. 90, n° 2-4, p. 75-84, févr. 2008.
- [132] G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, K. C. Cossel, M. J. Van Stipdonk, D. T. Moore, N. Polfer, J. Oomens, W. A. de Jong, et L. Visscher, « Vibrational Spectroscopy of Mass-Selected [UO<sub>2</sub>(ligand)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> Complexes in the Gas Phase: Comparison with Theory », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 14, p. 4802-4813, avr. 2006.
- [133] C. Dejugnat, S. Dourdain, V. Dubois, L. Berthon, S. Pellet-Rostaing, J.-F. Dufreche, et T. Zemb, « Reverse aggregate nucleation induced by acids in liquid-liquid extraction processes », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 16, p. 7339-7349, 2014.
- [134] G. Arrachart, N. Aychet, G. Bernier, F. Burdet, A. Leydier, M. Miguirditchian, S. Pellet-Rostaing, G. Planque, R. Turgis, et E. Zekri, « Nouveaux composés bifonctionnels utiles comme ligands de l'uranium (VI), leurs procédés de synthèse et leurs utilisations », FR 2 990 207 (A1), 2013.
- [135] N. Aychet, G. Bernier, F. Burdet, A. Leydier, M. Miguirditchian, G. Planque, et E. Zekri, « Nouveaux composés bifonctionnels utiles comme ligands de l'uranium (VI), leurs procédés de synthèse et leurs utilisations », FR 2 990 206 (A1), 2013.
- [136] J. Lacquement, E. Andreiadis, A. Leydier, G. Arrachart, N. Aychet, E. Zekri, et G. Planque, « Synthèse des acquis et dossier d'orientations de la recherche de nouvelles molécules pour l'extraction sélective de l'U(VI) », *Note Tech. CEA*, 2014.
- [137] R. Turgis, A. Leydier, G. Arrachart, F. Burdet, S. Dourdain, G. Bernier, M. Miguirditchian, et S. Pellet-Rostaing, « Carbamoylalkylphosphonates for Dramatic Enhancement of Uranium Extraction from Phosphates Ores », *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 32, n° 7, p. 685-702, 2014.