HAL
open science

Caractérisation de ligands N,P pour le raffinage de l'uranium(VI) en milieu nitrique

Alexandre Artese

To cite this version:

Alexandre Artese. Caractérisation de ligands N,P pour le raffinage de l'uranium(VI) en milieu nitrique. Chimie inorganique. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTS067 . tel-02475874

HAL Id: tel-02475874

https://theses.hal.science/tel-02475874v1

Submitted on 12 Feb 2020

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale ED 459 SCB

Unité de recherche ICSM – UMR 5257

Caractérisation de ligands N,P pour le raffinage de l'uranium(VI) en milieu nitrique

Présentée par Alexandre ARTESE
Le 11 octobre 2019

Sous la direction de Stéphane PELLET-ROSTAING
et Philippe GUILBAUD

Devant le jury composé de

Fabienne Testard, Ingénieur Chercheur CEA DRF/IRAMIS	Rapporteur
Jean Aupiais, Directeur de recherche CEA DAM/DIF	Rapporteur
Fabien Burdet, Chef département Hydrométallurgie, ERAMET Research	Examinateur
Sophie Monge Darcos, Professeur, Université Montpellier	Examinatrice
Stéphane Pellet-Rostaing, Directeur de recherche CNRS, ICSM	Directeur de thèse
Philippe Guilbaud, Directeur de recherche CEA DEN/DMRC	Directeur de thèse
Sandrine Dourdain, Ingénieur Chercheur CEA DRF/ ICSM	Encadrante invitée
Nathalie Boubals, Ingénieur Chercheur CEA DEN/DMRC	Encadrante invitée

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Résumé

Les usines de raffinage des concentrés d'uranium naturel utilisent des procédés hydrométallurgiques pour amener l'uranium à une pureté dite « nucléaire ». Après dissolution dans de l'acide nitrique pour obtenir une solution aqueuse d'uranium(VI), des étapes d'extraction liquide-liquide sont utilisées pour purifier l'uranium. L'extractant phosphate de tri-n-butyle (ou TBP) utilisé lors de ces étapes présente cependant des inconvénients (accumulation de thorium, désextraction non concentrante, solubilité en phase aqueuse non négligeable).

L'objectif de l'étude est d'explorer et d'étudier la capacité d'extractants bifonctionels N,P pour l'extraction de l'uranium(VI) en milieu nitrique, et de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la sélectivité vis-à-vis d'éléments compétiteurs comme le zirconium(IV).

Comme les mécanismes à la base des procédés d'extraction liquide-liquide reposent non seulement sur les propriétés de complexation des molécules extractantes, mais aussi sur leur capacité à former des agrégats supramoléculaires du fait de leur nature amphiphile, les mécanismes d'extraction des ligands bifonctionels N,P ont été étudiés aux échelles moléculaire et supramoléculaire.

La compréhension des mécanismes d'extraction a permis d'expliquer la différence de facteur de séparation U/Zr obtenue avec deux extractants amidophosphonates qui ne diffèrent que par la présence d'une chaine centrale alkyle. Il a été montré que cette différence s'explique par la capacité d'un des extractants à s'auto-assembler et non par une différence d'affinités des fonctions coordinantes.

Abstract

Refining plants of natural uranium concentrates use hydrometallurgical processes to produce uranium with a so-called "nuclear" purity. After dissolution in nitric acid to obtain an aqueous solution of uranium(VI), solvent extraction process is used to purify uranium. The commonly used extractant tri-n-butyl phosphate (or TBP) present however some drawbacks (accumulation of thorium, non-concentrating back-extraction, significant solubility in an aqueous phase).

The goal of the study is to explore the ability of new N, P bifunctional extractants for the selective extraction of uranium(VI) in nitric media, and to understand the mechanisms involved in the extraction of uranium(VI) as well as in the extraction of the competing element zirconium(IV).

Mechanisms underlying solvent extraction processes being not only based on the chelating properties of the extractant molecules, but also on their capacity to form supramolecular aggregates because of their amphiphilic nature, the extraction mechanisms were studied at both molecular and supramolecular scales.

Thanks to the understanding of the extraction mechanisms, the difference of separation factor U/Zr obtained with two amidophosphonates extractants which differ only in the presence of a central alkyl chain could be explained. It was shown that this difference takes its origin in the ability of one of the extractants to self-assemble and not in different affinities of the coordinating functions.

Table des matières

Résumé **1**

Abstract **1**

Remerciements **1**

Contexte de l'étude, introduction au procédé de raffinage de l'uranium(VI) **2**

Chapitre I – Revue bibliographique sur l'extraction liquide-liquide appliquée au procédé de raffinage de l'uranium(VI) **13**

I. Extraction liquide/liquide - Généralités **14**

1. Principe fondamentale de l'extraction liquide/liquide 14
2. Mécanismes d'extraction à l'échelle moléculaire 15
   a. Mécanismes non compensé par solvatation 16
   b. Mécanisme compensé par échange ionique 16
   c. Synergie et antagonisme 17
3. Organisation supramoléculaire des phases organiques 17
   a. Notion de tensio-actif et analogie avec les extractants 18
   b. Notion de concentration d'agrégation critique (CAC) et de nombre d'agrégation (Nag) 18
   c. Phénomène de troisième phase 21
4. Conclusion sur les mécanismes d'extraction liquide-liquide 21

II. Etude des mécanismes d'extraction par le TBP **22**

1. Propriétés du TBP 22
2. Extraction de l'uranium(VI) par le TBP 23
   a. Propriétés de l'uranium 23
   b. Mécanismes d'extraction de l'uranium par le TBP 23
3. Extraction du zirconium(IV) par le TBP 25
   a. Propriétés du zirconium 26
   b. Mécanismes d'extraction du zirconium par le TBP 26

III. Extractants alternatifs **27**

IV. Extractants bifonctionnels N,P amido et amino - phosphonates **31**

   a. Amidophosphonate pour l'extraction de l'uranium d'un milieu phosphorique 31

b. Aminophosphonate pour le raffinage de l'uranium(VI) en milieu nitrique 34

Chapitre II – Extractants bifonctionnels N,P, de bons composés pour l'extraction sélective de l'uranium(VI) ? 35

I. Présentation des molécules extractantes étudiées 36

1. Les molécules de la famille des aminophosphonates 36
2. Les molécules de la famille des amidophosphonates 37

II. Démarche de sélection des extractants 38

III. Etude de l'extraction de l'uranium d'un milieu nitrique multi-élémentaire 40

IV. Apparition de troisième phase 43

V. Solubilité des extractants en phase aqueuse 44

VI. Capacité de désextraction de l'uranium par changement d'acidité 45

1. Influence de la concentration en acide nitrique 46
2. Désextraction de l'uranium à faible acidité 46

VII. Capacité de charge en uranium 48

VIII. Conclusion de la recherche de nouveaux extractants 49

Chapitre III – Effet de l'alkylation des amidophosphonates sur les mécanismes d'extraction de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) – Compréhension du facteur de séparation 51

I. Effet de l'alkylation sur les performances d'extraction de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) 52

II. Mécanismes d'extractions de l'uranium(VI) 53

1. Etude de la complexation de l'uranium(VI) par les amidophosphonates 53
   a. Détermination de la stœchiométrie de complexation par la méthode des pentes 53
   b. Identification des espèces présentes en phase organique par ESI-MS 56
   c. Etude de la stabilité des complexes d'uranium(VI) par la méthode van't Hoff 57
   d. Spéciation de l'uranium(VI) en phase organique par IR-TF 59
   e. Etude de l'extraction de l'uranium(VI) par RMN ^{31}P 64
   f. Spéciation de l'uranium(VI) en phase organique par spectroscopie d'absorption X 67
   g. Conclusion sur l'étude de l'extraction de l'uranium(VI) à l'échelle moléculaire 69
2. Organisation supramoléculaire des phases organiques en présence d'uranium(VI) 69
   a. Organisation des molécules NA et Alk par SAXS 70
   b. Détermination des Concentrations d'Agrégations Critiques par SAXS 72
   c. Détermination des tailles d'agrégats par SAXS et SANS 73

III. Mécanismes d'extraction du zirconium(IV) 82

1. Etude de l'extraction du zirconium à l'échelle moléculaire par les amidophosphonates 82

a. Détermination de stœchiométrie d'extraction par la méthode des pentes 82

b. Identification des espèces présentes en phase organiques par ESI-MS 84

c. Spéciation du zirconium en phase organique par IR-TF 85

d. Etude de l'extraction du zirconium par RMN ^{31}P 87

e. Spéciation du zirconium en phase organique par spectroscopie d'absorption X 88

f. Conclusion sur l'étude de l'extraction du zirconium(IV) à l'échelle moléculaire 90

2. Organisation supramoléculaire des phases organiques en présence de zirconium 91

a. Organisation des molécules avec NA et Alk par SAXS 91

b. Détermination des CAC par SAXS 91

c. Détermination des tailles des agrégats par SANS et SAXS 93

IV. Conclusion l'origine du facteur de séparation U/Zr entre les molécules alkylée et non alkylée 96

Conclusion générale 99

ANNEXES 103

I. Méthodologie et instrumentation 104

1. Préparation des solutions et protocole d'extraction 104

a. Préparation des phases aqueuses 104

b. Préparation des phases organiques 104

c. Protocole d'extraction et de désextraction 104

2. Caractérisation des performances d'extraction 105

a. Détermination des concentrations en cations par ICP-AES 105

b. Détermination de la concentration en acide par potentiométrie 105

c. Mesure de la teneur d'eau par Karl-Fischer 106

d. Mesure de la teneur en carbone par COT 106

3. Caractérisation des espèces en phase organiques 106

a. Spectrométrie infrarouge a transformé de Fourier 106

b. Résonance magnétique nucléaire 107

c. Spectrométrie de masse – ionisation par électrospray 107

d. Spectroscopie d'absorption des rayons X 108

e. Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles 110

II. Synthèse des ligands 112

1. Synthèse des amidophosphonates 112
2. Synthèse des aminophosphonates 114
III. Extraction d'eau et d'acide par les amidophosphonates NA et Alk 116
IV. Détermination des CAC en présence d'uranium(VI) et de zirconium (IV) par SANS ... 117
V. Extraction du thorium(IV) par les amidophosphonates 118
VI. SAXS sur MARS 119
Liste des figures 121
Liste des tableaux 127
Références 129

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du Laboratoire du Tri-ionique par des Systèmes Moléculaires auto-assemblés (LTSM) de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), ainsi qu'au sein du Laboratoire d'Interaction Ligand-Actinide (LILA) du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies renouvelables de Marcoule (CEA Marcoule).

Je tiens dans un premier temps à remercier Stéphane Pellet-Rostaing et Philippe Guilbaud d'avoir pris la direction de la thèse. Vous avez su être réactif lorsque la situation s'imposait et disponible lorsque j'en avais besoin.

Je remercie Sandrine Dourdain et Nathalie Boubals pour l'encadrement de la thèse. Merci Sandrine de m'avoir aidé à mener les nombreuses manipulations sur grand instrument, de m'avoir corrigé de nombreux proposals. Merci Nathalie pour m'avoir fait découvrir les expériences sur Atalante, merci pour ta bonne humeur et pour ton écoute.

Merci aux organiciens Guilhem Arrachart, Arthur Larribaud et Fabrice Giusti pour l'aide apportée sur la synthèse des extractants. Les nombreuses synthèses que vous avez réalisé m'ont permis de faire les expériences souhaitées.

Je remercie également Thomas Dumas pour son expertise sur l'EXAFS et son aide sur les runs synchrotron, Claude Berthon et Laetitia Guerin pour les études RMN, Laurence Berthon et George Saint-Louis pour les analyses ESI-MS, Olivier Diat et Jérémy Causse pour leur aide pour réaliser l'expérience SAXS sur Mars.

Un grand merci aux personnes du LTSM et du LILA, à l'association AISTHER ainsi qu'aux ex-colocataires de l'ethylo-tresques.

Je remercie pour finir ma famille et mes amis qui ont su me soutenir tout au long du doctorat.

Contexte de l'étude, introduction au procédé de raffinage de l'uranium(VI)

La croissance démographique conduit à une demande de plus en plus grande en énergie. Comme le montre la Figure 1, la consommation en énergie est passée de 9 Gtep (Tonnes Equivalent Pétrole) en 1992 à 13,5 Gtep en 2017. Dans cette période, la population mondiale a augmenté de 5,5 à 7,5 milliard d'habitants selon l'ONU.[1]

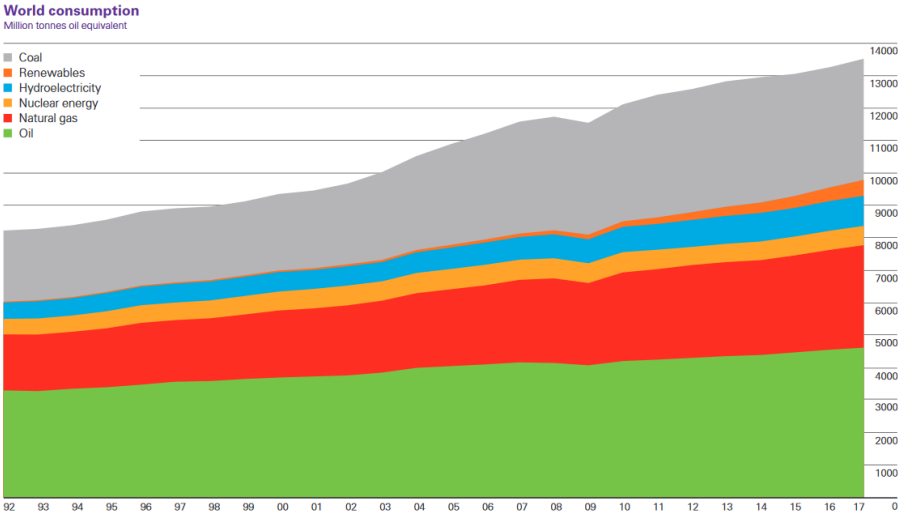


Figure 1 Evolution de la consommation en énergie mondiale de 1992 à 2017 selon BP [2]

Dû à son abondance, le pétrole a principalement été exploité au cours du siècle précédent et a permis de réaliser de nombreux progrès.

Aujourd'hui, 66 % de la production d'électricité dans le monde est d'origine fossiles (pétrole, gaz, charbon). Ces sources d'énergie ont cependant un impact négatif sur l'environnement, en induisant notamment d'importants rejets de gaz à effet de serre (GES) qui contribuent fortement au réchauffement climatique.

Entre 1880 et 2018, l'augmentation moyenne de la température était de 0,07°C par décennie, avec une augmentation deux fois plus importante depuis 1970.[3] L'augmentation de la température pourrait alors dépasser 2°C par rapport à l'ère préindustrielle, limite à laquelle il a été jugé que les conséquences sur la planète seraient considérables.

Afin de limiter le rejet de GES, des énergies renouvelables se sont développées telles que l'éolien, l'hydraulique ou le photovoltaïque. L'utilisation des énergies renouvelables pose malheureusement certains problèmes : la production est chère, intermittente et nécessite le développement de procédés de stockage de l'énergie.[4][5]

Développé à grande échelle (en particulier en France) après les crises pétrolières de 1973 et 1979, le nucléaire reste aujourd'hui incontournable dans le mixte énergétique. En effet, cette source d'énergie possède des avantages non négligeables : faible rejet de gaz à effet de serre et production d'électricité non intermittente.

Les 447 réacteurs nucléaires mondiaux ont produit 2490 TWh d'électricité en 2017 ce qui correspond à 11 % de l'électricité mondiale. Le cycle du combustible nucléaire actuel n'étant pas fermé, il est nécessaire d'extraire en continu du minerai d'uranium. En 2017, 65 kilotonnes d'uranium (soit 76,7 kilotonnes de U_3O_8) ont été nécessaires pour assurer cette production d'électricité.[6]

L'uranium naturel suit un cycle de traitements/purifications basé sur des méthodes chimiques et/ou physiques avant de pouvoir être utilisé comme combustible dans les réacteurs à neutrons thermiques ou à eau pressurisée (REP). L'amont du cycle du combustible nucléaire est ainsi constitué des étapes industrielles suivantes :

- Activité minière : de l'extraction des minerais d'uranium jusqu'à la production d'une matière transportable et concentrée en uranium (Yellow Cake),
- Etape de purification de l'uranium à partir du Yellow Cake,
- Etapes de conversion : d'abord en tetrafluorure d'uranium, puis en hexafluorure d'uranium,
- Etape d'enrichissement en ^{235}U entre 3 et 5 %,
- Etapes de production de dioxyde d'uranium et de fabrication des combustibles.

Avant d'être converti en tetrafluorure d'uranium, l'uranium présent dans le Yellow Cake est raffiné pour atteindre une « pureté nucléaire » 99,95 %.[7] Les impuretés Th, Zr, Mo, Fe sont notamment éliminées.[8][9]

Le procédé hydrométallurgique utilisé actuellement dans l'usine de Malvési pour le raffinage de l'uranium est résumé en Figure 2.[10]

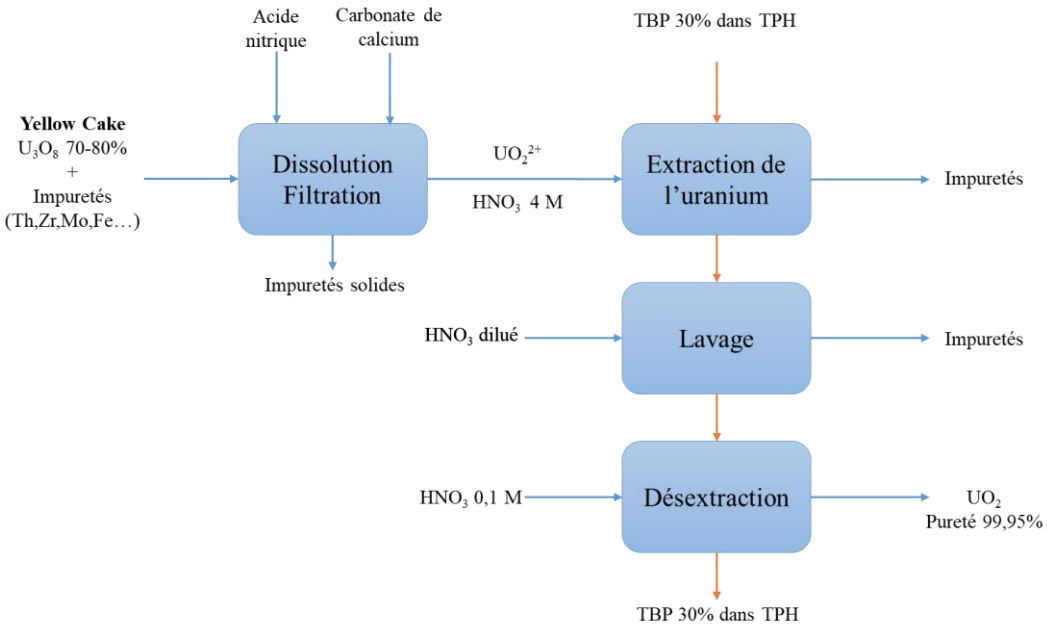


Figure 2 Schéma du procédé de raffinage de l'uranium(VI)

Ce procédé de raffinage se fait 4 étapes.

La première est la dissolution du Yellow Cake dans de l'acide nitrique. Du carbonate de calcium est ajouté à la solution afin de faire précipiter la plupart des impuretés. La solution après filtration contient du nitrate d'uranyle à une pureté de 99 %.

Ensuite, l'uranium est une nouvelle fois purifié, par des procédés de séparation par solvant. Une phase organique contenant l'extractant TBP dans un diluant aliphatique (TPH - TétraPropylèneHydrogéné) est mise en contact avec le lixiviat provenant de l'étape de dissolution. L'uranium(VI) est alors extrait en

phase organique. Les principes du procédé d'extraction liquide-liquide sont expliqués plus en détails dans le chapitre I de ce manuscrit.

Une étape de lavage de la phase organique permet de désextraire les impuretés extraites avec l'uranium(VI). Ce lavage est réalisé avec une phase aqueuse d'acide nitrique faiblement concentrée.

Enfin, l'uranium est désextrait de la phase organique par contact avec une phase aqueuse d'acide nitrique 0,1 M. Le composé U_3O_8 est obtenu après dénitration.

Les étapes d'extraction par solvant (ou extraction liquide-liquide) permettent d'obtenir un flux d'uranium à une pureté de 99,95 %.

L'emploi du TBP comme extractant organique pose cependant certains inconvénients. [11]

Le premier inconvénient est le faible facteur de séparation du TBP vis-à-vis de certains éléments compétiteurs pouvant poser des problèmes dans l'appareil réalisant l'extraction liquide liquide. En effet, certaines impuretés comme le thorium ou le zirconium sont extraites en phase organique par le TBP dans les zones de l'appareil où la phase organique est faiblement concentrée en uranium(VI) puis désextraites de cette même phase dans les zones de l'appareil où la phase organique est saturée en uranium(VI). En plus de réduire les performances du procédé, l'accumulation de thorium provoque un pic de débit de dose dû à l'irradiation générée par le protactinium 234 métastable (^{234m}Pa), après décroissance du thorium 234 présent dans la solution de nitrate d'uranyle impure. Afin d'éviter ce pic de débit de dose, des agents complexants le thorium sont ajoutés dans la solution d'uranium(VI) à traiter. La présence des agents complexants (pouvant être des fluorures ou des phosphates) dans les effluents aqueux ajoute des contraintes d'exploitation et de gestion des effluents.

L'opération de désextraction de l'uranium est relativement compliquée avec le TBP à cause de l'extraction non négligeable et incomplète de l'uranium à faible acidité et à température ambiante. Une chauffe de la solution à 50°C ainsi qu'une quantité importante d'eau sont requises pour désextraire l'uranium du TBP. L'étape de désextraction étant non concentrante, il est nécessaire de réaliser une opération de concentration coûteuse en énergie, avant traitement ultérieur par dénitration.

Enfin, en raison de la solubilité non négligeable du TBP en phase aqueuse acide, il est de plus nécessaire de laver les effluents aqueux des opérations d'extraction et lavage avec du diluant organique pour récupérer le TBP présent dans les effluents et éviter de la sorte une surconsommation d'extractant.

Un des axes de recherche pour l'amélioration et l'optimisation des procédés de raffinage de l'uranium(VI) est le développement de nouveaux systèmes extractant/diluant sélectif de l'uranium. Les principales recherches sur le développement de nouveaux extractants sont présentées ces travaux.

Le manuscrit est organisé en 3 chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique. Un rappel des généralités sur le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé. Les mécanismes d'extraction de l'uranium(VI) ainsi que de l'élément compétiteur zirconium(IV), par le TBP y sont présentés. La partie bibliographique se termine en présentant de nouveaux extractants pouvant potentiellement être utilisés à la place du TBP, et notamment les extractants amidophosphonates et aminophoshonates étudiés plus en détail dans les parties suivantes du manuscrit.

Le deuxième chapitre vise à évaluer les performances des extractants bifonctionnels aminophosphonates et amidophosphonates pour les procédés de raffinage de l'uranium(VI). Pour cela, une étude multiparamétrique de l'extraction de l'uranium a été réalisée.

Le troisième chapitre est consacré à la compréhension de l'origine du facteur de séparation de l'uranium vis-à-vis de l'élément compétiteur zirconium pour la famille des amidophosphonates. Les mécanismes d'extraction de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) sont étudiés aux échelles moléculaire et supramoléculaire. La méthode des pentes, les spectrométries ESI-MS, RMN, IR-TF ainsi que EXAFS ont été exploitées pour sonder à l'échelle moléculaire les espèces formées en phase organique. La diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles ont de plus permis de sonder l'organisation supramoléculaire des phases organiques.

Chapitre I

–

Revue bibliographique sur l’extraction liquide-liquide appliquée au procédé de raffinage de l’uranium(VI)

I. Extraction liquide/liquide - Généralités

1. Principe fondamentale de l'extraction liquide/liquide

L'extraction liquide-liquide (ou extraction par solvant) est un procédé de séparation mettant en jeux deux phases liquides non miscibles. Ce procédé est basé sur la différence d'affinité d'un soluté entre une phase organique et une phase aqueuse. Des ligands présentant un site complexant spécifique des cations à extraire, sont ajoutées dans la phase organique pour amplifier cette différence d'affinité entre les phases, on parle alors de molécules extractantes. La Figure 3 représente les différentes étapes d'une extraction d'un « soluté 1 » par un solvant constitué d'un diluant aliphatique et d'un extractant.

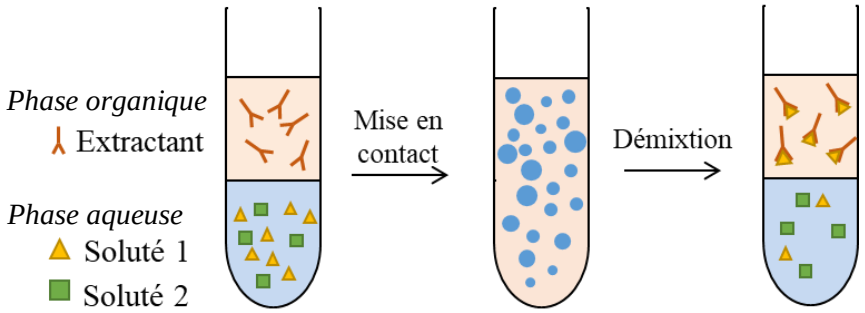


Figure 3 Etapes d'une extraction liquide-liquide

Le procédé d'extraction liquide-liquide est utilisé dans de nombreuses applications telles que la séparation de composés azéotropes ou de composés ayant des températures d'ébullition voisines, la séparation de produits thermosensibles, la concentration de solutions diluées ou pour la purification de produits chimiques.[12].

La mise en contact des phases aqueuses et organiques entraine une distribution du « soluté 1 » entre celles-ci. Ainsi, à l'équilibre les potentiels chimiques des phases sont identiques.

$$\mu_{1,aq} = \mu^{\circ}_{1,aq} + RTlog(a_{1,aq}) \quad (1)$$

$$\mu_{1,org} = \mu^{\circ}_{1,org} + RTlog(a_{1,org}) \quad (2)$$

A l'équilibre : $\mu_{1,aq} = \mu_{1,org}$ (3)

Quatre paramètres sont utilisés pour caractériser les performances d'extraction :

- Le coefficient de distribution d'un élément entre deux phases :

$$D_M = \frac{[M^{n+}]_{\text{phase org (eq)}}}{[M^{n+}]_{\text{phase aq (eq)}}} \quad (4)$$

- Le facteur de séparation d'un soluté vis-à-vis d'un autre soluté :

$$FS_{M1/M2} = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \tag{5}$$

- Le taux d'extraction :

$$\%Ex = \frac{[\mathrm{M}^{\mathrm{n}+}]_{\text{phase org (eq)}}}{[\mathrm{M}^{\mathrm{n}+}]_{\text{phase aq (init)}})} * 100 \tag{6}$$

- Le facteur d'extraction :

$$E = D_M * \frac{\mathrm{O}}{\mathrm{A}} \tag{7}$$

Le rapport $\frac{\mathrm{O}}{\mathrm{A}}$ représentant le ratio entre le volume ou le flux de phase organique et le volume ou le flux de phase aqueuse. Afin d'améliorer l'extraction, ce rapport peut être modifié. En augmentant la fraction de phase organique l'extraction du soluté est favorisée. Cependant il est préférable de conserver un faible ratio O/A pour limiter l'utilisation de produits organiques et ainsi éviter des problèmes de sécurités de procédés et de limiter la pollution atmosphérique. Un rapport O/A inférieur à 1 peut être intéressant lors des étapes de désextraction du soluté de la phase organique vers une phase aqueuse. Le rapport ne doit cependant pas être trop faible afin d'éviter d'avoir un volume ou un flux de phase aqueuse trop important et une concentration en soluté trop faible.

L'extraction peut également s'exprimer par sa constante d'extraction K_{ex}. En supposant un mécanisme d'extraction par solvatation (décrit dans la partie suivante), la réaction d'extraction d'un métal M s'exprime comme suit :

$$x\,[M^{a+}]_{aq} + y\,[X^{b-}]_{aq} + z\,[L]_{org} \leftrightarrow [M_xX_yL_z]_{org}$$

La constante d'extraction associé s'écrit alors :

$$K_{ex} = \frac{[M_xX_yL_z]_{org}}{[X^{b-}]_{aq}{}^{y}.[M^{a+}]_{aq}{}^{x}.[L]_{org}{}^{z}} . \frac{\gamma_{org}^{M_xX_yL_z}}{(\gamma_{org}^{L})^{z}.(\gamma_{aq}^{M^{a+}})^{x}.(\gamma_{aq}^{X^{b-}})^{y}} ; \tag{8}$$

γ : coefficient d'activité

2. Mécanismes d'extraction à l'échelle moléculaire

En dehors des mécanismes par simple partage ne faisant intervenir que la différence d'affinité d'un soluté entre la phase organique et la phase aqueuse, deux principaux mécanismes basés sur les propriétés de complexation des molécules extractantes à l'échelle moléculaire peuvent rentrer en jeu lors de l'extraction liquide-liquide.[13][14]

a. Mécanismes non compensé par solvatation

Un mécanisme souvent rencontré lors d'un procédé d'extraction liquide-liquide est le mécanisme de solvatation. Le soluté va s'entourer d'une ou de plusieurs molécules extractantes pendant la mise en contact des phases. Il est alors complexé par un ou plusieurs ligands. Afin de respecter l'électroneutralité de la solution, un ou plusieurs anions sont extraits dans les proportions stœchiométriques. L'équilibre d'extraction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$x\,[M^{a+}]_{aq} + y\,[X^{b-}]_{aq} + z\,[L]_{org} \leftrightarrow\ [M_xX_yL_z]_{org}$$

Avec

- M^{a+} : cation métallique
- X^{b-} : contre-ion anionique
- L : ligand (ou extractant) organique

b. Mécanisme compensé par échange ionique

Un autre mécanisme pouvant se produire est un échange ionique entre les deux phases. Ce mécanisme est fréquemment utilisé, notamment avec des extractants pouvant se déprotonner pour extraire des cations.

Certains ions de la phase d'extraction vont ainsi s'échanger avec les ions solutés. Cet échange peut être anionique ou cationique. La solution contenant le soluté va s'enrichir d'un élément contenu dans le système diluant/ligand, alors que ce dernier va s'enrichir du soluté.

$$[M^{a+}]_{aq} + z\,[HL]_{org} \leftrightarrow\ [ML_z]_{org} + aH^+$$

Par exemple, l'extraction de l'uranium(VI) d'un milieu phosphorique par l'extractant HDEHP (Acide di(2-ethylhexyl)phosphorique) se fait grâce à ce type de mécanisme.[15][16][17]

Un autre exemple est le procédé DAPEX d'extraction de l'uranium(VI) en milieu sulfurique avec la molécule HDEHP.[18]

c. Synergie et antagonisme

Afin d'améliorer l'efficacité de certains systèmes d'extraction, un mélange d'extractants peut être utilisé.[19] Il y a un effet synergique lorsque l'extraction obtenue par une association de deux composés est supérieure à l'extraction obtenue pour le composé le plus efficace.

La capacité d'un système composé de deux extractants A et B à extraire un métal M étant défini par le coefficient de distribution, la synergie peut alors s'écrire de la manière suivante :

$$D_{(A+B)}(x_A) = D_A(x_A) + D_B(1-x_A) + \Delta D(x_A) \quad (9)$$

Où D_A représente le coefficient de distribution d'un métal M extrait par un extractant A, et D_B représente le coefficient de distribution d'un métal M extrait par un extractant B,

x_A représente la fraction molaire du composé A

Il y a synergie lorsque $\Delta D > 0$ et antagonisme lorsque $\Delta D < 0$.

Un exemple remarquable d'extraction par synergisme est l'utilisation du TOPO (solvatant) et de l'HDEHP (échangeur ionique) pour extraire l'uranium en milieu phosphorique (procédé URPHOS).[20]

Les mécanismes à l'origine de l'extraction peuvent être liés à différents phénomènes tels que la formation d'adduits, ou complexes mixtes, ou la formation d'agrégats supramoléculaires présentant des propriétés d'auto-assemblages synergiques. La notion d'agrégats supramoléculaire est décrite dans la partie suivante.

3. Organisation supramoléculaire des phases organiques

Il est désormais reconnu que les mécanismes d'extraction par solvants ne dépendent pas uniquement des propriétés chélatantes des molécules extractantes, mais aussi de leur capacité à former des agrégats supramoléculaires. La nature amphiphile de ces molécules leur permet en effet de se comporter comme des tensio-actifs, et dans certains cas de former des agrégats de types micelles inverses.[21]

En 1990, Osseo-Asare a proposé une approche multi-échelle des phénomènes mis en jeux lors de l'extraction par le TBP.[22] L'auteur s'est intéressé dans un premier temps au système TBP/H_2O/HCl. L'approche moléculaire s'est révélée insuffisante pour expliquer l'excès d'espèces extraites de la phase aqueuse vers la phase organique. En compilant des mesures de coefficient de distribution, de viscosité et de conductivité, il a mis en évidence la présence d'agrégats et leur influence sur l'extraction de cations métalliques. La même observation avait également été mentionnée par Neumann.[23] Osseo-Asare a alors présenté les hypothèses suivantes pour expliquer cet excès :

- Le TBP et les complexes formés par le TBP forment des agrégats de nature amphiphile.
- Ces agrégats s'apparentent à des micelles inverses capables de solubiliser dans leur cœur polaire des espèces initialement présentes en phase aqueuse.

Dû à leur caractère amphiphile, les extractants peuvent de manière générale être assimilés à des tensio-actifs.

a. Notion de tensio-actif et analogie avec les extractants

Un tensio-actif est une molécule amphiphile ayant des propriétés d'adsorption aux interfaces permettant de réduire la tension interfaciale entre deux phases. Il est composé de deux parties de polarité différente (caractère amphiphile). La partie hydrophile est appelée tête polaire. Elle possède une affinité avec l'eau et avec les espèces polaires. La partie hydrophobe est quant à elle appelée queue hydrophobe. Elle présente des affinités pour les huiles et solvants apolaires.

Les tensio-actifs sont classés dans deux grandes catégories :

- Les tensio-actifs ioniques : il s'agit de ceux pouvant s'ioniser en solution. Il y en a de 3 types : les anioniques, les cationiques et les zwitterioniques (tensio-actif possédant 2 groupements ioniques, ils se comportent comme des cationiques à pH faible et comme des anioniques à pH élevé).

- Les tensio-actifs non-ioniques : Il s'agit de ceux dont l'hydrophilie n'est due qu'à la présence de fonctions polaires.

Très récemment, la preuve de l'extraction de l'uranium par auto-assemblage de tri-octylamine protoné, en micelle inverse avec un cœur polaire composé d'uranyle chélate par 3 sulfates bidentés a été faite au laboratoire.[24]

Deux principales propriétés permettent de définir les tensio-actifs. La première est la capacité des molécules à s'adsorber aux interfaces pour diminuer les tensions interfaciales. La seconde est la capacité à s'auto-assembler en formant des micelles à partir d'une concentration dite micellaire critique (CMC).[25] Les molécules extractantes, étant amphiphiles, peuvent être assimilées à des tensio-actifs. Elles présentent en effet la propriété de réduire les tensions interfaciales, ainsi que celle de former des agrégats en phase organique, assimilables à de petites micelles inverses.[26][27][28]

b. Notion de concentration d'agrégation critique (CAC) et de nombre d'agrégation (Nag)

On définit la CAC (Concentration d'Agrégation Critique), de façon analogue à la CMC pour les tensio-actifs, comme la concentration à partir de laquelle les molécules extractantes forment des agrégats de plus de deux molécules autour d'un cation métallique.

Le nombre de molécules contenues dans ces agrégats est appelé nombre d'agrégation (Nag). Les molécules extractantes forment généralement des agrégats de nombre d'agrégation de 2 à 40, alors que les molécules tensio-actives présentent généralement des nombres d'agrégation de plus de 100 molécules.

Le nombre d'agrégation ne doit pas être confondu avec le nombre de complexation traditionnellement défini pour les molécules extractantes, pour désigner le nombre de molécules impliquées dans le

complexe formé autour du cation métallique extrait. Le nombre d'agrégation peut être supérieur ou égal au nombre de complexation. Un agrégat peut de plus ne pas contenir de cation métallique.

La CAC peut notamment être déterminée, par exemple, par la mesure de la tension interfaciale entre la phase organique contenant des molécules extractantes, et la phase aqueuse à l'équilibre.

La Figure 4 représente le profil de tension de surface généralement rencontré en fonction de la concentration en ligands. Trois zones peuvent être distinguées :

- Dans la première zone la tension de surface est constante, les tensio-actifs restent en solution.

- Dans la seconde, ils vont s'adsorber à l'interface afin de diminuer la tension interfaciale.

- Dans la troisième, la surface est saturée, les tensio-actifs n'ont pas d'autres choix que de s'assembler pour minimiser l'interaction entre les parties hydrophiles et le solvant hydrophobe. C'est dans cette zone délimitée par la concentration d'agrégation critique que les agrégats sont formés.

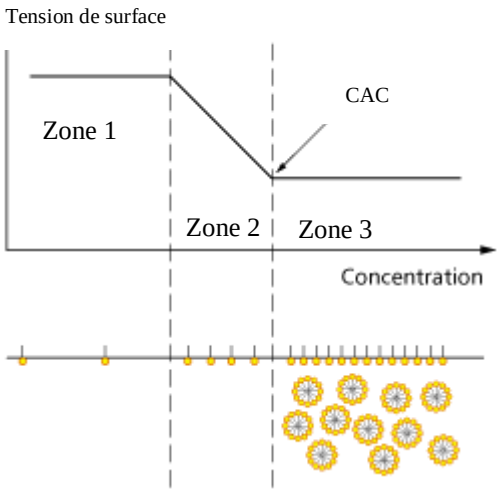


Figure 4 Modification de la tension de surface en fonction de la concentration en ligands

La CAC correspond à la concentration séparant les zones 2 et 3.

A cette concentration, de nombreuses propriétés physico-chimiques comme la conductivité électrique ou la pression osmotique sont également modifiées.

En plus de la mesure de tension de surface, la CAC peut également être déterminée par diffusion des rayons X ou neutrons aux petits angles (SAXS ou SANS). En effet, la présence d'agrégats est caractérisée par une augmentation plus forte de l'intensité diffusée aux petits angles.

L'intensité diffusée peut être exprimée par l'équation suivante :

$$I(Q) = n_p * \Delta\rho^2 * V^2 * P(Q) * S(Q) + bruit\ de\ fond \quad (10)$$

I(Q) (cm^{-1}) : l'intensité diffusée à l'angle Q

n_p (cm^{-3}) : nombre de particules diffusantes

$\Delta\rho$ (cm^{-2}) : contraste de densité de longueur de diffusion entre les particules et leur solvant

V (cm^3) : volume des particules diffusantes

P(Q) (cm^2) : facteur de forme

S(Q) (sans unité) : facteur de structure

Les particules dispersées étant des agrégats, n_p peut être exprimé comme suit :

$$n_p = \frac{N_A(C - CAC)}{N_{ag}} \tag{11}$$

N_A : nombre d'Avogadro

C ($mol.cm^{-3}$) : concentration en molécule extractante

CAC ($mol.cm^{-3}$) : concentration d'agrégation critique

N_{ag} : Nombre d'agrégation

Ces équations permettent d'interpréter plus en détail l'évolution de l'intensité diffusée aux petits angles. Quand le vecteur d'onde Q tend vers 0, et pour un système suffisamment dilué, les facteurs de forme et de structure tendent vers 1. L'intensité diffusée tend alors vers $n_p * \Delta\rho^2 * V^2$. Pour un contraste constant, une augmentation plus rapide de l'intensité avec la concentration en objets indique donc que les objets diffusant ont des volumes plus importants, et donc que les monomères forment des agrégats. Ainsi une CAC peut être identifiée en enregistrant les spectres pour différentes concentration en extractant. Une rupture de pente sur le tracé de $I_{Q->0}$=f([L]) indique la présence d'une CAC.

Par exemple, Dourdain *et al.*[29] ont déterminé des CAC pour un système extractant HDEHP/TOPO à différents ratio grâce à des mesures SAXS. La Figure 5 montre les tracés de $I_{Q->O}$ en fonction de la concentration en extractant.

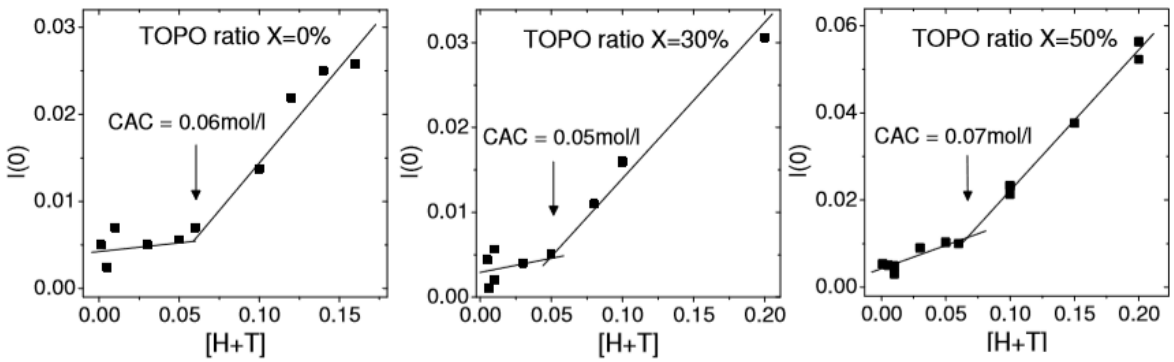


Figure 5 Détermination de CAC par SAXS pour différents ratio HDEHP/TOPO[29]

Plusieurs études ont permis de déterminer des CAC sur des systèmes à faible nombre d'agrégation. Ces dernières ont de plus été reliées à une énergie d'agrégation ou de micellisation. Cette énergie d'agrégation caractérise l'aptitude du système extractant à s'agréger en solution organique.[30][31][32]

c. Phénomène de troisième phase

Dans certains cas une démixtion de la phase organique peut être observée. C'est ce qui est communément appelé formation de troisième phase. Il y a alors création de 2 nouvelles phases organiques : une phase lourde concentrée en extractants et une phase légère principalement constitué de diluant organique. Le terme « troisième » phase désigne la phase lourde.

Ce phénomène de troisième phase résulte d'attraction de Van Der Waals entre les cœurs polaires des agrégats chargés en cations et solutés et de répulsions stériques entre les chaines aliphatiques des ligands. Erlinger *et al.* [27][33] ont étudié ce phénomène avec un extractant malonamide amphiphile (DMDBTDMA – Dimethyldibutyltetradecylmalonamide) utilisé dans le procédé DIAMEX (extraction sélective des éléments f vis-à-vis des autres produits de fissions présents dans le combustible usé). Grâce à des mesures d'extractions d'eau et d'acide, de conductivité et de SAXS, l'auteur a démontré que l'apparition de la troisième phase est due à des interactions attractives entre les agrégats dans la phase organique.

Même s'il peut être recherché dans certains projets innovants [34][35], le phénomène de troisième phase reste dans la plupart des cas un phénomène à éviter. La nouvelle phase peut en effet nuire au bon déroulement du procédé : la troisième phase n'a plus les mêmes caractéristiques physico chimiques (viscosités, dénsité,…) que la phase organique initiale. Elle peut provoquer des problèmes de criticité liés à une concentration de matière nucléaire dans la phase organique la plus lourde. Elle peut également rendre la séparation impossible car elle contient souvent beaucoup de cations métalliques et de molécules extractantes.

Cette formation de 3ème phase est donc un phénomène à éviter dans la recherche de nouveaux systèmes extractants optimisés.

4. Conclusion sur les mécanismes d'extraction liquide-liquide

Afin d'optimiser les performances d'extraction d'un métal, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'extraction associés. La caractérisation de ces mécanismes doit tenir compte de deux échelles : moléculaire et supramoléculaire.

L'approche dite moléculaire des mécanismes d'extraction consiste à caractériser les complexes formés et à décrire la sphère de coordination du métal extrait par des techniques telles que la spectroscopie UV-vis et infrarouge, la RMN multi-noyaux, la spectrométrie de masse et l'EXAFS.

Pour l'approche supramoléculaire de l'extraction, les techniques de diffusion aux petits angles des rayons X et des neutrons (SAXS et SANS) sont utilisées pour la caractérisation des agrégats et déduire des concentrations d'agrégation critique (CAC), les techniques de tension de surface et d'osmométrie à pression de vapeur peuvent également être utilisées déterminer les valeurs de CAC.

Les mécanismes d'extractions sur lesquels reposent les procédés de raffinage de l'uranium(VI) sont résumés dans la partie suivante.

II. Etude des mécanismes d'extraction par le TBP

Comme mentionné précédemment, le procédé de raffinage de l'uranium(VI) repose sur l'utilisation de la molécule TBP. Les principales propriétés de la molécule sont rappelées ci-dessous.

1. Propriétés du TBP

Comme présenté dans le chapitre I, le procédé actuel de raffinage de l'uranium(VI) utilise le tributylphosphate (Figure 6) comme ligand pour les opérations d'extraction liquide-liquide. L'extractant est dilué à 30 % dans du TPH (TétraPropylène Hydrogéné).

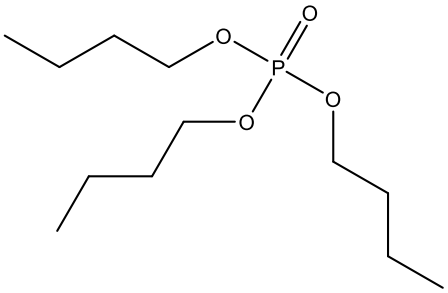


Figure 6 Tributylphosphate

Cette molécule présente de bonnes qualités pour l'extraction de l'uranium(VI) ainsi que pour sa sélectivité vis-à-vis des autres métaux compétiteurs. Pour exemple, les coefficients de distribution pour différents métaux ont été déterminés avec les phases organiques pré-saturées en uranium dans le rapport de De E. R. Irish et W. H. Reas (Tableau 1).[36]

Tableau 1 Coefficients de distribution – phase organique : TBP 30 % présaturé à 60 % en uranium ; phase aqueuse : [HNO_3] = 3 M, [U] = 200 g/L ; éléments compétiteurs à l'état de traces[36]

Cation	D
U (VI)	8,1
Zr (IV)	0,02

En plus de ses propriétés chelatantes liées à la présence d'une fonction phosphate, le TBP a la capacité de former des agrégats supramoléculaires en phase organique.[37] Des mesures de diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles ont montré la formation d'agrégats inverses avec 2 à 5 molécules de TBP dans une phase organique contactée avec une solution d'acide nitrique concentré à 10 M. Pour une concentration en acide nitrique en phase aqueuse de 4 M, la CAC du TBP est 0,45 ± 0,05 M. Cette valeur

augmente à 0,57 ± 0,05 M pour une concentration d'acide nitrique à 10 M. Cette augmentation de CAC peut s'expliquer car en présence d'acide, les molécules de TBP s'absorbent à l'interface sous la forme $TBP.HNO_3$ et sont donc moins disposées à s'agréger.

2. Extraction de l'uranium(VI) par le TBP

a. *Propriétés de l'uranium*

Suivant les conditions chimiques (pH, E), l'uranium peut exister à un degré d'oxydation allant de +III à +VI en phase aqueuse. Le diagramme de Pourbaix illustre cela (Figure 7). En milieu acide nitrique et sans agent anti-nitreux, l'uranium se trouve principalement sous le degré d'oxydation VI et sous la forme uranyle UO_2^{2+}.

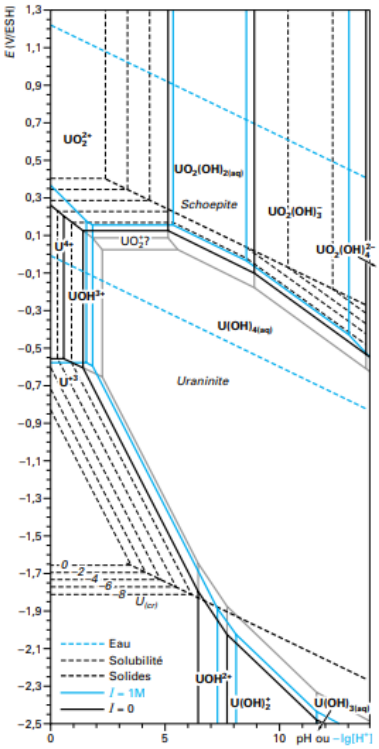


Figure 7 Diagramme de Pourbaix de l'uranium [38]

b. *Mécanismes d'extraction de l'uranium par le TBP*

Sato *et al.* [39] se sont intéressés en 1958 à l'effet de la concentration en acide nitrique sur l'extraction de nitrate d'uranyle. Comme présenté en Figure 8, le coefficient de distribution est maximal pour une concentration en acide nitrique en phase aqueuse de 6 M.

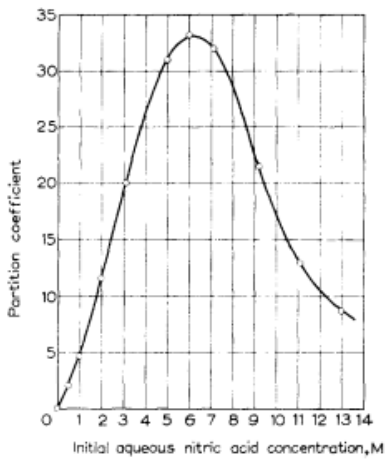


Figure 8 Effet de la concentration en acide nitrique sur le coefficient de distribution de l'uranyle – TBP 19 % dans du Kérosène. [39]

La concentration de saturation en uranium dans un mélange TBP/Kérosène peut être donnée par la relation trouvée expérimentalement par Narasimha Murty *et al.* : [40]

$$Y = 3{,}9753\ X + 0{,}10143 \qquad (12)$$

Avec Y représentant la concentration de saturation en uranium et X le pourcentage volumique de TBP dans la phase organique.

Ainsi pour une utilisation du TBP à 30 %, la capacité de charge peut être estimée à 120 g/l. Cette valeur élevée permet de limiter l'utilisation de quantité trop importante de solvant.

En 2004, Stas a étudié la cinétique d'extraction de l'uranium.[41] La Figure 9 montre que l'équilibre de partage est rapidement atteint (environ 1 minute).

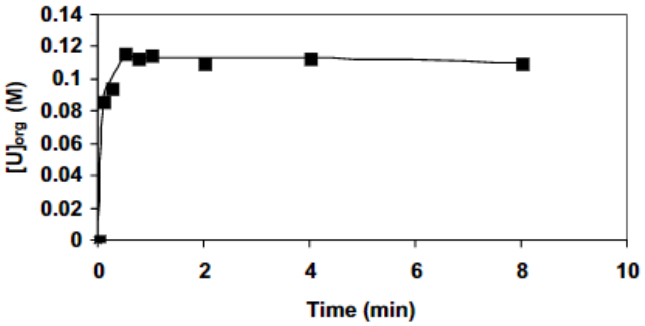


Figure 9 Variation de $[U]_{org}$ en fonction du temps - $[HNO_3]$ = 3 M ; [U] = 0,126 M ; [TBP] = 0,363 M ; O/A = 1 ; T = 25 °C [41]

Le principal mécanisme pris en considération lors de l'extraction de l'uranium par le TBP est un mécanisme de solvatation avec 2 molécules de TBP pour extraire une molécule d'uranium.[41]

L'équilibre d'extraction est alors défini par :

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + 2\,[NO_3^-]_{aq} + 2\,[TBP]_{org} \leftrightharpoons [UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_{org}$$

Une constante d'équilibre K_U peut être définie pour cette réaction. La relation pour le coefficient de distribution est alors : [36][42]

$$D_U = K_U \,.\, [NO_3^-]_{aq}^2 \,.\, [TBP]_{org}^2 \qquad (13)$$

$$\text{Avec } K_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_{org}}{[NO_3^-]_{aq}^2 . [UO_2^{2+}]_{aq} . [TBP]_{org}^2} . \frac{\gamma_{org}^{UO_2(NO_3)_2(TBP)_2}}{(\gamma_{org}^{TBP})^2 . \gamma_{aq}^{UO_2^{2+}} . (\gamma_{aq}^{NO_3^-})^2} \qquad (14)$$

γ : Coefficient d'activité

La concentration de NO_3^- est la concentration en phase aqueuse à l'équilibre et la concentration en TBP est la concentration non complexée de TBP dans la phase organique à l'équilibre.

Une description multi-échelle de l'extraction de l'uranium(VI) par le TBP a été faite par Chiarizia.[43] A l'échelle moléculaire, les analyses spectroscopiques et EXAFS confirment la présence du complexe $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$. Des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles, ajustées en prenant un modèle d'agrégats ellipsoïdales, ont montrées l'apparition d'agrégats contenant de 4 à 6 molécules de TBP en présence d'acide nitrique seul ou d'uranium et d'acide nitrique. La taille maximale des agrégats a été trouvée à la concentration limites des métaux en phase organiques avant apparition de troisième phase.

En couplant des mesures expérimentales à des simulations par dynamique moléculaire, Guilbaud *et al.* [44] ont montré qu'après extraction d'eau, le TBP dans l'heptane s'organise sous forme de petits agrégats de 2 à 4 molécules. La taille des agrégats augmente lorsque la concentration du TBP augmente. Après extraction d'uranium, il y a formation de complexes uranyle/TBP 1:2 et 1:3. Lorsque la concentration en uranium augmente, il y a formation d'agrégats polymétalliques $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]_n$, avec n allant de 2 à 3. Un des résultats importants de cette étude récente est que, pour le cas du TBP, la stœchiométrie 1:2 (2 molécules de TBP pour une molécule de nitrate d'uranium) prise en compte dans les modèles d'extraction est préservée au sein des agrégats.

3. Extraction du zirconium(IV) par le TBP

Afin de développer des systèmes extractant/diluant permettant une extraction spécifique de l'uranium, il a été décidé d'étudier dans cette thèse les mécanismes d'extractions de l'élément compétiteur zirconium(IV).

a. Propriétés du zirconium

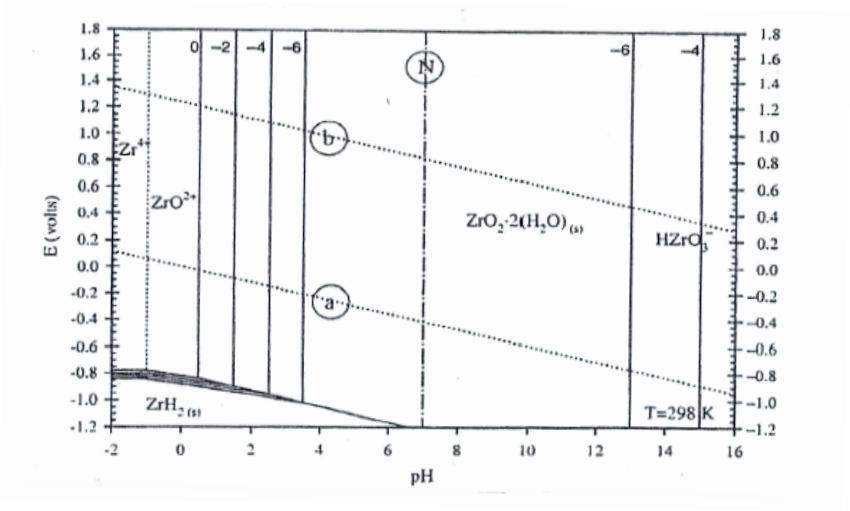


Figure 10 Diagramme de Pourbaix du zirconium [45]

Le diagramme de Pourbaix (Figure 10) montre qu'en milieu fortement acide, le zirconium peut se trouver sous la forme Zr^{4+}. Des espèces hydrolysées telles que $Zr(OH)^{3+}$ et $Zr_3(OH)_4^{8+}$ peuvent de plus se trouver en solution aqueuse, ce qui peut conduire à la formation d'oxo-polymères. [46]

b. Mécanismes d'extraction du zirconium par le TBP

Après extraction par le TBP, il est généralement admis que le zirconium(IV) forme le complexe $Zr(NO_3)_4(TBP)_2$ en phase organique.[47][48]

L'extraction peut alors être décrite par l'équation :

$$[Zr^{4+}]_{aq} + 4\,[NO_3^-]_{aq} + 2\,[TBP]_{org} \leftrightharpoons [Zr(NO_3)_4(TBP)_2]_{org}$$

Ainsi que le coefficient de distribution :

$$D_{Zr} = K_{Zr} \,.\, [TBP]_{org}^2 \,.\, [TBP]_{org}^2 \qquad (15)$$

$$K_{Zr} = \frac{[Zr(NO_3)_4(TBP)_2]_{org}}{[NO_3^-]_{aq}^4 . [Zr^{4+}]_{aq} . [TBP]_{org}^2} . \frac{\gamma_{org}^{Zr(NO_3)_4(TBP)_2}}{(\gamma_{org}^{TBP})^2 . \gamma_{aq}^{Zr^{4+}} . (\gamma_{aq}^{NO_3^-})^4} \qquad (16)$$

γ Coefficient d'activité

Dans les études de Mailen *et al.* [46], l'extraction d'une espèce hydrolysée de zirconium est également prise en compte :

$$[ZrOH^{3+}]_{aq} + 3\ [NO_3^-]_{aq} + 2\ [TBP]_{org} \leftrightharpoons [Zr(OH)(NO_3)_3(TBP)_2]_{org}$$

La caractérisation de phases organiques contenant du TBP et du zirconium dans du dodécane à l'échelle supramoléculaire a été faite par Chiarizia *et al.* [49]. Des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles ont été ajustées selon deux modèles :

- Le premier est le modèle de particule croissante. Il montre que de larges agrégats cylindriques de rayon 13 Å et de longueur 180 Å se forment avec 40 monomères de TBP.
- Le second modèle utilisé est le modèle de Baxter de sphère dure avec adhésion de surface. L'ajustement montre des micelles inverses avec 2 à 3 molécules de TBP associées à du $Zr(NO_3)_4$, de l'acide nitrique et de l'eau. Le diamètre des sphères dures varie de 12 à 14 Å.

Des études avec le TBP ou avec d'autres extractants ont montré que l'application du modèle de Baxter permet de fournir une interprétation des mécanismes de formation de troisième phase. [27][33][37] Ce modèle est donc choisi pour notre étude.

III. Extractants alternatifs

Même si le TBP est utilisé à l'échelle industrielle pour cette étape de purification de l'uranium, la recherche et le développement de systèmes optimisés et hautement efficaces reste d'actualité. Les objectifs sont par exemple de trouver des systèmes permettant une plus grande sélectivité vis-à-vis du zirconium ou du molybdène, une plus grande capacité de charge, une perte minimisée de d'extractant due à sa solubilisation en phase aqueuse, ou des molécules totalement incinérables (molécules dites CHON, contenant que des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote). Plusieurs groupes de recherche ont proposé des systèmes extractants alternatifs.

Par exemple Miguirditchian *et al.* [11] ont proposés la famille des dialkylamides (exemples de dialkylamides en Figure 11) pour l'extraction spécifique de l'uranium(VI). Cette famille de molécule a précédemment été étudiée pour des procédés de recyclage du combustible irradié.[50][51][52][53]

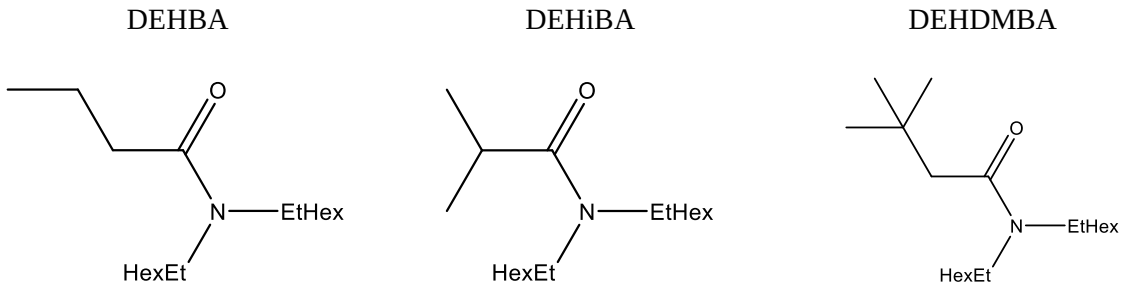


Figure 11 formule semi-développée des dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA

Musikas *et al.* [54] ont publié une revue concernant l'extraction des actinides et lanthanides par les dialkylamides DEHBA et DEHiBA. Le principal avantage de ces composés est qu'ils sont complètement incinérables (molécules CHON). Il a été montré que les amides ramifiés extraient beaucoup moins de zirconium et de ruthénium que les amides linéairement substitués, ils sont donc de bons candidats pour remplacer le TBP lors de procédés de raffinage de l'uranium.

Al-Jallo *et al.* [55] ont étudié la solubilité de ces composés dans des solvants organiques (dodécane, chloroforme, éthanol), et dans l'eau. La solubilité est supérieure à 3 M dans les solvants organiques et est inférieure à 10^{-3} M dans l'eau. Pour la stabilité thermique, les monoamides se dégradent à des températures plus basses que le TBP (de 20 à 50 °C). Les dialkylamides ont une stabilité chimique et radiolytique comparable voire supérieure au TBP.[56][57][58][59][60]

Les mécanismes moléculaires liés à l'extraction d'actinides aux degrés d'oxydation IV et VI par des dialkylamides, notamment le DOiBA (DiOctyl IsoButyramide) et le DOBA (DiOctyl Butyramide) ont été étudiés par Nair *et al.*[61].

La méthode des pentes montre que l'extraction d'uranium(VI) d'un milieu aqueux nitrique vers le solvant est régie par l'équilibre :

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + 2\,[NO_3^-]_{aq} + 2\,[amide]_{org} \leftrightharpoons [UO_2(NO_3)_2(amide)_2]_{org}$$

L'utilisation des dialkyle sulfoxides a également été proposée par Chaohong *et al.* [62] pour la séparation de l'uranium(VI) du thorium(IV).

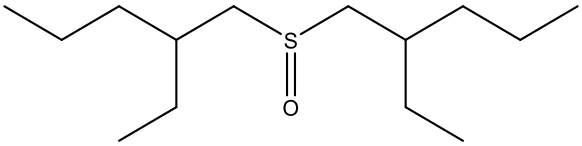


Figure 12 Formule de la DEHSO

La Di(2-ethylhexyl) sulfoxyide (DEHSO) dont la formule est présentée en Figure 12, possède certains avantages par rapport au TBP : elle extrait plus d'uranium et avec un meilleur facteur de séparation

uranium/thorium (FS = 60,2 pour DEHSO contre 19,3 pour le TBP, [L] = 0,2 M $[HNO_3]_{aq}$ = 4 M). L'extractant a de plus une meilleure stabilité radiolytique. Malheureusement, l'extraction de l'élément compétiteur zirconium par le DEHSO est supérieure à l'extraction de zirconium par le TBP (Figure 13). Cette famille d'extractant a été également proposée pour remplacer le TBP dans des procédés de recyclage du combustible irradié.[63][64][65]

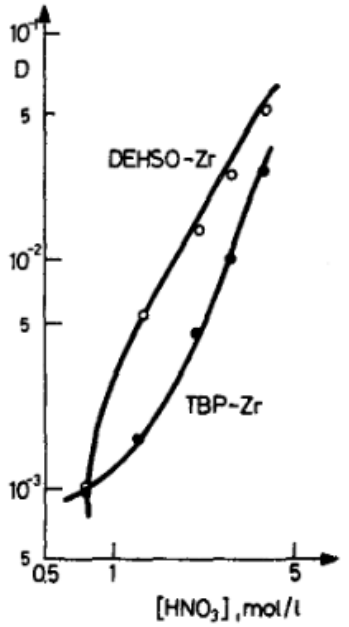


Figure 13 Coefficient de distribution du zirconium(VI) en fonction de la concentration en acide nitrique en phase aqueuse initiale – [L] = 0,2 M [62]

Wang *et al.* [66][67] ont étudiés l'extraction de l'uranium(VI) et du thorium (IV) en milieu nitrique par le diamide tetrabutyldipicamide (TBAA). La formule de ce composé se trouve en Figure 14.

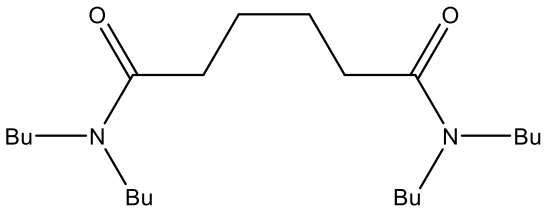


Figure 14 Formule de la TBAA

A une acidité en phase aqueuse de 4 M et une concentration en extractant de 0,5 M, le facteur de séparation U/Th obtenu est de 7,95, ce qui est inférieur au TBP dans ces conditions.

L'avantage de ce composé est qu'il est totalement incinérable (CHON) et que les produits de dégradations n'impactent pas les performances du procédé.

D'autre extractants ont également été proposés pour l'extraction de l'uranium(VI) en milieu nitrique.

Par exemple, l'extractant N-octanoylpyrrolidine (OPOD) a été étudié par Jing-Tian *et al.* [68]. La formule du composé est présentée en Figure 15.

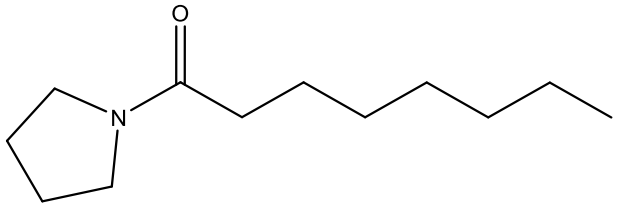


Figure 15 Formule de la OPOD

La stœchiométrie des complexes formés en phase organiques a pu être déterminée à l'aide de la méthode des pentes. Il a été montré que deux extractants étaient nécessaire pour extraire un cation uranyle. L'extraction est donc régie par l'équilibre suivant :

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + 2\,[NO_3^-]_{aq} + 2\,[OPOD]_{org} \leftrightharpoons [UO_2(NO_3)_2(OPOD)_2]_{org}$$

L'utilisation des acides iminométhylènediphosphoniques (fonctions phosphore et azote) pour l'extraction de l'uranium(VI) a été étudiée par Bouhoun Ali *et al.* [69].

a) b)

Figure 16 Formules de la HIDMP(a) et de la DIDMP(b)

L'extraction à l'aide des composés acide hexadecyliminodimethlenediphosphonique (HIDMP) et acide decyliminodimethylenediphosphonique (DIDMP) a notamment été étudiée. Les formules de ces composés se trouvent en Figure 16. Il a été montré que l'extraction de l'uranium était supérieure avec l'extractant HIDMP qu'avec la DIDMP. Cela peut s'expliquer par une hydrophobicité plus importante avec la HIDMP. Un ratio extractant/cation de 2:1 a été trouvé pour l'extraction de l'uranyle par cette famille de molécule.

IV. Extractants bifonctionnels N,P amido et amino - phosphonates

Dans le cadre de la recherche d'extractants plus affins, sélectifs et robuste, des molécules bifonctionnelles sont de plus en plus à l'étude. Ces nouvelles structures ont permis d'obtenir dans certains cas des extractions plus efficaces et plus sélectives.

a. Amidophosphonate pour l'extraction de l'uranium d'un milieu phosphorique

Développées afin d'apporter une nouvelle solution à l'extraction de l'uranium des milieux phosphoriques (étape « activité minière » décrite dans l'introduction), de nouvelles molécules bifonctionnelles ont été proposées pour combiner une fonction solvatante et une fonction échangeur cationique.[70][71][72] Ces molécules représentent la transposition du système synergique HDEHP/TOPO en une molécule bifonctionnnelle unique.[31][73]

Afin d'offrir de bonnes performances il a été montré que les amidophosphonates doivent présenter les conditions suivantes : [74]

- La fonction amide doit avoir des groupements ethyl-hexyl pour assurer une bonne solubilité de la molécule dans la phase organique et une bonne sélectivité.
- L'espace entre les deux fonctions doit être constitué d'un seul carbone pour avoir une bonne affinité avec l'uranium.

Une molécule s'est révélée particulièrement intéressante en termes d'extraction. Il s'agit de la DEHCNPB (1-DiEthylHexylCarbamoyleNonylePhospshonate de Butyle) dont la formule semi développée se trouve en Figure 17. Elle comporte une fonction échangeur cationique (groupe OH porté par le phosphonate) et une fonction solvatante (partie amide). Les performances de la molécule ont été comparées aux performances du système HDEHP/TOPO. A une concentration de 0,1 M, la DEHCNPB donne un coefficient de distribution de l'uranium de 72 alors que ce coefficient n'est que de 3,8 pour le système HDEHP/TOPO à une concentration de 0,25 M. Ces performances d'extraction ont été déterminées avec une phase aqueuse d'acide phosphorique 5 mol/L en présence d'uranium à 1,05 mmol/L et de fer à 45 mmol/L (dans cette étape, et pour les minerais phosphoriques, le fer constitue le principale élément compétiteur de l'uranium).

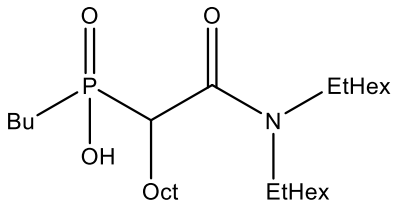


Figure 17 Formule de la DEHCNPB

L'extraction d'acide et d'uranium par la DEHCNPB en milieu phosphorique a été étudiée par Fries *et al.* [75]. L'auteur a pu quantifier l'acide phosphorique extrait en phase organique par RMN du phosphore ^{31}P. Les déplacements chimiques des différentes espèces phosphorées en phase aqueuse et en phase organique ont été identifiés (Figure 18). Pour le spectre de la phase organique, 3 différents signaux de résonnance ont pu être identifiés, correspondant aux phosphore de l'acide phosphorique extrait, de la DEHCNPB libre et de la DEHCNPB liée.

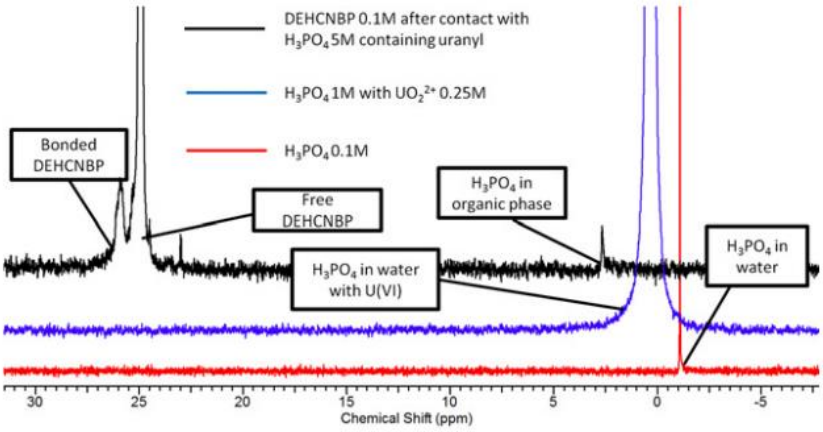


Figure 18 Identification des différentes espèces sur le spectre RMN ^{31}P (T = 25 °C) [75]

Ainsi, l'auteur a caractérisé l'extraction d'acide phosphorique en fonction de la concentration de DEHCNPB dans la phase organique. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 19.

a) b)

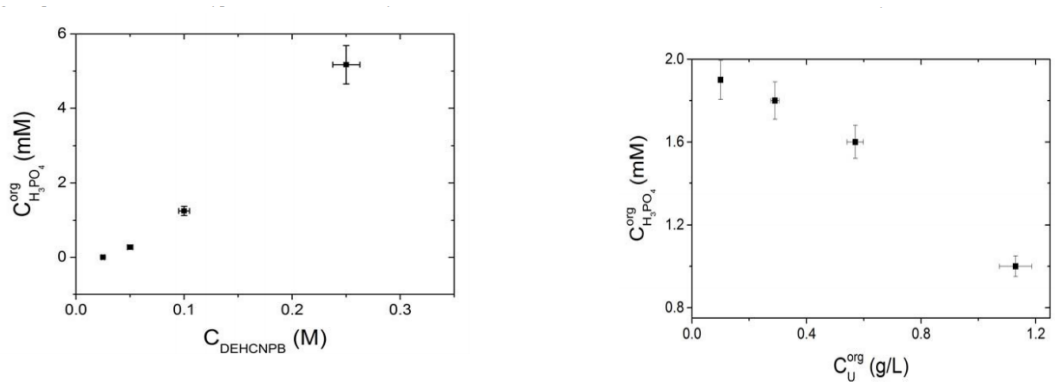


Figure 19 Concentration d'acide phosphorique en phase organique en fonction a) de la concentration en DEHCNPB ([H_3PO_4] = 4,9M ; O/A = 1; T = 25 °C). et b) de la concentration en uranium dans la phase organique ([DEHCNPB] = 0,1 M dans TPH; [H_3PO_4] = 5 M; O/A = 1; T = 25 °C) [75]

La Figure 19 a) montre qu'en l'absence d'uranium, très peu d'acide phosphorique est extrait ($D_{H_3PO_4} < 2.10^{-3}$). La concentration d'acide augmente lorsque la concentration en extractant augmente. Cela suggère que l'acide phosphorique est extrait par liaison hydrogène avec la DEHCNPB. La même

caractérisation a été réalisée après extraction d'uranium en Figure 19 b). Un relargage d'acide phosphorique a été observé.

La concentration en acide phosphorique diminue lorsque la concentration en uranium dans la phase organique augmente. Il y a donc compétition entre l'extraction d'acide et l'extraction d'uranium. L'acide phosphorique interviendrait dans le mécanisme d'extraction de l'uranium via cette compétition.

Dans le même article, l'auteur propose d'utiliser la RMN ^{31}P pour déterminer la concentration de ligand libre après contact d'une phase aqueuse contenant 1,2 g/L d'uranium et 5 M d'acide phosphorique avec des phases organiques composées de DEHCNPB dilué de 0,01 M à 0,25 M dans du TPH. La stœchiométrie des complexes formés avec l'uranium peut ainsi être établie. La même expérience a été réalisée par l'auteur en milieu sulfurique. En milieu phosphorique, la pente est de 2, cela indique que la stœchiométrie des complexes formés avec l'uranyle et la DEHCNPB est de type 1:2. En milieu sulfurique la stœchiométrie est de type 1:3.

L'approche moléculaire (couplée à des calculs de DFT) a permis de montrer que la DEHCNPB existe sous forme associée en phase organique.[31] A faible teneur en cation uranyle, la molécule extrait l'uranium par interactions électrostatiques avec les oxygènes des groupements P=O et P-O$^-$. La carbonyle C=O du groupement amide n'est pas directement liée à l'uranium. Cependant elle forme des liaisons hydrogène avec un groupement –OH d'une molécule liée à un uranium. Cette molécule pourrait être H_2O, H_3PO_4 ou une autre DEHCNPB (voir Figure 20). Dans la même référence, Les propriétés supramoléculaires des molécules bifonctionnelles ont été étudiées. La faible valeur de CAC (0,06 M) trouvée indique que les molécules s'agrègent facilement. L'ajustement des données de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles montre un nombre d'agrégation de 2,6.

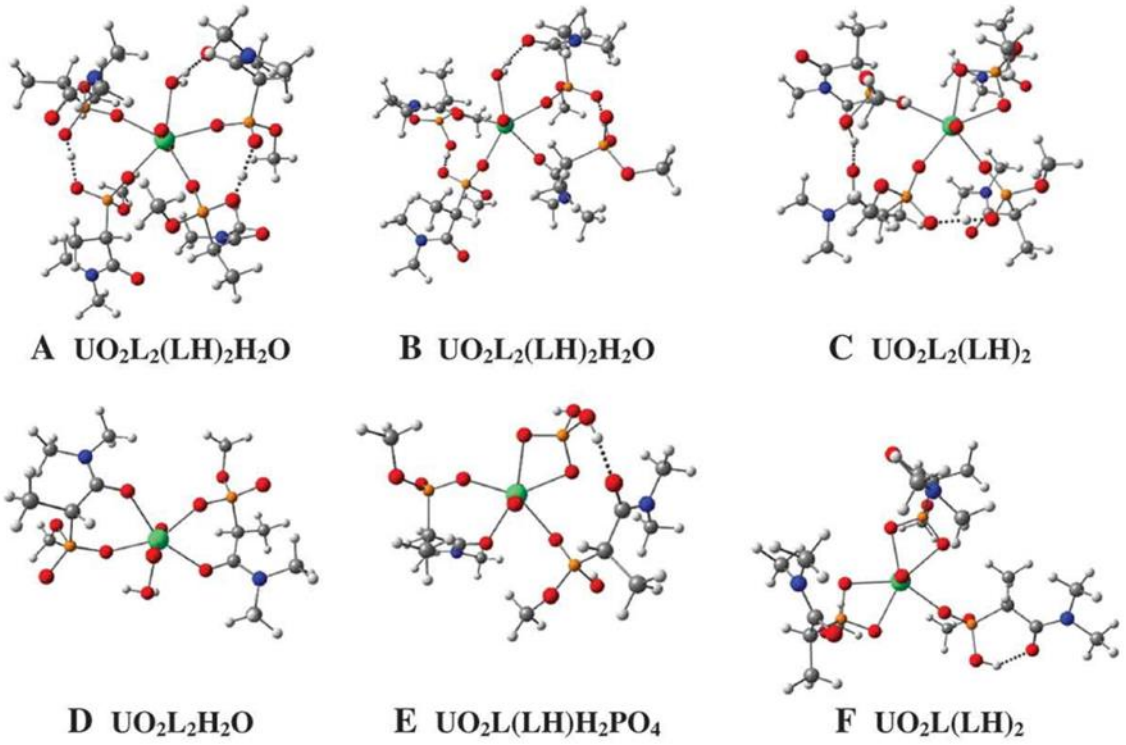


Figure 20 Géométrie DFT optimisée des structures de complexes uranyle-DEHCNPB : LH, DEHCNPB ; L DEHCNPB déprotoné, U (vert), O (rouge), N (bleu), C (gris), H (blanc). [31]

Jusqu'ici, l'efficacité de la DEHCNPB n'a pas été évaluée pour l'extraction de l'uranium en milieu nitrique. L'étude de la DEHCNPB ainsi que de ses intermédiaires de synthèse amidophosphonates pour le raffinage de l'uranium en milieu nitrique représente l'un des objectifs de cette thèse.

b. Aminophosphonate pour le raffinage de l'uranium(VI) en milieu nitrique

En milieu nitrique, des premiers essais d'extraction de l'uranium par des molécules bifonctionnelles ont pu être réalisés par Leydier *et al.* [76]. Ils ont pu démontrer que les molécules de type aminophosphonate sans fonction acide libre permettaient une extraction sélective d'uranium et pouvait être une solution pour le remplacement du TBP dans des procédés de l'amont du cycle du combustible. Des études complémentaires ont été réalisées sur la DEHANPDEH (DiEthylHexylAminoNon(1)yle Phopshonate de DiethylHexyle, représentée en Figure 21. Une méthode des pentes réalisée pour des concentrations en ligand variant de 0,01 M à 0,1 M, a permis de montrer que l'extraction de l'ion uranyle s'effectuerait par chélations avec deux molécules de DEHANPDEH.

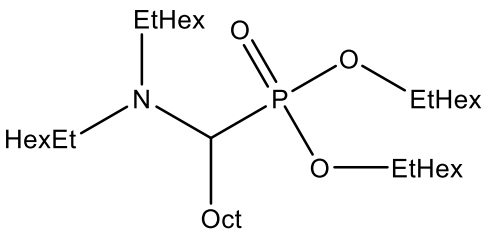


Figure 21 Formule de la DEHANPDEH

Des études complémentaires ont été réalisées pour cette famille de molécules au cours de cette thèse.

Chapitre II

–

Extractants bifonctionnels N,P, de bons composés pour l'extraction sélective de l'uranium(VI) ?

Le but de ce chapitre est d'évaluer la possibilité d'utiliser des extractants bifonctionnels de types aminophosphonate et amidophosphonate comme alternative au TBP pour le raffinage de l'uranium(VI) en milieu nitrique.

Les différents extractants étudiés sont présentés dans la partie suivante.

I. Présentation des molécules extractantes étudiées

Comme indiqué dans le chapitre bibliographique, les composés étudiés dans la suite se répartissent en deux familles distinctes : les aminophosphonates et les amidophosphonates dont les formules générales sont présentées en Figure 22.

a) b)

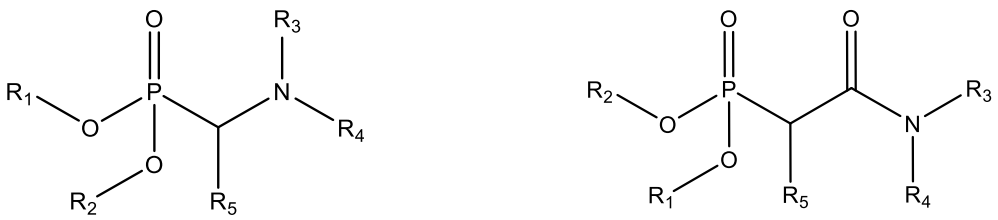


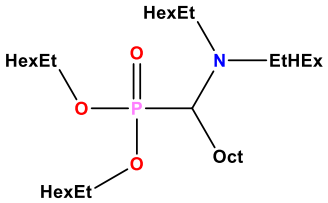
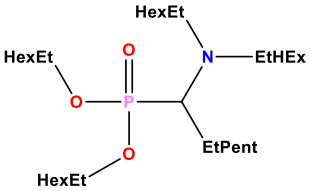
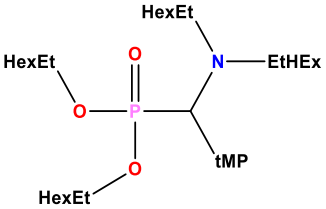
Figure 22 Formules générales des aminophosphonates (a) et amidophosphonates (b) – R_n (n = 1 à 5) représentant des groupements alkyles linéaires ou ramifiés ou bien un atome d'hydrogène

1. Les molécules de la famille des aminophosphonates

Les extractants aminophosphonates se sont révélés être de bons extractants pour l'uranium en milieu nitrique. Le protocole de synthèse est résumé en annexe (Annexe II page 112).

Différentes chaines alkyles centrales sont étudiées afin d'évaluer l'influence de l'encombrement stérique sur les performances des extractants : une chaine linéaire octyle, ou ramifiée avec ethyl-pentyl ou trimethyl-pentyl. Les trois ligands aminophosphonates étudiés sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Composés aminophosphonates - leur formule semi développée et leur nom, les noms simplifiés sont affichés entre parenthèses

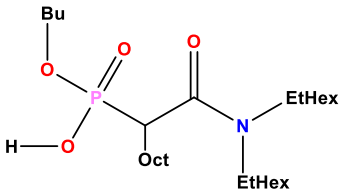
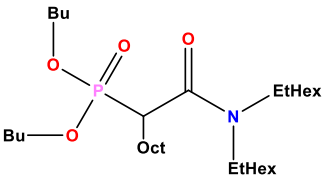
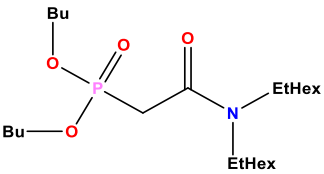
			
Nom	**DEHANPDEH (DOct)**	**DEHAEPPDEH (DEP)**	**DEHAtMPPDEH (DtMP)**
M (g/mol)	672,1	658,1	672,1

2. Les molécules de la famille des amidophosphonates

La synthèse de la DEHCNPB (Annexe II page 112) se fait en 3 étapes, via 2 intermédiaires réactionnels : la DECHMPDB (appelée NA pour des raisons de simplification) puis la DEHCNPDB (appelée Alk). Ces intermédiaires sont également des amidophosphonates qui, avec un nombre d'étape de synthèse inférieure à la DEHCNPB, sont potentiellement de bons candidats pour l'extraction de l'uranium(VI).

Les trois molécules retenues sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 Composés amidophosphonates - leur formule semi développée et leur nom, les noms simplifiés sont affichés entre parenthèses

			
Nom	**DEHCNPB**	**DEHCNPDB (Alk)**	**DEHCMPDB (NA)**
M (g/mol)	532,9	587,9	475,9

La comparaison des performances de la DEHCNPB et de Alk permet d'évaluer l'influence de la mono-saponification, alors que la comparaison de Alk et NA permet d'apprécier l'impact de l'encombrement stérique en chaine centrale sur les performances.

II. Démarche de sélection des extractants

Pour la purification de l'uranium en milieu nitrique, les extractants doivent avoir les propriétés suivantes :

- Des **coefficients de distribution de l'uranium(VI) élevés** à forte acidité (la charge dans le procédé étant à 4 M en acide nitrique) : En effet dans un procédé, une trop faible affinité des éléments pour la phase organique se traduit par une augmentation du flux de solvant.
- Une **sélectivité élevée** vis-à-vis des éléments compétiteurs afin de ne pas les extraire et ainsi obtenir un flux d'uranium le plus pur possible.
- **Éviter l'apparition d'une troisième phase,** cela pourrait induire des problèmes de gestion de procédés.
- Une **hydrophobicité suffisante** afin d'éviter le partage entre phase organique et aqueuse qui entraine une diminution de la concentration en extractant par solubilisation.
- Une possible **désextraction** de l'uranium en modulant l'acidité. Les métaux doivent pouvoir se désextraire par contact avec une phase aqueuse faiblement acide.
- Une **bonne capacité de charge** pour l'uranium est recherchée afin de limiter le flux de solvant dans les procédés.

Afin d'identifier la, ou les, meilleure(s) molécule(s) candidate(s) pour extraire sélectivement l'uranium lors d'un procédé de raffinage, une succession de tests préliminaires d'extraction liquide-liquide a été menée. Les molécules ne répondant pas à ces critères ont ainsi été éliminées au fur et à mesure. La référence est l'extractant utilisé actuellement à l'échelle industrielle (le TBP).

La démarche est présentée en Figure 23 et se répartie en cinq grandes étapes :

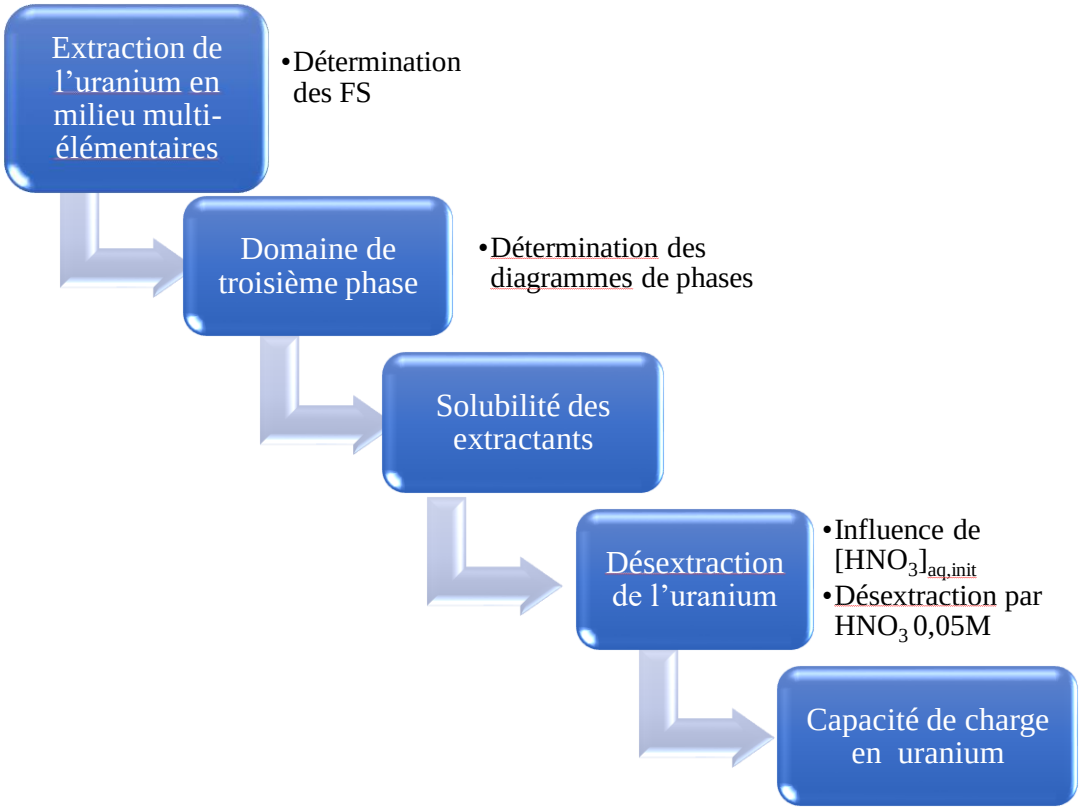


Figure 23 Démarche de sélection des extractants

La capacité des molécules à extraire sélectivement l'uranium d'une phase aqueuse multi-élémentaire est tout d'abord évaluée. Les facteurs de séparation de l'uranium vis-vis des éléments compétiteurs Th, Zr, Fe, V et Mo sont ainsi déterminés.

Dans un second temps, les éventuels domaines triphasiques sont identifiés en réalisant des contacts de phase organique à des concentrations en extractant différentes et de phase aqueuse à différentes concentrations en acide nitrique initiale.

La solubilité des extractants dans l'acide nitrique 4 M est ensuite déterminée.

Puis, la capacité des extractants à désextraire l'uranium en fonction de l'acidité est étudiée : en regardant tout d'abord les coefficients de distribution de l'uranium en fonction de l'acidité, puis par des tests de partition de l'uranium par contacts successifs de la phase organique avec des phases aqueuses d'acide nitrique à 0,05 M.

Enfin, La capacité de charge en uranium des extractants est déterminée en faisant varier la concentration en uranium dans la phase aqueuse initiale.

La démarche de sélection des extractants débute donc avec la détermination des facteurs de séparation de l'uranium vis-à-vis des principaux éléments compétiteurs.

III. Etude de l'extraction de l'uranium d'un milieu nitrique multi-élémentaire

Les jus de lixiviations provenant de la dissolution du yellow cake contiennent de nombreux éléments. Afin de simplifier le système, il a été décidé de simuler la charge par des éléments de degrés d'oxydations différents. Ainsi la solution aqueuse utilisée pour ce premier test est une solution d'acide nitrique 4 M contenant les éléments : U(VI), Th(IV), Fe(III), V(III), Zr(IV) et Mo(VI).

Le protocole d'extraction est décrit en annexe (Annexe I page 104).

La capacité des extractants bifonctionnels à extraire sélectivement l'uranium d'une phase aqueuse d'acide nitrique contenant des métaux compétitifs est appréciée par des tests d'extractions en mettant en contact des volumes de phase d'extraction (organique) et de phase extractive (aqueuse) équivalents. Une phase organique pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M contenant les extractants dilués à 0,2 M dans du dodécane est contactée avec une phase aqueuse contenant les éléments U(VI) avec Fe(III), Mo(VI), V(III), Zr(IV) et Th(IV) a une concentration de 1 mM.

Dans un premier temps, les performances d'extraction des aminophosphonates sont analysées à partir de mesures ICP-OES et présentées dans le Tableau 4 et la Figure 24. Les coefficients de distribution sont déterminés par différence entre la concentration initiale de la solution multi-élémentaire et la concentration en phase aqueuse après contact avec la phase organique. Une étape de désextraction à l'aide d'une solution de carbonate d'ammonium 0,5 M est réalisée afin de confirmer les coefficients de distribution déterminés par différence.

Tableau 4 Coefficient de distribution pour les aminophosphonates – phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium.

	Coefficient de distribution pour les aminophosphonates					
	U	**Th**	**Zr**	**V**	**Mo**	**Fe**
DOct	17,6	1,89	0,35	< 0,01	0,96	< 0,01
DEP	11,1	5,10	0,36	< 0,01	1,04	< 0,01
DtMP	20,7	1,55	0,13	< 0,01	1,03	< 0,01
TBP	5,24	0,13	< 0,01	< 0,01	0,95	< 0,01

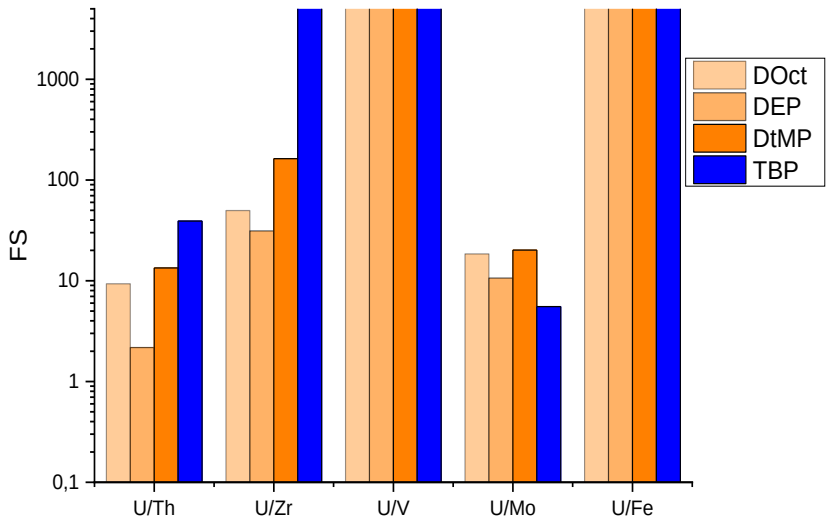


Figure 24 Facteurs de séparation obtenus avec les aminophosphonates - phase organique contenant l'extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium

Les résultats présentés dans le Tableau 4 montrent qu'en milieu nitrique, les coefficients de distributions de l'uranium et du thorium sont plus élevés avec les aminophosphonates qu'avec le TBP ($D_U > 11,1$ et $D_{Th} > 1,55$ contre 5,24 et 0,13 respectivement pour U et Th avec le TBP). Les facteurs de séparation (Figure 24) obtenus avec les aminophosphonates sont élevés et comparables à ceux trouvés avec le TBP. L'extractant aminophosphonate possédant une chaine triméthylpentyl (DtMP) est l'extractant de la famille le plus performant en terme de facteur de séparation.

Enfin, les performances d'extraction par les extractants amidophophonates sont étudiées le Tableau 5 et la Figure 25.

Tableau 5 Coefficient de distribution pour les amidophosphonates - phase organique contenant l'extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium

	Coefficients de distribution pour les amidophosphonates					
	U	**Th**	**Zr**	**V**	**Mo**	**Fe**
Alk	16,0	0,35	0,08	0,01	1,02	< 0,01
NA	22,1	9,43	2,53	0,01	1,17	< 0,01
DEHCNPB	238	493	163	0,16	29,8	0,58
TBP	5,24	0,13	< 0,01	< 0,01	0,95	< 0,01

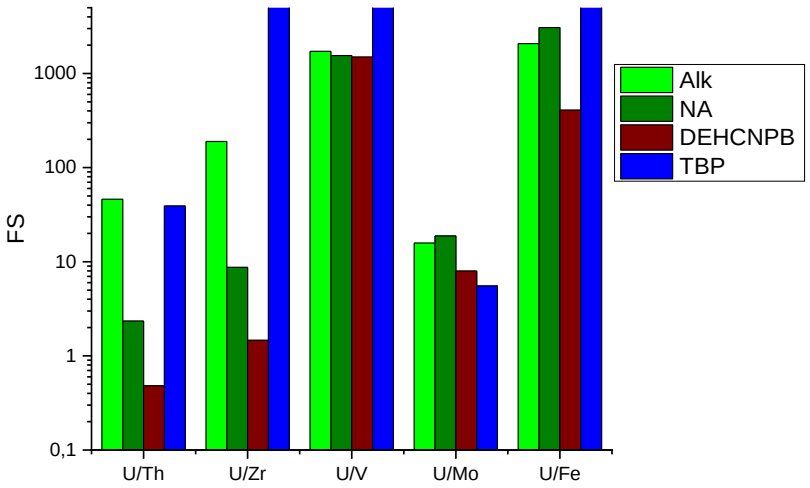


Figure 25 Facteurs de séparation obtenus avec les amidophosphonates - phase organique contenant l'extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium

Comme montre le Tableau 5, la DEHCNPB donne les coefficients de distribution les plus élevés pour tous les éléments, ce qui conduit à une mauvaise sélectivité de l'uranium vis-à-vis du thorium, du zirconium et du molybdène (Figure 25). Dans le cas des amidophosphonates non-saponifiés, Alk et NA, l'extraction des métaux compétiteurs est beaucoup plus faible et comparable au TBP, alors que le coefficient de distribution de l'uranium est bien meilleur (> 16 contre 5,24 pour le TBP).

Ces résultats montrent que les amidophophonates NA et Alk non saponifiés présentent les performances suffisantes pour l'extraction spécifique de l'uranium(VI), tandis que la DEHCNPB donne des facteurs de séparation trop faibles pour être utiliser dans des procédés d'extraction spécifique de l'uranium(VI). Il faut tout de même noter une plus forte extraction du zirconium et du thorium avec la molécule NA. L'alkylation du pont méthylène entre les fonctions amide et phosphonate semble défavoriser l'extraction du thorium et du zirconium.

Que ce soit avec les aminophosphonates ou avec les amidophosphonates, les coefficients de distribution de l'uranium(VI) sont très élevés, ce qui peut rendre l'étape de désextraction moins efficace.

IV. Apparition de troisième phase

Comme présenté dans l'introduction de ce chapitre, les troisièmes phases sont à éviter dans les procédés de séparation d'extraction liquide liquide.

La détermination des domaines de troisième phase a été réalisée en mettant en contact les phases suivantes :

- Phases organiques : [L] = 0,1 M à 0,8 M dans du dodécane
- Phases aqueuses : $[HNO_3]$ = 1 à 7 M

Les contacts sont réalisés avec un volume de phase aqueuse trois fois plus important que le volume de phase organique (O/A = 1/3).

Les systèmes aminophosphonates/dodécane/HNO_3 ont précédemment montrés des troisièmes phases après contact avec des phases aqueuses à fortes acidités.[76] La Figure 26 présente les domaines de troisièmes phases obtenus par ces systèmes à l'aide du protocole décrit ci-dessus.

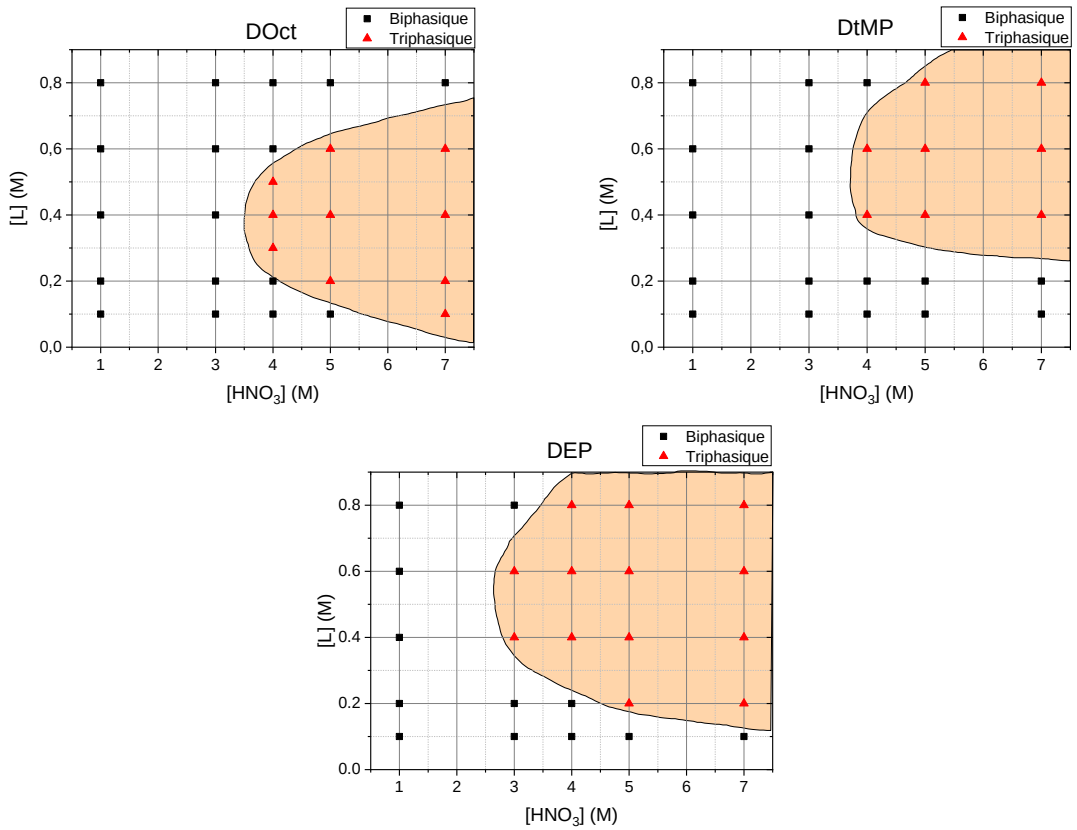


Figure 26 Diagramme de phase pour les aminophosphonates - phase organique : [L] = 0,1 M à 0,8 M dans du dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique de 1 M à 7 M

Les trois extractants aminophosphonates présentent des troisièmes phases à acidités élevées. Ces troisièmes phases peuvent être un frein pour l'utilisation de la famille des aminophosphonates. Le domaine de troisième phase semble cependant plus faible pour la molécule avec une chaine triméthylepentyl que pour les autres aminophosphonates. Une solution pour éviter l'apparition de cette troisième phase est l'ajout d'un modificateur de phase tel que l'octanol.

A une acidité de 4 M (acidité lors de l'étape d'extraction du procédé), la DtMP montre le plus petit domaine triphasique comparé à la DEP et la DOct (3ème phase pour une concentration en ligand allant de 0,4 M à 0,6 M). De plus, comme vu précédemment, il s'agit de la molécule présentant les meilleurs facteurs de séparation vis-à-vis des éléments compétiteurs. Pour ces raisons, il a été décidé de continuer l'étude multiparamétrique avec l'aminophosphonate DtMP.

La Figure 27 représente les diagrammes de phases pour les composés systèmes amidophosphonates Alk ou NA/dodécane/HNO_3.

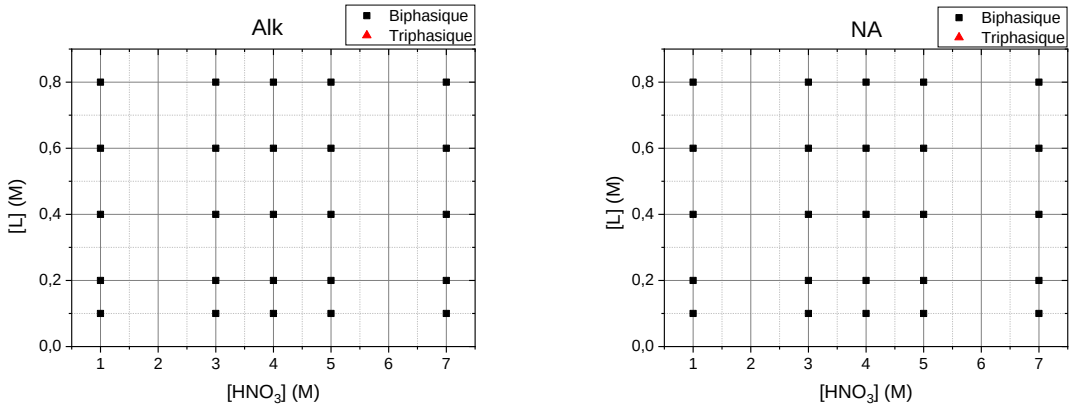


Figure 27 Diagramme de phase pour les amidophosphonates - phase organique : [L] = 0,1 M à 0,8 M dans du dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique de 1 M à 7 M

Pour les amidophosphonates Alk et NA, quel que soit le système, aucune troisième phase n'est observée lors de l'extraction d'eau et d'acide nitrique sur les gammes de concentration en ligand et acide nitrique étudiées.

V. Solubilité des extractants en phase aqueuse

La solubilité des extractants en phase aqueuse est déduite de l'analyse des phases aqueuses issues du pré-équilibrage à l'acide nitrique 4 M. Pour rappel, les phases organiques sont contactées avec un rapport O/A de 1/3 lors du pré-équilibrage. Au vu des diagrammes de phase, les concentrations en extractant dans la phase organique sont de 0,5 M pour les amidophosphonates NA et Alk, et 0,8 M pour l'aminophosphonate DtMP. Après centrifugation et séparation des phases, la teneur en carbone organique total de la phase aqueuse (ou COT) est mesurée au moyen d'un COTmètre.

Le Tableau 6 ci-après présente les résultats des mesures COT et les pourcentages de perte massique de matière organique par solubilité en phase aqueuse (correspondant au rapport entre la masse de matière organique retrouvée en phase aqueuse après le contact et la masse de carbone provenant des extractants initialement présente dans la phase organique). La solubilité du dodécane est considérée comme négligeable.

*Tableau 6 Solubilité des extractants en phase aqueuse – phase organique : extractant dilué dans dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M ; *données pour le TBP selon la référence [77]*

Molécule	**[C]aq**	**Perte massique**	**[L]aq**
	g/L	%	g/L
DtMP à 0,8 M dans dodécane	0,18 ± 0,01	0,14	0,25 ± 0,01
Alk à 0,5 M dans dodécane	0,044 ± 0,002	0,065	0,063 ± 0,002
NA à 0,5 M dans dodécane	0,141 ± 0,007	0,27	0,214 ± 0,007
TBP à 0,18 M dans dodécane*			0,10*
TBP à 0,74 M dans dodécane*			0,18*

Pour les amidophosphonates, le pourcentage de perte massique en organique obtenu pour le composé Alk en solution dans le dodécane est inférieur à celui obtenu pour le composé NA. Cette différence de solubilité peut s'expliquer par un gain de lipophilicité lié à l'alkylation et au nombre de carbone dans la molécule, le log P est de 11 pour la molécule Alk et 7,63 pour la NA (log P estimé par ACDlab2015 – Percepta software). Pour l'aminophosphonate DtMP, la concentration en extractant dans la phase aqueuse est supérieure à celle du TBP ([L] en phase organique initiale respectivement de 0,8 M et 0,74 M).[77]

Une étude de dégradation par hydrolyse doit tout de même être réalisée pour confirmer ces résultats. En effet, les concentrations en extractants dans les phases aqueuses ont été calculés en prenant comme hypothèse la non-dégradation des extractants.

VI. Capacité de désextraction de l'uranium par changement d'acidité

Les composés étudiés doivent permettre la désextraction de l'uranium par changement d'acidité. Dans un premier temps, l'extraction de l'uranium est étudiée à différentes acidités puis la phase organique chargée en uranium à une acidité de 4 M subit des contacts successifs volume à volume d'acide nitrique faiblement concentré (0,05 M) pour évaluer la désextraction.

1. Influence de la concentration en acide nitrique

L'influence de la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse sur l'extraction de l'uranium(VI) a été étudiée par mise en contact des phases suivantes :

- Phases aqueuses : $[HNO_3]$ = 0,1 à 8 M, [U] = 5 mM
- Phases organiques : [L] = 0,2 M dans du dodécane, pré-équilibrées à l'acidité correspondante (de 0,1 M à 8 M)

Les coefficients de distribution obtenus en fonction de l'acidité de la phase aqueuse sont présentés en Figure 28.

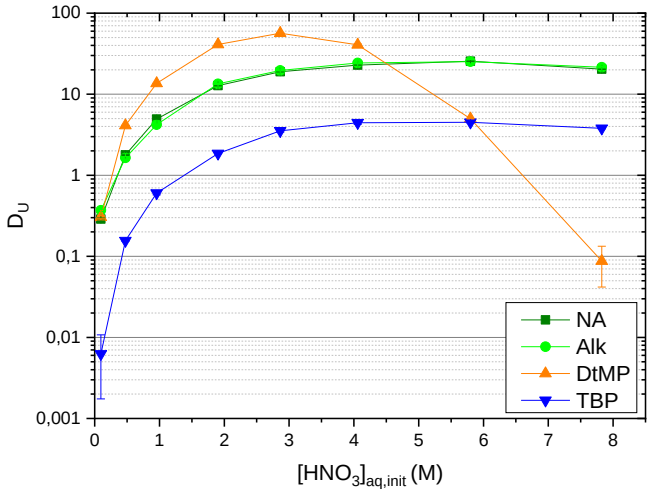


Figure 28 Influence de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse initiale sur l'extraction de l'uranium – Phase organique : extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique concentrée de 0,1 M à 8 M contenant 5 mM d'uranium.

La Figure 28 montre qu'à faible acidité (0,1 M), le coefficient de distribution de l'uranium des composés Alk, NA et DtMP est inférieur à 1 indiquant qu'une désextraction est possible à faible concentration en acide nitrique. Celle-ci apparait cependant moins importante qu'avec le TBP.

Il faut noter de plus que la DtMP montre une diminution du coefficient de distribution de l'uranium à forte acidité ($[HNO_3]$ > 4 M). Cela peut être dû à une compétition entre l'extraction d'acide nitrique et l'extraction de l'uranium. Le même phénomène a été décrit par Stas *et al.* [41] lors de l'extraction de l'uranyle par le TBP en milieu nitrique.

2. Désextraction de l'uranium à faible acidité

La capacité de désextraction de l'uranium(VI) des extractants NA, Alk et DtMP est déterminée par les étapes suivantes :

- Etape d'extraction de l'uranium(VI)
  - Phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane
  - Phase aqueuse : [HNO_3] = 4 M, [U] = 5 mM
- Etape de désextraction de l'uranium(VI)
  - Phase organique issue de l'extraction
  - Phases aqueuses : [HNO_3] = 0,05 M

Trois contacts successifs (O/A = 1) ont été réalisés pour favoriser la désextraction.

Ce test permet d'évaluer le volume de phase aqueuse qui serait nécessaire à la désextraction dans un procédé continu.

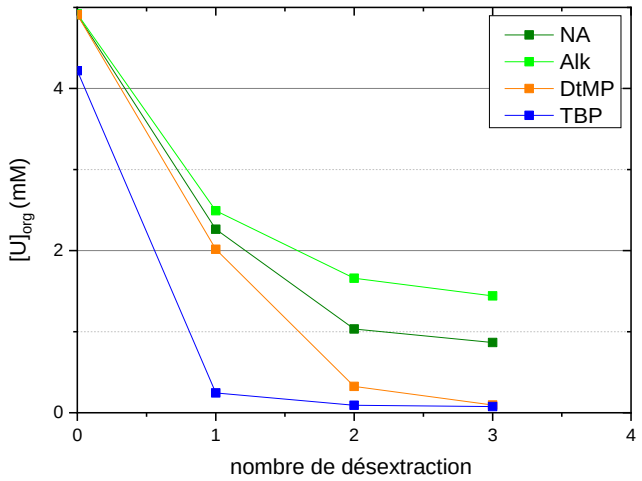


Figure 29 Test de désextraction de l'uranium de phase organique vers des phases aqueuses d'acide nitrique concentrée à 0,05 M - phase organique : extractant dilué à 0,2 M dans dodécane, chargée avec 5 mM d'uranium ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique à 0,05 M

Les résultats présentés en Figure 29 montrent que les concentrations en uranium dans les phases organiques diminuent progressivement après les différentes étapes de désextraction.

Comme pouvaient le suggérer les coefficients de distribution très élevés à 4 M, la désextration est dans tous les cas de figure plus difficile qu'avec TBP.

Pour les amidophosphonates, la désextraction de l'uranium apparaît légèrement plus performante avec l'amidophosphonate NA qu'avec la molécule Alk, ce qui suggère que l'alkylation stabilise les complexes d'uranium dans la phase organique. L'uranium désextrait avec l'aminophosphonate DtMP comme celui extrait par le TBP, est de 98 % au bout du 3ème contact à l'acide nitrique 0,05 M.

Ces résultats montrent donc que la désextraction de l'uranium par diminution de l'acidité est possible en 3 étapes de désextraction pour l'aminophosphonate DtMP. Pour les amidophosphonates, cette désextraction reste à optimiser. Il peut par exemple être envisagé de modifier le rapport de volume entre la phase aqueuse et la phase organique afin d'optimiser la désextraction. Cette solution implique

néanmoins une quantité supérieure d'effluents aqueux, ainsi que l'obtention d'une solution non concentrée en uranium (et donc la nécessité d'ajouter une étape de concentration supplémentaire dans le procédé).

VII. Capacité de charge en uranium

L'influence de la concentration en uranium(VI) sur les propriétés d'extraction des composés a été étudiée pour évaluer leur capacité de charge. La capacité de charge en uranium(VI) des extractants est déterminée par des tests d'extraction réalisés en mettant en contact une phase aqueuse d'uranium(VI) à une concentration allant de 10 à 300 mM en milieu acide nitrique 4 M avec un phase organique contenant 0,2 M d'extractant préalablement pré-équilibrée.

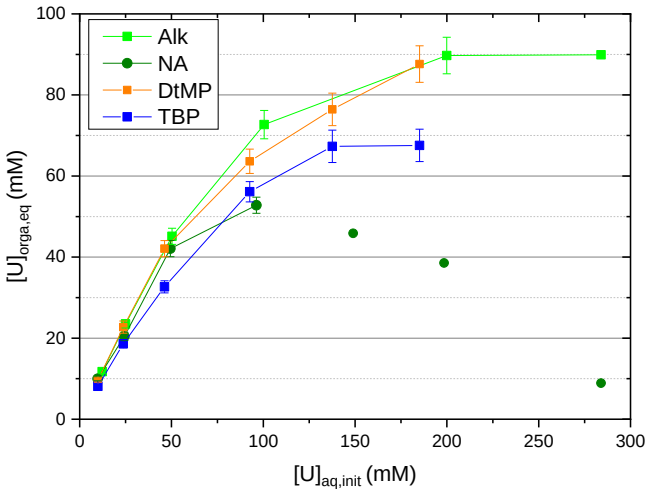


Figure 30 Capacité de charge des extractants – Phase organique : extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane ; Phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant de10 à 300 mM d'uranium.

La Figure 30 montre que plus la concentration en uranium initiale est élevée plus la phase organique se charge en uranium jusqu'à atteindre un plateau.

Aucune troisième phase ni précipité n'a été observé lors de la charge en uranium(VI) de la phase organique avec les extractants Alk et DtMP ainsi qu'avec le TBP. La présence d'un plateau indique la saturation de la phase organique. Ce plateau est atteint dans le cas des extractants Alk et TBP, indiquant une concentration maximale en uranium dans la phase organique de respectivement 90 mM et 68 mM dans ces conditions. Le plateau n'est pas atteint dans le cas de la DtMP. La capacité de charge en uranium de la DtMP est supérieure à 88 mM.

En revanche, dans le cas de l'extractant NA dans le dodécane, des précipités ont été observés après contact avec une phase aqueuse contenant plus de 100 mM d'uranyle. Les concentrations affichés dans la Figure 30 en présence de précipités ($[U]_{aq}$ > 100 mM avec NA) ont été déduites de la désextraction des phases organiques par du carbonate d'ammonium 0,5 M.

L'apparition de précipité est rédhibitoire pour l'utilisation d'un composé pour un procédé industriel. Les résultats montrent que la présence de la chaîne centrale alkyle est indispensable pour empêcher l'apparition de précipité.

La molécule aminophosphonate DtMP ne montre pas de troisième phase ni de précipités lors de la charge en uranium. La molécule permet donc d'extraire une quantité importante d'uranium. Des données supplémentaires sont nécessaires pour déterminer plus précisément la capacité de charge.

En résumé, la capacité de charge déterminée est supérieure avec les extractants bifonctionnels qu'avec la molécule de référence TBP, ce qui est un véritable avantage dans l'optique d'un développement d'un procédé de raffinage de l'uranium en milieu nitrique. On rappelle qu'industriellement, le TBP est utilisé à une concentration de 1,1 M, permettant de charger la phase organique jusqu'à 120 g/L en uranium. Il conviendrait de vérifier que cette capacité de charge peut être dépassée en augmentant la concentration des extractants en phase organique.

VIII. Conclusion de la recherche de nouveaux extractants

Des extractants bifonctionnels N,P de la famille des aminophosphonates et amidophosphonates ont été évalués pour l'extraction sélectives de l'uranium(VI) en milieu nitrique dans l'amont du cycle du combustible.

Les **aminophosphonates** montrent des facteurs de séparation de l'uranium vis-à-vis d'éléments compétiteurs comparables à ceux du TBP. Ces composés ont en revanche montrés de **larges domaines triphasiques**, notamment pour les molécules possédant les ramifications ethylpentyl et octyl. L'influence de l'acidité sur l'extraction de l'uranium par la molécule avec la ramification trimethylpentyl (DtMP) a montré que le coefficient de distribution de l'uranium était très dépendant de l'acidité. Ainsi, la désextraction de l'uranium est possible à une acidité faible (HNO_3 0,05 M). De plus La **capacité de charge** de la molécule **DtMP** est **plus élevée** que celle du TBP (> 85 mM pour 0,2 M en extractant). La forte capacité de charge en uranium ainsi que la possible désextraction par changement d'acidité de ce métal montre que l'utilisation de la DtMP, peut-être intéressante pour l'extraction de l'uranium d'un milieu nitrique lors d'un procédé de raffinage de l'uranium.

Pour la famille des amidophosphonates, le composé amidophosphonate monosaponifié **DEHCNPB** n'est **pas adapté** à la l'extraction spécifique de l'uranium(VI) en milieu nitrique avec de mauvais facteurs de séparation ($FS_{U/Th} = 0,5$; $FS_{U/Zr} = 1,5$) et des coefficients de distributions beaucoup trop élevés. Initialement, la DEHCNPB a été développé pour l'étape précédente de l'amont du cycle : l'extraction de l'uranium à partir d'une solution concentrée en acide phosphorique ; milieu pour lequel il est nécessaire d'avoir une complexation très forte car les phosphates sont de très bons complexants de l'uranium(VI). En milieu nitrique, la compétition est beaucoup moins forte, il faut donc des extractants avec un pouvoir complexant plus faible. Les molécules non saponifiées (DEHCNPDB et DEHCMPDB nommées «Alk» et «NA»), qui ne diffèrent que par une chaîne octyle sur leur pont méthylène entre leurs deux fonctions, ont des performances comparables au TBP pour l'extraction spécifique de l'uranium(VI) en milieu nitrique. Il faut noter une extraction plus importante de thorium (IV) et de zirconium(IV) dans le cas de l'extractant NA que de l'extractant Alk. Comme c'est l'un des inconvénients du système de référence, la solubilité en phase aqueuse de ces molécules a également été comparée à celle du TBP. La molécule amidophosphonate Alk a une solubilité dans la phase aqueuse

inférieure à celle de l'extractant NA et également à celle du TBP. Ce résultat doit cependant être complété par une étude des produits de dégradations par hydrolyse. A faible acidité (HNO_3 0,05 M), il est possible de désextraire jusqu'à 80 % de l'uranium avec 3 contacts successifs. Les tests de capacité de charge en uranium montrent que pour 0,2 M en extractant, la molécule **Alk** a une **capacité de charge supérieure à celle du TBP**. Les coefficients de distribution de l'uranium plus élevés de la molécule Alk par rapport au TBP ainsi que la plus forte capacité de charge pourraient permettre la diminution du ratio entre le volume de phase organique et le volume de phase aqueuse (ratio O/A). A l'échelle procédé, la diminution du ratio O/A signifierait une baisse du flux de phase organique lors de l'étape extraction. La quantité d'extractant à retraiter serait ainsi diminuée. L'extractant NA a en revanche montré l'apparition de précipités lors de la charge en uranium. Cet extractant n'est donc pas un bon candidat pour les procédés de raffinage de l'uranium(VI).

Parmi les molécules testées, les molécules **amidophosphonate Alk et aminophosphonate DtMP** sont donc les molécules répondant le plus au cahier des charges. Cependant, avant de pouvoir étudier l'utilisation de la molécule à une échelle pilote puis procédé, d'autres propriétés doivent être considérées :

- La viscosité, notamment à forte concentration en uranium
- La stabilité à l'hydrolyse, ainsi que la caractérisation des produits de dégradations.

Un des résultats remarquables est la grande modularité des propriétés d'extraction des amidophosphonates par la présence de la chaine alkyle sur le carbone central. Les facteurs de séparation U/Zr et U/Th sont notamment impactés par cette modification de structure. Afin de déterminer l'origine de ces performances, une étude de compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'extraction de l'uranium(VI) et de l'élément compétiteur zirconium(IV) par les amidophosphonates a été conduite. L'influence de chaine octyle entre les fonctions amide et phosphonate sur le facteur de séparation U/Zr est notamment développée dans le chapitre III.

Chapitre III

–

Effet de l’alkylation des amidophosphonates sur les mécanismes d’extraction de l’uranium(VI) et du zirconium(IV)

–

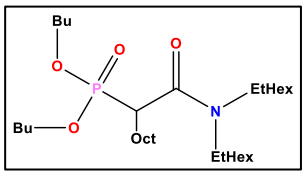
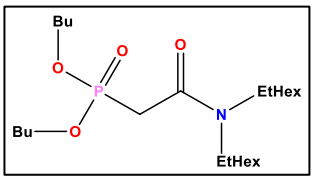
Compréhension du facteur de séparation

I. Effet de l'alkylation sur les performances d'extraction de l'uranium(VI) et du zirconium(IV)

Le chapitre précédent a montré que la présence d'une chaine octyle sur le pont méthylène des extractants amidophosphonates modifie certaines propriétés d'extraction. L'essai d'extraction de l'uranium(VI) d'un milieu multi-élémentaire a notamment révélé que l'alkylation modifie le facteur de séparation U/Zr ($FS_{U/Zr}$ = 189,7 pour Alk et $FS_{U/Zr}$ = 8,7 pour NA).

Afin de confirmer ce résultat avec des concentrations en extractant plus proches de celles utilisées lors d'un procédé industriel, des essais d'extraction supplémentaires ont été réalisés à une teneur en extractants amidophosphonates Alk et NA de 0,5 M. Les phases organiques pré-équilibrées à l'acide contenant les extractants à 0,5 M ont été mises en contact avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 10 mM d'uranium(VI) et de zirconium(IV). Le Tableau 7 présente les résultats des extractions.

Tableau 7 coefficients de distribution de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) obtenus avec les extractants NA et Alk - phase organique : Alk ou NA à 0,5 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : acide nitrique 4 M contenant 10 mM de nitrate d'uranyle et de zirconium ; O/A = 1

		
	DEHCNPDB (Bf Alk)	**DEHCMPDB (Bf NA)**
D_U	84 ± 4	87 ± 4
D_{Zr}	0,38 ± 0,05	4,0 ± 0,5
$FS_{U/Zr}$	220 ± 40	22 ± 4

Les essais réalisés à une concentration en extractant de 0,5 M confirment le fort impact de la chaine octyle sur le facteur de séparation U/Zr. L'extractant Alk présente toujours un facteur de séparation plus élevé que la molécule non alkylée. Dans le cas de l'extractant Alk, le facteur de séparation U/Zr est le même que l'on soit à 0,2 M ou 0,5 M en extractant (aux incertitudes près). En revanche de $FS_{U/Zr}$ obtenue avec la molécule NA est plus important à 0,5 M qu'à 0,2 M en extractant. Dans le cas de l'extraction par la molécule NA, l'évolution des coefficients de distribution de l'uranium et du zirconium en fonction de la concentration en extractant est donc différente.

Si les coefficients de distributions de l'uranium(VI) sont équivalents pour les deux extractants (D_U compris entre 84 et 87,3), ce n'est pas le cas pour le zirconium. Les performances d'extraction du

zirconium semblent particulièrement impactées par l'alkylation. En effet l'alkylation défavorise l'extraction du zirconium (D_{Zr} = 4 pour la NA contre D_{Zr} = 0,38 pour la molécule Alk).

Afin de comprendre les modifications des performances d'extraction induites par l'alkylation des amidophosphonates, les mécanismes associés à l'extraction de l'uranium(VI) puis du zirconium(IV) sont étudiés. Une description multi-échelle des extractions est proposée dans ce chapitre.

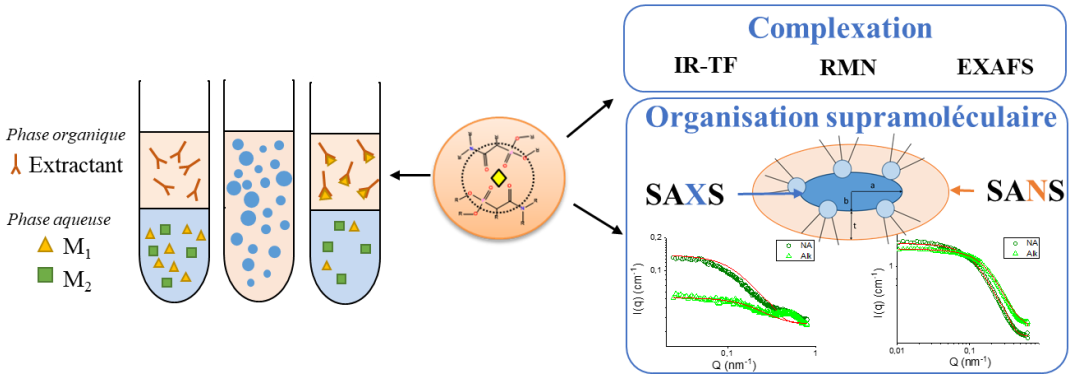


Figure 31 Etude multi-échelle des mécanismes d'extraction

II. Mécanismes d'extractions de l'uranium(VI)

1. Etude de la complexation de l'uranium(VI) par les amidophosphonates

L'étude de la complexation de l'uranium(VI) par les amidophosphonates en phase organique est réalisée grâce à différentes techniques. Dans un premier temps, la stœchiométrie est déterminée par la méthode des pentes. La spectrométrie de masse est ensuite utilisée pour identifier les complexes présents en phase organique. Les stabilités des complexes formés avec la molécule NA et Alk sont comparées par la méthode van't Hoff. La spéciation de l'uranium(VI) en phase organique sera enfin complétée par des techniques telles que les spectroscopies IR-TF, RMN et EXAFS.

a. Détermination de la stœchiométrie de complexation par la méthode des pentes

La méthode des pentes permet d'étudier l'influence de la concentration en extractants sur les coefficients de distribution et ainsi de déterminer la stœchiométrie moyenne des complexes formés en phase organique.

Cette méthode consiste à réaliser des extractions à 25 °C en contactant une phase aqueuse contenant 1 mM d'uranium(VI) à une concentration en acide nitrique de 4 M et des phases organiques à différentes concentration en extractant. Afin de comparer les valeurs trouvées à une référence, la même expérience a été réalisée avec l'extractant TBP.

En prenant en compte un mécanisme d'extraction mononucléaire de l'uranium(VI) par solvatation, l'équation suivante permet de décrire l'extraction de l'uranium(VI) en phase organique :

$$[UO_2^{2+}]_{aq} + 2\,[NO_3^-]_{aq} + x\,L_{org} \leftrightharpoons [UO_2(NO_3)_2(L)_2]_{org}$$

x représente le nombre d'extractants nécessaires à l'extraction d'un ion uranyle.

$$K_U = \frac{[UO_2(NO_3)_2(L)_2]_{org}}{[NO_3^-]_{aq}^2.[UO_2^{2+}]_{aq}.[L]_{org}^x}^x . \frac{\gamma_{org}^{UO_2(NO_3)_2(L)_2}}{(\gamma_{org}^L)^2.\gamma_{aq}^{UO_2^{2+}}.(\gamma_{aq}^{NO_3^-})^2} \quad (17)$$

En considérant constant le ratio des coefficients d'activité (ce qui est acceptable pour des solutions diluées), l'équation suivante peut être établie :

$$[L]_{libre}^x = D_U . \frac{1}{K_U.[NO_3^-]_{aq}^2} \quad (18)$$

La concentration en nitrates à l'équilibre pouvant être considérée comme constante au vu de la faible concentration en métal et K_U étant une constante, la représentation log-log du coefficient de distribution de l'uranium(VI) en fonction de la concentration en extractant libre permet de déterminer le nombre d'extractants (x) dans les complexes formés en phase organique avec l'uranium(VI).

$$Log(D_U) = x\,Log([L]_{libre}) \quad (19)$$

Selon la loi de conservation de la matière, la concentration en extractant libre peut être calculée après soustraction de la concentration des extractants complexé avec l'uranium(VI) ou avec l'acide.

$$[L]_{libre} = [L]_{ini} - x.[U]_{org} - [HNO_3]_{org} \quad (20)$$

La concentration d'extractant libre a été calculée en prenant en compte deux molécules extractantes par uranyle. La fraction d'extractant protoné ou associé avec l'acide nitrique a été négligée.

Le logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI) par rapport au logarithme de la concentration en extractant libre est représenté en Figure 32.

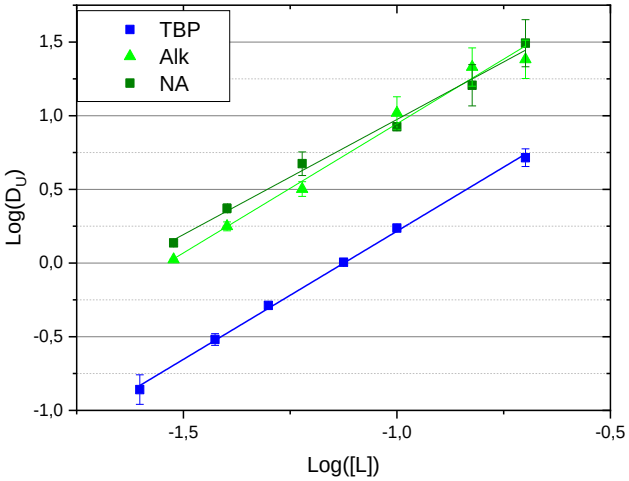


Figure 32 méthode des pentes – phase aqueuse: [U] = 1 mM, [HNO_3] = 4 M ; phase organique : extractant de 0,025 à 0,2 M dans le dodécane.

Le Tableau 8 représente les résultats obtenus avec la méthode des pentes pour les extractant TBP, Alk et NA.

Tableau 8 Résultats de la méthode des pentes - phase aqueuse: [U] = 1 mM, [HNO_3] = 4 M ; phase organique : extractant de 0,025 à 0,2 M dans le dodécane.

Extractant	Pentes	Ordonnée	R^2
TBP	1,73 ± 0,04	1,95 ± 0,04	0,9982
Alk	1,74 ± 0,06	2,7 ± 0,1	0,9973
NA	1,50 ± 0,03	2,43 ± 0,03	0,9989

Les résultats montrent que le logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI) est linéaire avec le logarithme de la concentration en extractant libre. Les pentes obtenues varient entre 1,56 et 1,75. Ces résultats suggèrent que l'uranium(VI) est extrait de la même manière avec les molécules NA et Alk. La stœchiométrie de complexation entre l'amidophosphonate Alk et l'uranium(VI) est majoritairement de 1:2. Le même résultat est trouvé avec le TBP, ce qui est en accord la littérature pour la molécule TBP.[41] Dans le cas de l'extractant NA, il pourrait s'agir d'un mélange 50%/50% de complexes 1:1 et 1:2.

Ce résultat n'est en revanche qu'une indication de la stœchiométrie réelle. En effet, la méthode des pentes donne une stœchiométrie moyenne. Des complexes de stoechiométrie inférieure (1 :1) ou supérieure (1:3, 1:4…) pourraient se trouver en phase organique. De plus, cette méthode est réalisée

dans des conditions particulières de concentrations (relativement diluées) qui ne correspondent pas aux concentrations qu'on pourrait avoir dans les conditions d'un procédé.

b. Identification des espèces présentes en phase organique par ESI-MS

Afin d'identifier les espèces présentes après extraction, des phases organiques contenant les amidophosphonates Alk ou NA saturées en uranium(VI) ont été analysées en ESI-MS après dilution (*1000) dans l'acétonitrile.

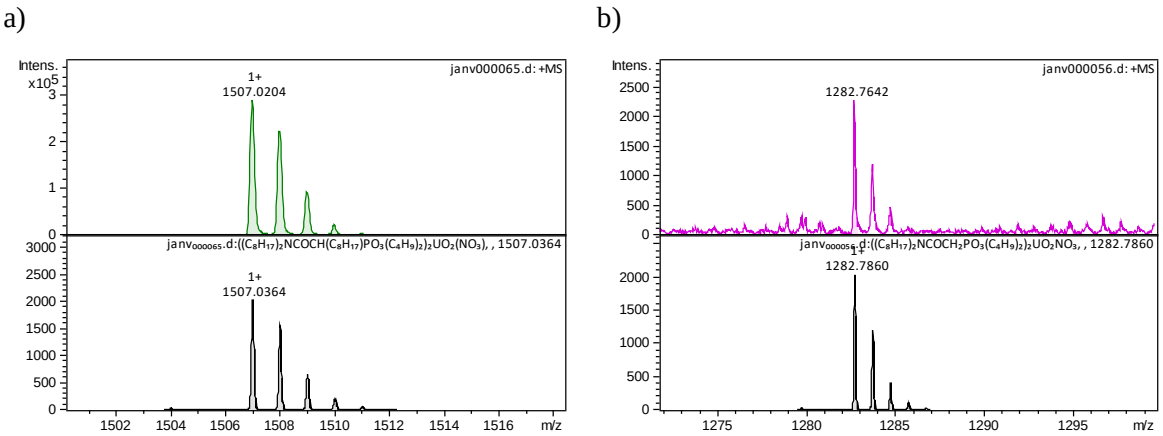


Figure 33 Spectres obtenus par ESI-MS a) Alk et b) NA – [L] = 0,2 M dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM d'uranium(VI). Les spectres calculés sont en dessous des spectres expérimentaux

Tableau 9 Identification des espèces présentes en phase organique par ESI-MS a) Alk et b) NA [L] = 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM d'uranium(VI).

a) Alk		**b) NA**	
m/z	Formule chimique	m/z	Formule chimique
588,51	$[LH]^+$	476,38	$[LH]^+$
610,49	$[LNa]^+$	498,39	$[LNa]^+$
626,46	$[LK]^+$	514,34	$[LK]^+$
1507,02	$\mathbf{[L_2UO_2NO_3]^+}$	973,75	$[L_2Na]^+$
		989,72	$[L_2K]^+$
		1282,76	$\mathbf{[L_2UO_2NO_3]^+}$

L'analyse des spectres de masse n'a pas révélée de massif correspondant à un complexe contenant un seul extractant et un uranyle. En revanche, des massifs isotopiques représentants l'ion $[UO_2L_2NO_3]^+$ ont été identifiés (m/z = 1507,02 pour Alk et m/z = 1282,76 pour NA). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par la méthode des pentes : la stœchiométrie 1:2 est la plus probable pour les complexes de l'uranium(VI) avec les extractants NA et Alk.

c. *Etude de la stabilité des complexes d'uranium(VI) par la méthode van't Hoff*

La loi de van't Hoff, dont la relation est présentée ci-dessous, permet d'estimer la stabilité des complexes par la détermination des enthalpies et entropies d'extraction. Elle consiste à étudier la variation de la constante d'extraction K_{ex} en fonction de l'inverse de la température. La méthode de van't Hoff n'est applicable que dans une gamme de température restreinte (10 à 50 °C) où la capacité calorifique du système est considérée constante.

$$\frac{d(lnK)}{dT} = \frac{\Delta H°}{RT^2} \quad (21)$$

En combinant avec la définition de l'enthalpie libre (équation 19) à l'équilibre,

$$\Delta G = RTln(K) = \Delta H - T\Delta S \quad (22)$$

avec G : enthalpie libre ; $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; T en K

La définition suivante est obtenue :

$$LnK_{ex} = -\frac{\Delta H^0_{ext}}{R}.\frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0_{ext}}{R} \quad (23)$$

R étant une constante, la pente du logarithme de la constante d'extraction en fonction de l'inverse de la température permet d'accéder directement à l'enthalpie et à l'entropie. Il faut toutefois utiliser cette relation avec précaution car elle dépend fortement de K_{ex} et de sa précision.

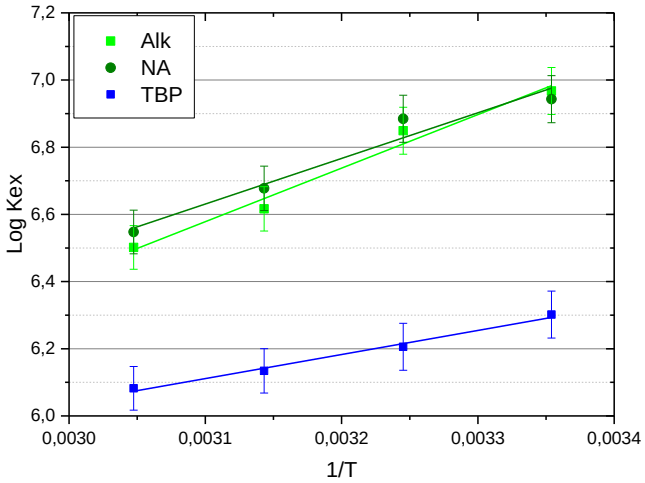


Figure 34 influence de la température sur l'extraction de l'uranium(VI) – phase aqueuse : [U] = 5 mM, [HNO_3] = 4 M; phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane

La Figure 34 montre l'évolution du logarithme de la constante d'extraction de l'uranium(VI) en fonction de l'inverse de la température. Une diminution de la constante d'extraction de l'uranium(VI) est observée lorsque la température augmente.

Tableau 10 Détermination de la stabilité des complexes par méthode van't Hoff – Résultats - phase aqueuse : [U] = 5 mM, [HNO_3] = 4 M; phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane

					ΔG		
			ΔH	*ΔS*	*T (K)*		
	Pentes	Ordonnées à l'origine	**kJ/mol**	*J/mol.K*	*313*	*323*	*333*
Alk	1500 ± 160	*1,9* ± 0,5	**- 13** ± 2	*15,5*	*-17,5*	*-17,7*	*-17,8*
NA	1300 ± 200	*2,6* ± 0,6	**- 11** ± 2	*21,3*	*-17,5*	*-17,8*	*-18,0*
TBP	720 ± 50	*3,9* ± 0,2	**- 5,9** ± 1	*32,3*	*-16,1*	*-16,4*	*-16,7*

Les valeurs négatives de différence d'enthalpie (Tableau 10) indiquent que les réactions d'extraction sont spontanées et vont dans le sens de l'extraction d'uranium(VI).

Les valeurs proches trouvées avec les extractants NA et Alk indiquent une stabilité équivalente entre les complexes formés avec la NA et les complexes formés avec la molécule Alk. La comparaison avec la molécule TBP montre que les complexes formés avec les amidophosphonates sont plus stables. Cette constatation est conforme avec les coefficients de distributions de l'uranium(VI) plus élevés avec les molécules NA et Alk et peut expliquer la moins bonne désextraction de l'uranium(VI) par changement d'acidité (cf chapitre II.VI page 45).

A noter, la méthode van't Hoff ne permet pas une détermination précise de la différence d'entropie. En effet, les variations sur l'ordonnée à l'origine peuvent être importantes en fonction du nombre de points expérimentaux et de la précision de mesures de ces points. Les données d'entropie acquises ici ne sont donc pas exploitables.

Les études présentées ont permis de montrer que les complexes formés avec les amidophosphonates sont de même stœchiométrie que les complexes formés avec le TBP. En revanche, les différences d'enthalpies plus importantes (en valeurs absolues) dans le cas des amidophosphonates montrent que les complexes seraient plus stables qu'avec le TBP. Aucune différence n'a été trouvée entre la molécule présentant une ramification octyle entre la fonction amide et phosphonate et la molécule non ramifiée.

L'étude de la spéciation de l'uranium(VI) en phase organique est poursuivie par des analyses spectroscopiques afin d'obtenir plus d'informations sur les interactions entre l'uranium(VI) et les extractants Alk ou NA.

d. Spéciation de l'uranium(VI) en phase organique par IR-TF

La spectrométrie infrarouge permet d'identifier les fonctions organiques impactées par l'extraction du nitrate d'uranyle en phase organique, et ainsi potentiellement de discriminer s'il s'agit de la fonction phosphonate et/ou de la fonction amide qui est (sont) responsable(s) de la complexation de l'uranium par les amidophosphonates.

Dans un premier temps, le spectre IR-TF du dodécane est mesuré afin d'identifier les bandes caractéristiques du diluant. La Figure 35 représente le signal infrarouge obtenu entre 600 et 1800 cm^{-1}.

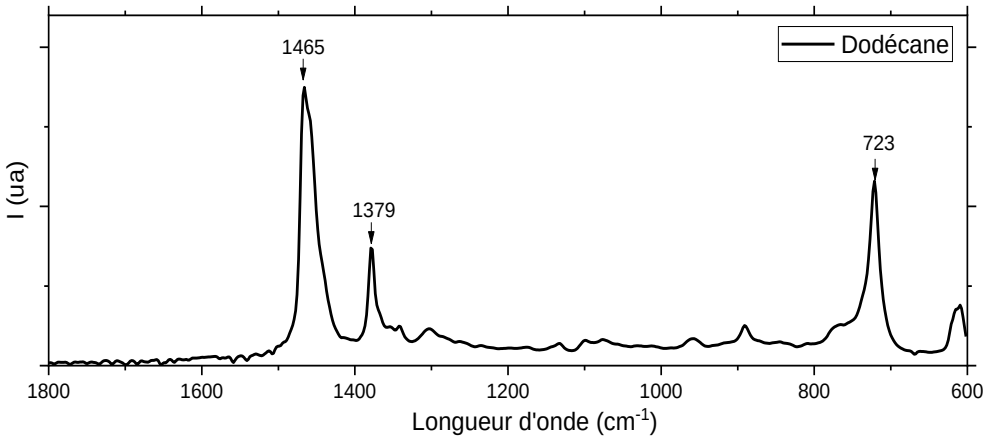


Figure 35 Spectre IR-TF du dodécane

Le spectre du diluant dodécane montre trois bandes intenses caractéristiques de liaisons C-H à 1465, 1379 et 723 cm^{-1}.

Afin d'identifier les différentes bandes de vibration caractéristiques les fonctions carbonyle, phosphonate ainsi que de l'acide nitrique, les spectres des phases organiques non contactées à une phase aqueuse sont ensuite enregistrés et comparés aux spectres après pré-équilibrage à l'acide nitrique (Figure 36).

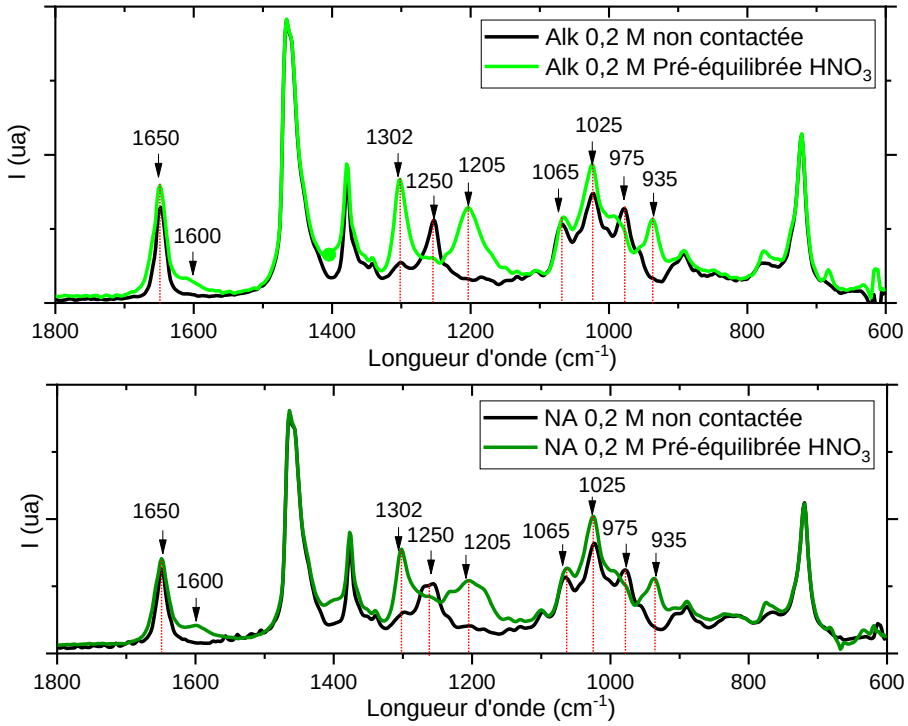


Figure 36 Spectre IR-TF des phases organiques avant et après pré-équilibrage à l'acide nitrique – phase organique : Alk ou NA 0,2M dans du dodécane, les spectres des phases organiques non contactées sont représentées en noir, les spectres des phases pré-équilibrés en verts

Les spectres des phases organiques non contactées montrent une bande caractéristique de la liaison C=O amide à 1650 cm^{-1}. La liaison P=O donne une bande d'élongation située à 1250 cm^{-1}. Trois bandes caractéristiques de liaisons P-O-C sont situées à 1065, 1025 et 975 cm^{-1}.

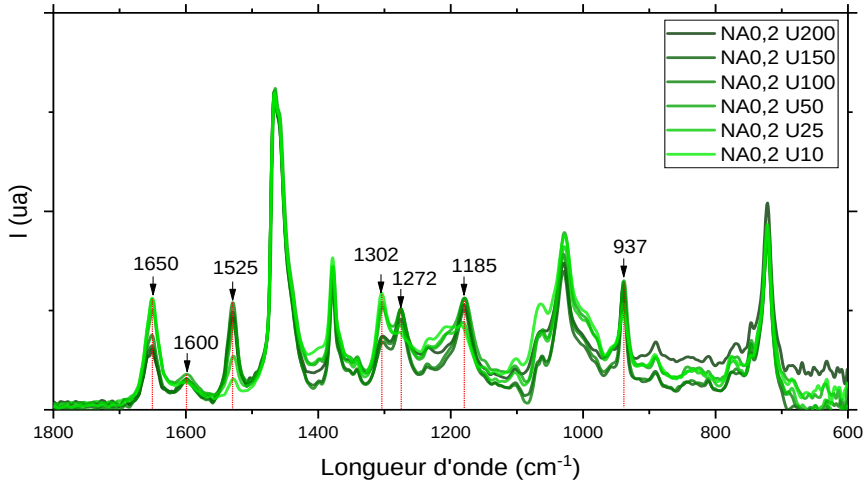
Après extraction d'acide nitrique, la bande caractéristique de la liaison P=O est déplacée de 1250 à 1205 cm^{-1}. L'extraction d'eau et d'acide est donc probablement réalisée majoritairement par la fonction phosphonate.[78][79]

Une bande peu intense à 1600 cm^{-1} apparait. Cette bande est caractéristique de la formation de liaisons hydrogènes entre la fonction carbonyle et de l'eau ou de l'acide.[80][81] Cependant, la bande C=O libre ne baisse pas en intensité, ce qui suggère que le pré-équilibrage à l'acide nitrique a un impact modéré sur la fonction carbonyle.

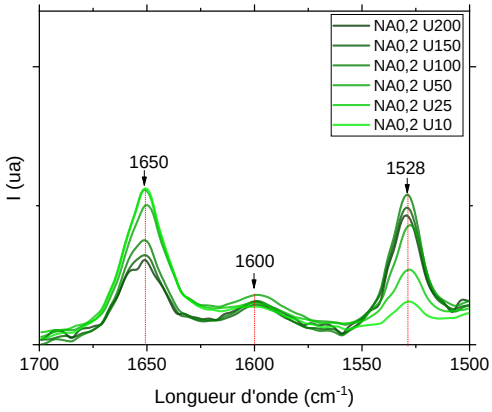
Des bandes à 1302 et 935 cm^{-1} apparaissent après extraction d'acide nitrique, il s'agit des bandes correspondantes aux vibrations O=N=O et N-OH de l'acide nitrique.

Des mesures de IR-TF ont été réalisées sur des phases organiques contenant soit l'extractant NA (Figure 37) soit Alk (Figure 38) dilué à 0,2 M dans du dodécane et contactées avec des solutions d'acide nitrique 4 M contenant de l'uranium(VI) à une concentration allant de 10 à 200 mM.

a)



b)



c)

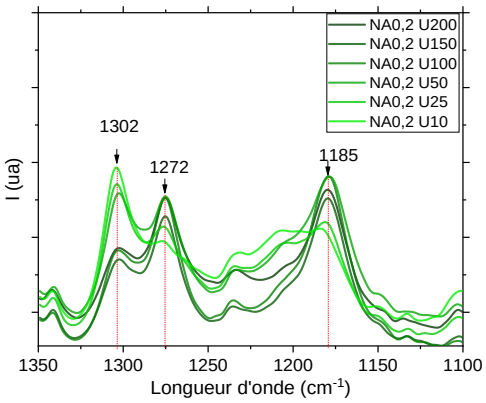


Figure 37 Spectres IR-TF Extractant NA dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant de 10 à 300 mM d'uranium(VI) – a) zoom de 600 à 1800 cm^{-1} ; b) zoom de 1500 à 1700 cm^{-1} c) zoom de 1100 à 1350 cm^{-1}

La capacité de charge en uranium de l'extractant NA (déterminée précédemment page 48), ne permet pas d'aller à des concentrations en uranium dans la phase organique au-delà de 55 mM.

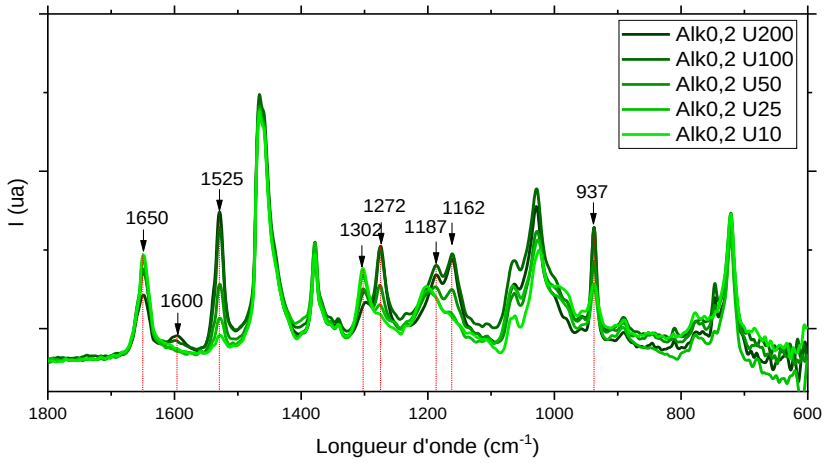
Les bandes caractéristiques des nitrates liés à l'uranium(VI) se trouvent à 1525 et 1272 cm^{-1}. L'intensité de ces bandes augmente jusqu'à atteindre la saturation en uranium dans la phase organique. La bande caractéristique de l'acide nitrique à 1302 cm^{-1} diminue au fur et à mesure de l'extraction d'uranium(VI) en phase organique, cette diminution d'intensité est liée à un relargage d'acide nitrique en phase aqueuse.

La Figure 37 b) montre que lorsque la concentration en uranium(VI) augmente en phase organique, la bande caractéristique de la liaison C=O libre diminue d'intensité au profit de la bande C=O lié par liaison hydrogène à 1600 cm^{-1} qui augmente légèrement. Comme précédemment vu par Condamines et Musikas[81], une liaison entre la fonction carbonyle et l'uranium(VI) serait identifiée par une bande à

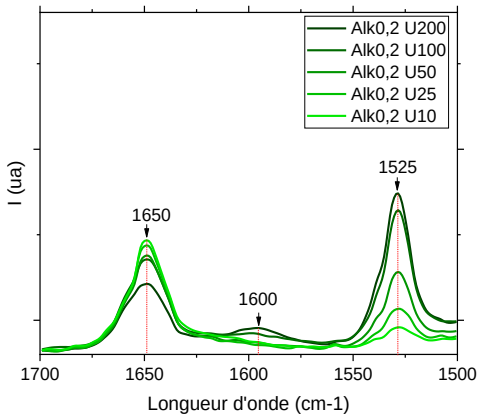
1565 cm^{-1}. Aucune bande caractéristique d'une liaison C=O métal n'apparait après extraction avec la molécule NA. La fonction carbonyle ne complexe donc pas directement l'uranium(VI). Il est toutefois possible que cette fonction intervienne en seconde sphère de coordination afin de stabiliser le complexe en phase organique comme cela a été montré dans les études sur la DEHCNPB en milieu phosphorique.[31]

Pour la fonction phosphonate, le spectre Figure 37 c) montre une bande caractéristique d'une liaison avec l'uranium(VI) qui apparait à 1185 cm^{-1}. L'intensité de cette bande augmente lorsque la concentration en uranium(VI) augmente dans la phase organique. La fonction phosphonate participe donc directement à la chélation de l'uranium(VI).

a)



b)



c)

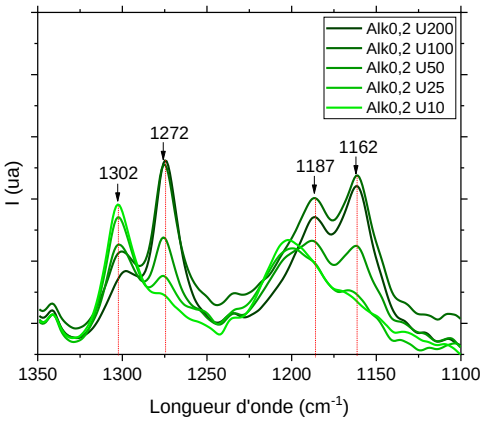


Figure 38 Spectres IR-TF Extractant Alk dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant de 10 à 300 mM de nitrate d'uranyle – a) zoom de 600 à 1800 cm^{-1} ; b) zoom de 1500 à 1700 cm^{-1} c) zoom de 1100 à 1350 cm^{-1}

Dans le cas de l'extraction de l'uranium(VI) par la molécule Alk, des bandes nitrates apparaissent à 1525 et 1272 cm^{-1}, confirmant la présence de nitrates dans les complexes d'uranium(VI) en phase organique.

La plus faible intensité de la bande C=O liée par des liaisons hydrogènes montre que la contribution de la fonction carbonyle est moins importante que dans le cas de la molécule NA. Ce constat peut être mis en relation avec les résultats d'extraction d'eau et d'acide présentés en Annexe III (page 116). En effet, la molécule NA semble extraire davantage d'eau et d'acide que la molécule Alk.

La bande P=O liée à l'acide nitrique se duplique en deux bandes après extraction de l'uranium(VI) : une à 1187 cm^{-1} et l'autre à 1162 cm^{-1}. Si la première bande peut être reliée à une liaison avec l'uranium(VI) comme dans le cas de la molécule NA [31], la seconde bande située à 1162 cm^{-1} n'a pas pu être identifiée. Cette bande ne figure pas dans le cas de l'extraction de l'uranyle par l'extractant NA.

e. Etude de l'extraction de l'uranium(VI) par RMN ^{31}P

Afin d'avoir des informations supplémentaires sur la participation de la fonction phosphonate sur l'extraction de l'uranium(VI), des mesures RMN ^{31}P ont été réalisées sur des phases organiques contenant les extractants Alk ou NA dilués à 0,2 M dans du dodécane. Les spectres RMN ont été enregistrés à différentes étapes : phases organiques non contactées, après pré-équilibrage à l'acide nitrique et contactées à une solution d'acide nitrique contenant 300 mM de nitrate d'uranyle. Le lock a été fait grâce à de l'acétone deutéré en solvant externe.

La Figure 39 représente les spectres RMN ^{31}P des phases organiques avant et après extraction d'acide nitrique et de nitrate d'uranyle.

a) Alk b) NA

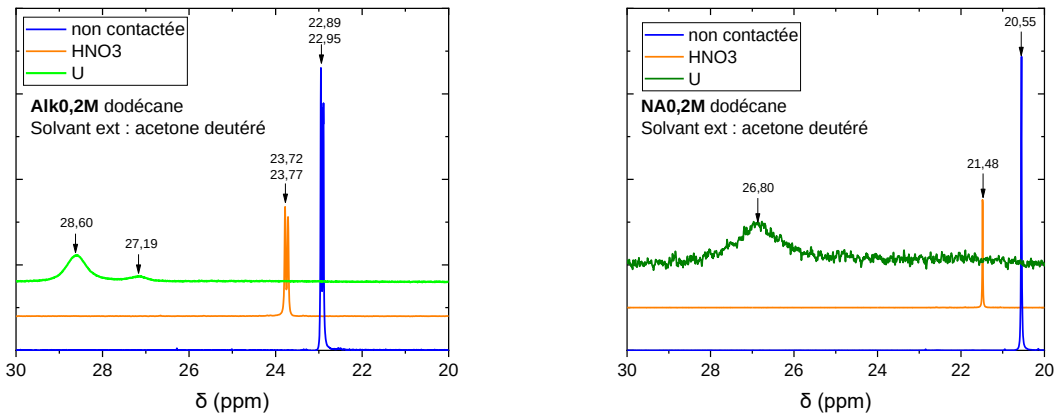


Figure 39 RMN ^{31}P – déplacement chimique, les phases organiques non contactées (en bleu), phases pré-équilibrées à l'acide nitrique 4 M (en orange), phases contactées à une solution d'acide nitrique contenant 300 mM de nitrate d'uranyle (en vert). a) molécule Alk b) molécule NA.

Pour l'extractant Alk, le spectre RMN ^{31}P avant contact à l'acide nitrique possède un seul signal dédoublé à 22,89 et 22,95 ppm. Le dédoublement du signal est dû à la présence de 2 diastéréoisomères. En effet la molécule Alk admet un carbone asymétrique sur le carbone du pont méthylène entre les fonctions amide et phosphonate. Après contact avec une solution contenant de l'acide nitrique, il y a un déplacement du signal à 23,72 et 23,77 ppm, la fonction phosphonate se complexe avec l'acide nitrique. Après saturation de la phase organique en uranium(VI) le signal du phosphore de la P=O liée à l'acide nitrique, disparait au profit d'un signal plus large à 28,60 ppm correspondant à la fonction P=O liée à l'uranium(VI). Une fois la phase organique saturée en uranium, le signal P=O liée à l'acide nitrique n'est plus présent, indiquant que toutes les fonctions phosphonate sont liées à l'uranium(VI).

Pour l'extractant NA, il n'y a cette fois pas de duplication de signal du phosphore car le carbone du pont méthylène n'est pas asymétrique comme celui de l'extractant Alk. Avant contact, le signal phosphore correspondant à la fonction phosphonate libre se trouve à 20,55 ppm. Après extraction d'acide nitrique, le signal du phosphore se décale à 21,48 ppm. Une fois lié à l'uranium(VI) le signal se décale de nouveau, pour se situer à 26,80 ppm. Aucun signal correspondant à une fonction phosphonate libre n'est présent dans le spectre de la phase organique saturée en uranium(VI). A la saturation, toutes les fonctions phosphonate présentes sont liées à l'uranium(VI).

Afin de voir l'effet de la concentration en uranium(VI) sur la fonction phosphonate, les spectres RMN ^{31}P de phases organiques contenant les extractant Alk ou NA et contactées avec des solutions de nitrate d'uranyle à des concentrations de 25 à 200 mM ont été enregistrés. La Figure 40 représente les spectres RMN mesurés avec l'acétone deutéré comme solvant externe.

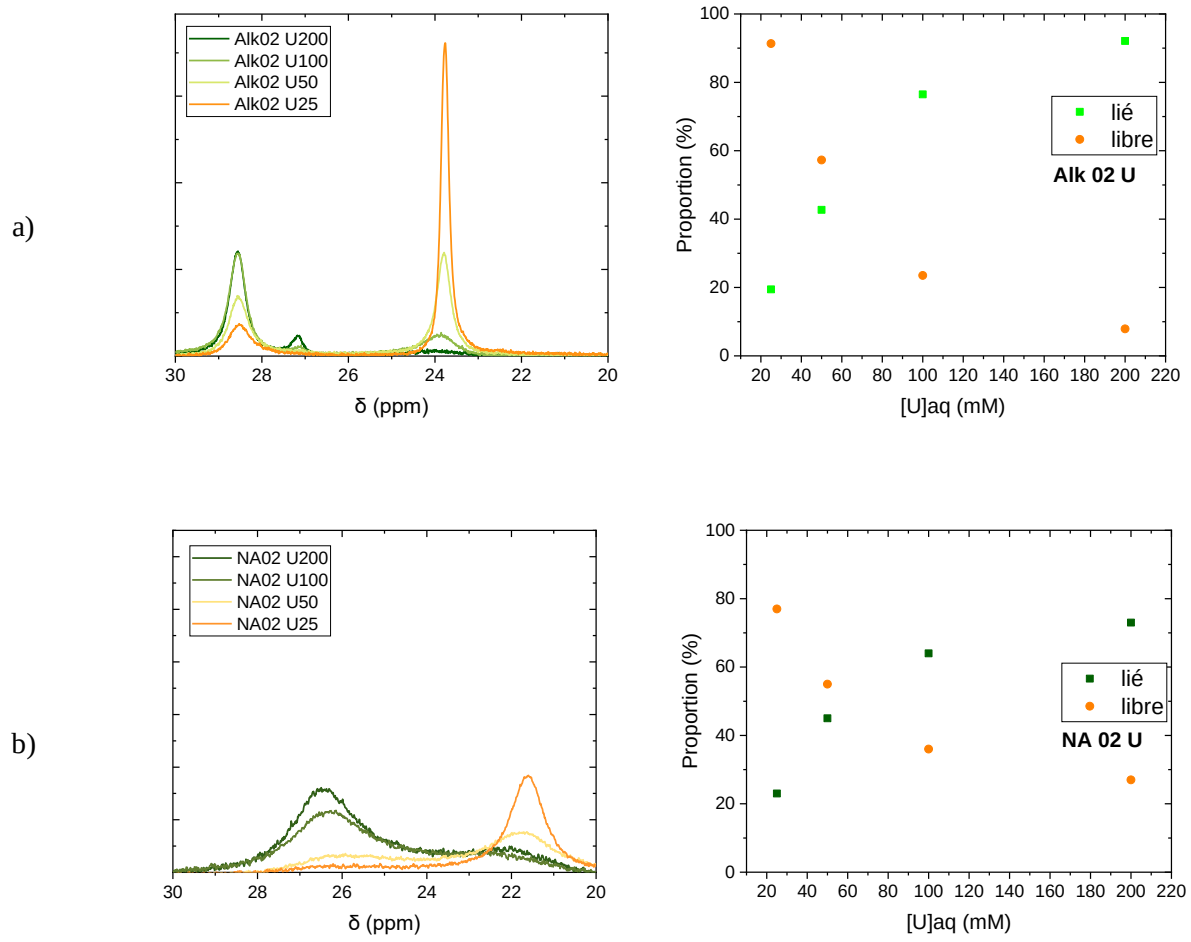


Figure 40 RMN – spectres ^{31}P (à gauche) et proportion d'extractants liés et libre en fonction de $[U]_{aq}$ (à droite), Phases organiques contenant les extractants Alk ou NA contactées à des phases aqueuses contenant de 25 à 200 mM d'uranium(VI). Acétone deutéré en solvant externe a) molécule Alk b) molécule NA

La proportion des signaux à 28,6 ppm pour Alk et 26,8 ppm pour NA, représentant la fonction phosphonate liée à l'uranium(VI), augmente lorsque la concentration en phase aqueuse initiale en uranium(VI) augmente. A l'inverse, les proportions des signaux P=O liés à l'acide nitrique (23,7 et 21,5 ppm respectivement pour Alk et NA) diminuent.

Pour la molécule Alk, une fois la phase organique saturée en uranium(VI), 91 % des fonctions phosphonate sont impliquées dans la complexation de l'uranium(VI). Pour rappel, la capacité de charge de cette molécule dans ces conditions est de 90 mM (page 48). Il est nécessaire d'avoir une teneur de 0,18 M d'extractants Alk ($[L]_{org,init}$ x 91 %) pour extraire 90 mM d'uranium(VI), soit un ratio U/L de 1/2. Lors de ces intégrations, le signal à 27,19 ppm est considéré comme étant une fonction liée à l'uranium.

Il faut noter de plus que les signaux pour la molécule NA sont plus larges. Les mesures étant réalisées dans les mêmes conditions, cela indique qu'il y a plus d'échanges intermoléculaires dans le cas de la molécule NA.

f. Spéciation de l'uranium(VI) en phase organique par spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet d'obtenir des informations sur la sphère de coordination du métal ciblé comme le nombre de coordination ou des distances entre le métal et les atomes voisins.

Afin de confirmer les complexes formés entre l'uranium(VI) et les amidophosphonates et voir si l'alkylation modifie la structure de ces complexes, des mesures EXAFS ont été réalisées sur des phases organiques contenant 0,2 M d'extractant et 20 mM de nitrate d'uranyle. Les mesures ont été faites au synchrotron SOLEIL sur la ligne nucléarisée MARS.

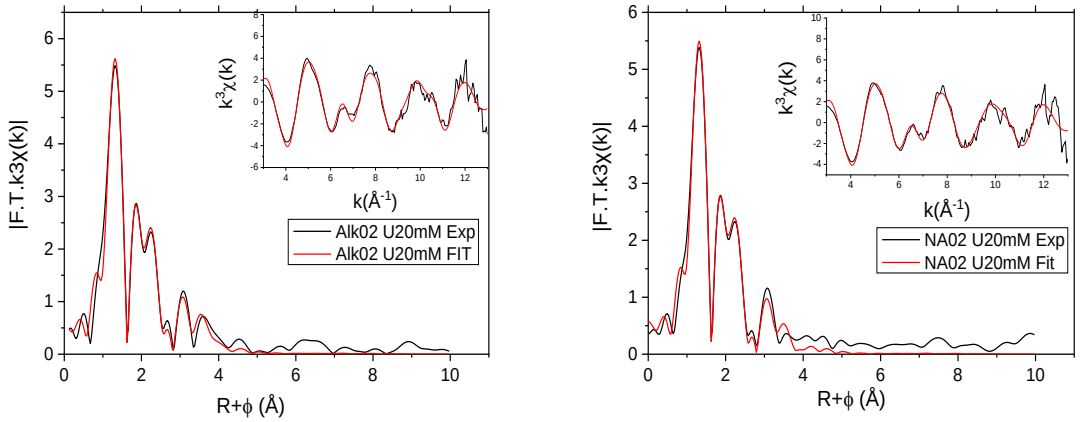


Figure 41 TF (dans le cadre principal) et Spectre EXAFS (dans le petit cadre) - U au seuil LIII - Alk ou NA dilué à 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de nitrate d'uranyle. Expérimental (en noir), Ajustement selon le modèle décrit Figure 42 (en rouge) R-factor (Alk) = 0,01770 ; R-factor (NA) = 0,01405

La Figure 41 montre les spectres EXAFS au seuil LIII de l'uranium(VI) pour des phases organiques contenant l'extractant Alk ou NA dilué dans du dodécane et contactées à une phase aqueuse contenant 20 mM de nitrate d'uranyle.

Les ajustements des spectres ont été réalisés en prenant comme structure celle du complexe dans le monocristal (à l'état solide) déterminée par Acher *et al.* [82].

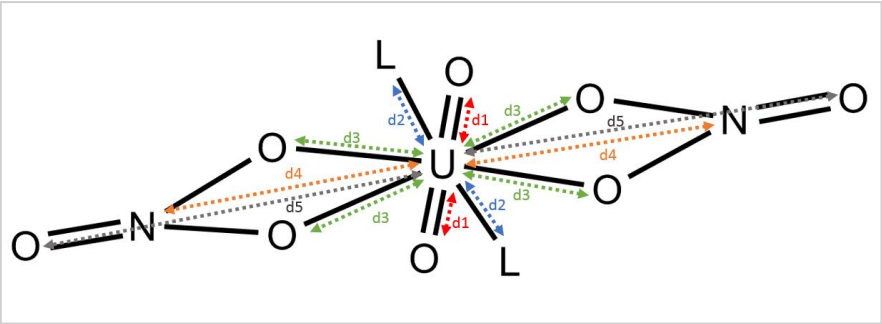


Figure 42 Complexe $UO_2L_2(NO_3)_2$ – identification des distances

L'ajustement des données EXAFS a donné les résultats suivants (Tableau 11) :

*Tableau 11 EXAFS paramètres d'ajustement, NC : nombre de coordination, R : distance interatomique, sigma² : paramètre de désordre (facteur de Debye-Waller) – pour Alk et NA dilué à 0,2 M dans du dodécane et contactées avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de nitrate d'uranyle. Les distances d1 à d5 sont représentées sur la Figure 42 - *fixé pendant l'ajustement*

	Alk			**NA**		
	NC	Sigma²	R(Å)	NC	Sigma²	R(Å)
O_{yl} (d1)	2,0*	0,00255 ± 0,001	1,77 ± 0,01	2,0*	0,00271 ± 0,001	1,77 ± 0,01
O_L (d2)	2,0*	0,00246 ± 0,002	2,39 ± 0,01	2,0*	0,00277 ± 0,001	2,39 ± 0,01
$O_{nitrate}$ (d3)	4,0*	0,00427 ± 0,002	2,55 ± 0,02	4,0*	0,00435 ± 0,001	2,55 ± 0,01
$N_{nitrate}$ (d4)	2,0*	0,00570 ± 0,003	2,92 ± 0,03	2,0*	0,00875 ± 0,004	2,94 ± 0,04
O_{distal} (d5)	2,0*	0,00775 ± 0,003	4,24 ± 0,03	2,0*	0,01379 ± 0,006	4,24 ± 0,04

L'ajustement des spectres EXAFS a donné le résultat suivant :

Que ce soit pour la molécule Alk ou NA, l'environnement de l'uranium(VI) est le suivant :

- 2 oxygènes provenant de l'uranyle à une distance de 1,77 Å (distance d1 sur la Figure 42)
- 2 oxygènes provenant d'une fonction complexante de la molécule extractante, l'ajustement ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'oxygènes provenant d'une fonction P=O ou d'une fonction C=O ; ces oxygènes se trouvent à 2,39 Å (distance d2)
- 4 oxygènes provenant de 2 nitrates bidentes à une distance de 2,55 Å (d3). Les azotes des nitrates bidentes se trouvent à une distance de 2,94 Å pour la molécule NA et 2.92 Å pour la molécule Alk (d4). A 4,24 Å, on observe la contribution des 2 oxygènes distaux (d5). Le facteur de Debye-Waller est plus élevé sur ces distances avec la molécule NA. Ceci peut-être signe d'un désordre plus élevé dans la première sphère de coordination de l'uranium avec cette molécule qu'avec la molécule Alk.

Il est possible d'ajuster correctement les signaux EXAFS avec la même structure modèle pour les deux extractants (complexes $UO_2L_2(NO_3)_2$). Les mesures des signaux EXAFS, associés à l'ajustement des données, ne montrent pas de changement significatif de structuration entre les complexes formés avec la molécule alkylée et ceux formés avec la molécule Non-Alkylée.

Ces valeurs peuvent être comparées aux valeurs obtenues pour le complexe $UO_2(NO_3)_2TBP_2$. Des ajustements ont été réalisés par Den Auwer *et al.* [83]. Les distances trouvées sont les suivantes :

- La distance d1 correspondant aux oxygènes de l'uranyle est de 1,76 Å
- La distance d2 correspondant aux oxygènes du TBP est de 2,41 Å
- La distance d3 correspondant aux oxygènes des nitrates est de 2,51 Å

Les valeurs trouvées avec le système TBP et les systèmes amidophosphonates sont relativement proches. On peut noter une légère différence concernant les oxygènes des nitrates qui sont légèrement plus éloignés de l'uranium dans les cas des amidophosphonates (0,04 Å de différence).

g. Conclusion sur l'étude de l'extraction de l'uranium(VI) à l'échelle moléculaire

L'ajustement des spectres EXAFS montre que l'uranium(VI) est coordonné par deux oxygènes provenant d'extractants. Il peut s'agir soit d'un ligand bidente, les liaisons C=O et P=O d'un ligand interviendraient, soit de deux fonctions venant de ligands distincts. L'ajustement ne permet pas de déterminer s'il s'agit de la fonction P=O ou C=O qui est liée à l'uranium(VI) : ni le signal du phosphore, ni celui du carbone de ces fonctions n'ont pu être identifiés lors de cet ajustement. La méthode des pentes nous a montré que les complexes sont formés avec deux ligands par uranium(VI). Aucun ion contenant l'uranium(VI) et un seul ligand n'a été identifié par ESI-MS. De plus, l'étude infrarouge a permis de conclure que seule la fonction phosphonate était complexée avec l'uranium(VI). Enfin, la RMN du phosphore a pu montrer qu'à la saturation, toutes les fonctions phosphonates sont complexées avec l'uranium(VI). Les ligands extraient donc l'uranium(VI) de manière monodenté via la fonction P=O. L'ensemble des expériences menées permet de conclure que l'alkylation des amidophosphonates ne change pas le mécanisme d'extraction de l'uranium(VI). Le métal est extrait sous la forme $UO_2(NO_3)_2L_2$ et via une liaison directe de l'uranium(VI) par la fonction phosphonate des extractants.

2. Organisation supramoléculaire des phases organiques en présence d'uranium(VI)

Comme présenté dans la partie bibliographique, les mécanismes d'extraction ne sont pas seulement contrôlés par la complexation mais peuvent également être impactés par l'organisation supramoléculaire des phases organiques.

Une première comparaison de l'organisation des deux extractants a été faite par diffusion des rayons X aux petits angles sur le banc expérimental de l'ICSM.

a. Organisation des molécules NA et Alk par SAXS

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'étudier la structuration des phases organiques. Afin de faire une première comparaison de l'organisation supramoléculaire des extractants Alk et NA, des mesures SAXS ont été réalisées sur des échantillons de phases organiques (0,6 M en extractant dans le dodécane) contactées à une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de nitrate d'uranyle. Les mesures ont été faites dans des capillaires de 2 mm pendant 1 h.

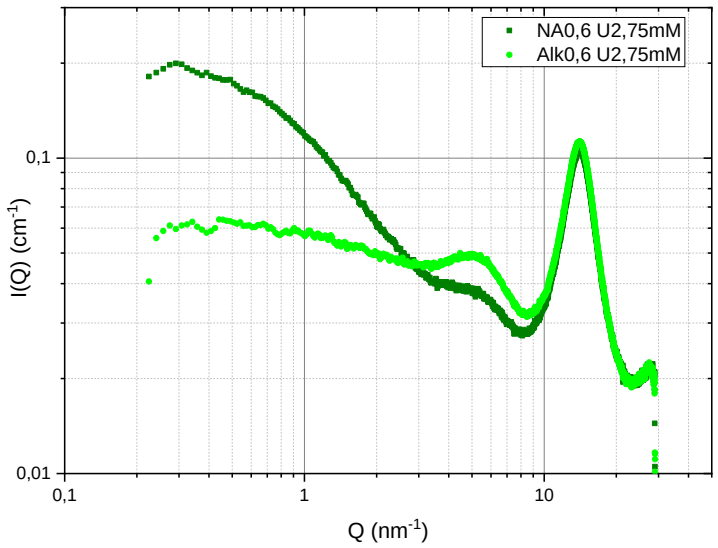


Figure 43 Comparaison des spectres SAXS entre la NA (en vert foncé) et la Alk (en vert clair) - phase organique contenant 0,6 M d'extractant dans le dodécane contactée avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de nitrate d'uranyle.

Les spectres SAXS en Figure 43 montrent deux pics de corrélations. Le premier à 14 nm^{-1} est dû à la distance de corrélation entre les carbones des chaines alkyles de l'extractant et du diluant. Ce pic est particulièrement intense du fait du grand nombre de carbones présents dans la phase organique.[80][84] Un second pic de corrélation est observé à 5,6 nm^{-1}. Afin d'identifier l'origine de ce pic, les extractants Alk et NA ont été mesurés purs. Le résultat est présenté en Figure 44.

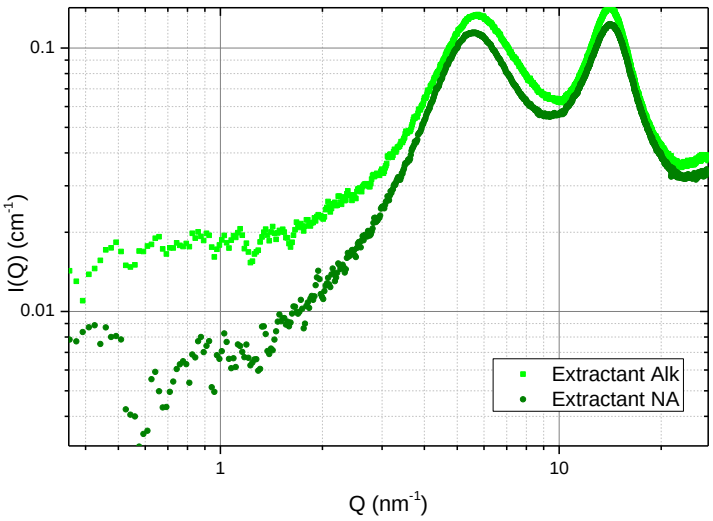


Figure 44 Spectres SAXS des extractants NA et Alk purs (non dilués dans un diluant aliphatique)

Les signaux obtenus aux petits angles sont faibles, signe que les extractants purs ne forment pas d'agrégats supramoléculaires. On observe comme précédemment une forte contribution des chaines alkyles avec un pic de corrélation entre 10 et 15 nm^{-1}, ainsi qu'un pic également très intense à 5,6 nm^{-1}. On rappelle que la position du pic en vecteur d'onde de diffusion Q peut être reliée à la distance de corrélation dans l'espace réel par la relation :

$$L = \frac{2\pi}{Q} \tag{24}$$

Ainsi la contribution à 5,6 nm^{-1} correspond à une distance de corrélation de 1,1 nm. Cette distance est trop importante pour être due à une interaction entre hétéroatomes d'une même molécule : par exemple la distance entre oxygènes de C=O et P=O est d'environ 0,3 nm (distance estimée par modélisation moléculaire). Ce pic de corrélation peut donc être attribué à des interactions entre les têtes polaires de molécules extractantes distinctes, et donc à des interactions dipôle-dipôle entre les fonctions P=O, comme cela a été observé pour le TBP.[44][85][86]

Les spectres SAXS des phases organiques présentés en Figure 43 montrent une organisation des molécules NA et Alk dans le dodécane. En effet, après contact avec une phase aqueuse d'acide nitrique contenant de l'uranium(VI), il y a apparition d'une remontée aux petits angles qui est plus marquée dans le cas de la molécule NA. Les coefficients de distribution de l'uranium trouvés pour les molécules Alk et NA étant proches et élevés (> 80), les concentrations en uranyle dans les phases organiques sont comparables. La remontée d'intensité indique donc que l'agrégation des extractants est favorisée par l'absence de chaine octyle entre les fonctions amide et phosphonate. Les agrégats formés par NA sont donc soit plus gros soit plus nombreux que ceux formés par Alk.

b. Détermination des Concentrations d'Agrégations Critiques par SAXS

La concentration d'agrégation critique (CAC) est un paramètre thermodynamique permettant de caractériser l'énergie de formation des agrégats : plus la CAC est faible, plus l'agrégation des molécules extractantes en phase organique est favorisée.

La valeur de la CAC va de plus permettre l'ajustement des données SANS par la suite.

Une des méthodes pour déterminer la CAC est la mesure de l'intensité du signal diffusé quand Q tend vers 0 pour différentes concentrations d'extractants. Comme décrit précédemment, l'intensité aux petits angles étant directement reliée au volume des objets, une rupture de pente dans le tracé de $I_{Q->0} = f([L])$, indique donc la CAC.

Des phases organiques pré-équilibrées à l'acide nitrique contenant les extractants Alk ou NA à des concentrations allant de 0,03 M à 0,6 M ont été contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de nitrate d'uranyle. Après séparation des phases aqueuses, les phases organiques ont été mesurées par SAXS dans des capillaires de 2 mm pendant 1 h.

La Figure 45 montre les résultats obtenus pour les extractants Alk et NA.

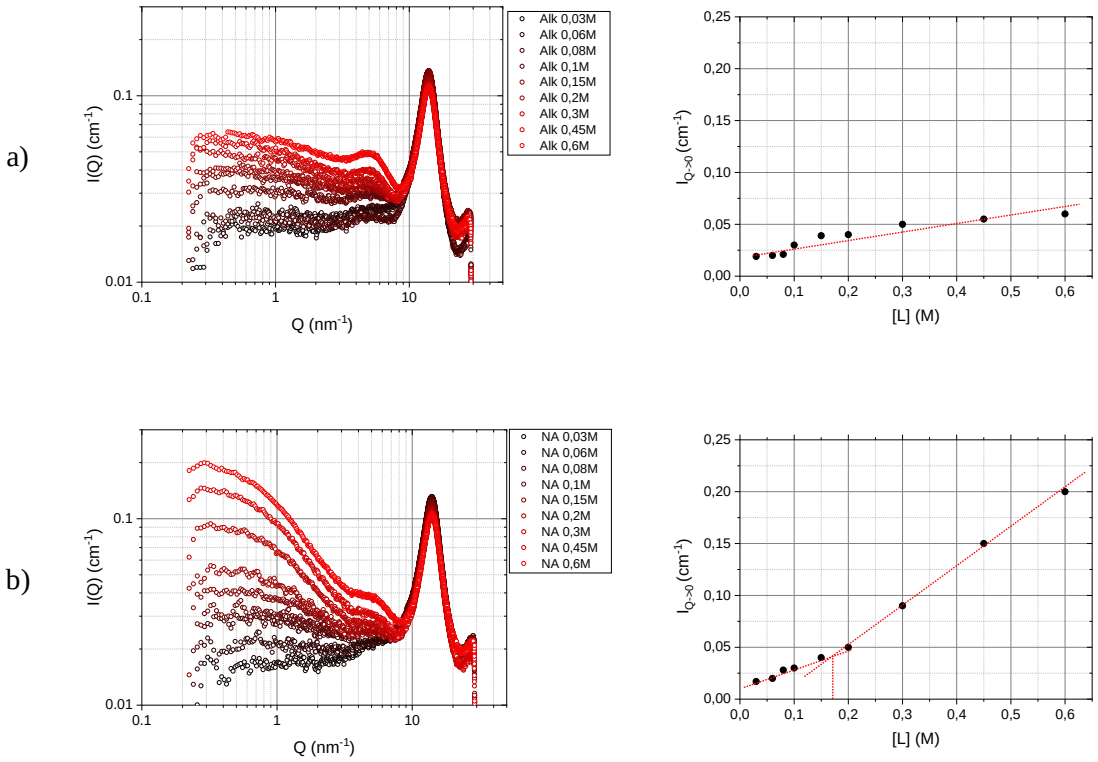


Figure 45 à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a) et Alk (b). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant– phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,6 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM d'uranium(VI)

Une augmentation de l'intensité aux petits angles est observée pour la molécule Alk. Cependant, l'intensité $I_{Q->0}$ évolue linéairement avec la concentration en extractant et aucune rupture de pente significative ne peut être observée. La molécule ne montre pas de CAC.

L'intensité diffusée aux petits angles pour la molécule NA augmente avec concentration en extractant NA. Cette augmentation est beaucoup plus forte qu'avec l'extractant Alk ($I_{Q->0}$ = 0,2 cm^{-1} pour la NA contre $I_{Q->0}$ = 0,06 cm^{-1} pour une concentration en extractant de 0,6 M). Le tracé de $I_{Q->0}$ en fonction de la concentration en extractant montre une rupture de pente vers 0,17 M. Compte tenu de la faible précision des mesures des $I_{Q->0}$, et de l'incertitude qui en résulte, la CAC est estimée à 0,17 ± 0,03 M. Ce résultat a pu être conforté par SANS (Annexe IV page 117).

c. *Détermination des tailles d'agrégats par SAXS et SANS*

Si les rayons X sont sensibles aux électrons et permettent de sonder les parties polaires de phases organiques d'extraction, les neutrons vont permettre de sonder les parties apolaires des agrégats. Pour les neutrons, la densité de longueur de diffusion de l'hydrogène et du deutérium sont très différentes, ce qui permet d'obtenir un fort contraste entre ces deux atomes. Ainsi, en réalisant les extractions dans un diluant deutéré, la diffusion obtenue sera liée aux chaines alkyles des extractants. La Figure 46 schématise l'effet de contraste obtenu en utilisant un diluant deutéré et montre que l'utilisation de diluant deutéré permet de mettre en évidence les chaines alkyles des extractants.

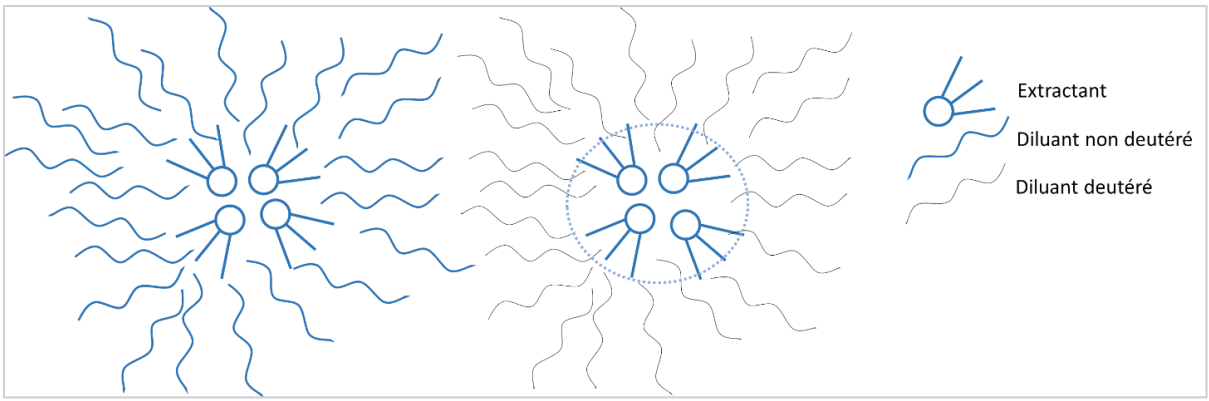


Figure 46 Schématisation du contraste entre extractant non deutéré (en bleu) et diluant non-deutéré (en bleu) ou diluant deutéré (en noir)

Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont été réalisées au LLB sur la ligne PAXY sur des phases organiques contenant les extractants NA et Alk à 0,3 M en présence de nitrate d'uranyle 0 2,75 mM. La mesure de ces échantillons par SANS et SAXS est présentée en Figure 47. Un ajustement simultané de ces données a été mis en œuvre afin de déterminer la taille des agrégats formés.

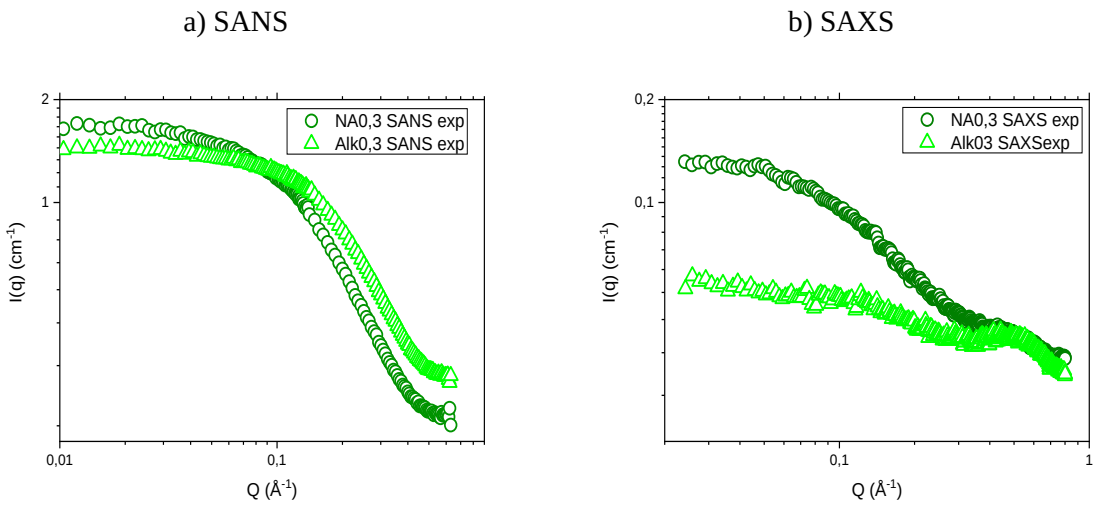


Figure 47 spectres SANS (a) et SAXS (b) – phases organiques constituées de l'extractant Alk (vert clair) ou NA (vert foncé) à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de nitrate d'uranyle.

En première observation, les données acquises par diffusion des neutrons montrent que l'intensité aux grands Q est plus grande dans le cas de la molécule Alk. Ceci peut s'expliquer par un nombre plus important d'atomes d'hydrogène avec l'extractant Alk, induisant ainsi une augmentation de l'intensité du signal incohérent. Aux petits angles, l'intensité diffusée par SANS est plus élevée pour l'extractant NA que pour l'extractant Alk. Ceci confirme les résultats SAXS : l'extractant NA forme de plus nombreux ou de plus gros objets supramoléculaires.

Les données SANS/SAXS ont par la suite été ajustées dans le but de déterminer la taille et la forme des objets. Le résultat de l'ajustement des données est tracé sur la Figure 50.

Le modèle utilisé pour simuler les agrégats est celui d'une sphère dure en cœur coquille, en prenant en compte un paramètre ellipsoïdal. Il est schématisé à la Figure 48.

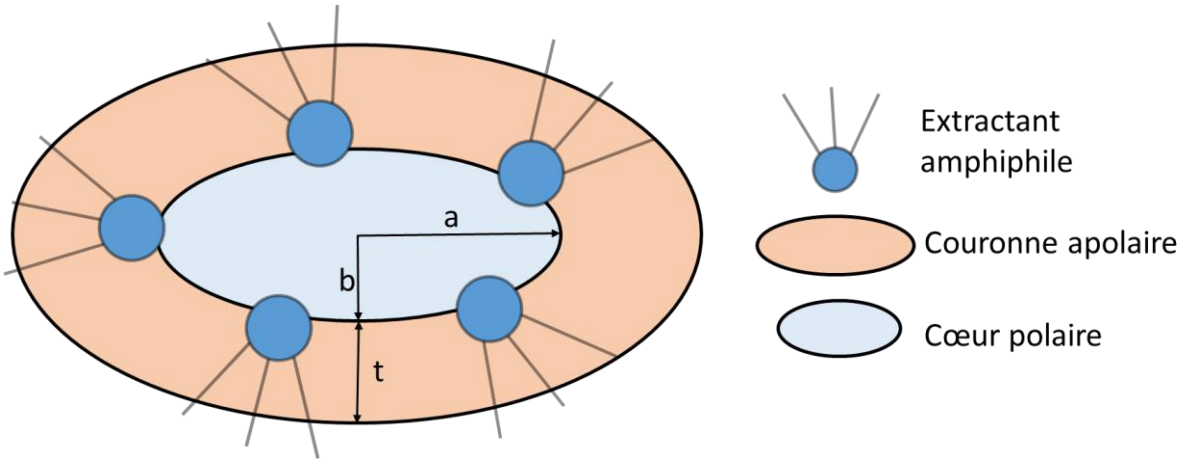


Figure 48 Schéma d'un agrégat - sphère dure modèle ellipsoïdal

Les équations utilisées pour calculer les intensités diffusées I(Q) sont résumées ci-dessous :

$$I(Q) = n_p * \Delta\rho^2 * V^2 * P(Q) * S(Q) + bruit\ de\ fond \quad (10)$$

$$P(Q) = (\eta_C - \eta_{sh}) * V_C * \left[\frac{3j_1(x_C)}{x_C}\right] + (\eta_{sh} - \eta_{sol}) * V_t * \left[\frac{3j_1(x_t)}{x_t}\right] \quad (25)$$

$$j_1(x) = \frac{\sin(x) - x\cos(x)}{x^2} \quad (26)$$

$$x_C = Q\sqrt{a^2\mu^2 + b^2(1-\mu^2)} \quad (27)$$

$$x_t = Q\sqrt{(a+t)^2\mu^2 + (b+t)^2(1-\mu^2)} \quad (28)$$

$$V_C = \frac{4}{3}\pi ab^2 \quad (29)$$

$$V_t = \frac{4}{3}\pi(a+t)(b+t)^2 \quad (30)$$

$$\eta_C = \frac{\varphi_{Lpol}\eta_{Lpol} + \varphi_{H2O}\eta_{H2O} + \varphi_{HNO3}\eta_{HNO3} + \varphi_{UO2}\eta_{UO2}}{\varphi_{Lpol} + \varphi_{H2O} + \varphi_{HNO3} + \varphi_{UO2}} \quad (31)$$

$$\eta_{sh} = \eta_{Lapol} \quad (32)$$

η_C : densité de longueur de diffusion du cœur

η_{sh} : densité de longueur de diffusion de la couronne

η_{sol} : densité de longueur de diffusion du diluant

a : demi-axe principal du cœur ellipsoïdal

b : demi-axe équatorial du cœur ellipsoïdal

t : épaisseur de la couronne

V_C : volume du cœur

V_t : volume total de l'agrégat

φ_{Lpol} : fraction volumique de partie polaire de l'extractant dans l'échantillon

φ_{H2O} , φ_{HNO3}, φ_{UO2} : fractions volumiques d'eau, d'acide nitrique et d'uranyle dans l'échantillon.

Le modèle de sphère dure de Baxter a été utilisé pour le facteur de structure.

$$S(Q) = \left[1 + 24 f_p \frac{G(f_p, R_{HS}Q)}{R_{HS}Q}\right]^{-1} \quad (33)$$

$$G(Q) = \alpha \frac{(sinA - AcosA)}{A^2} + \beta \frac{(2AsinA - (2 - A^2)cosA - 2)}{A^3} + \gamma \frac{(-A^4 cosA + 4[(3A^2 - 6)cosA + (A^3 - 6A)sinA + 6]}{A^5} \quad (34)$$

$$\alpha = \frac{(1+2f_p)^2}{(1-f_p)^4} \quad (35)$$

$$\beta = -6 f_p \frac{(1+\frac{f_p}{2})^2}{(1-f_p)^4} \quad (36)$$

$$\gamma = \frac{f_p \alpha}{2} \quad (37)$$

$$A = 2QR_{HS} \quad (38)$$

fp : fraction volumique des agrégats. R_{HS} : Rayon de sphère dure

Les particules dispersées étant des agrégats, n_p peut être exprimé comme suit :

$$n_p = \frac{N_A(C - CAC)}{N_{ag}} \quad (8)$$

N_A : nombre d'Avogadro

C : concentration en molécules extractantes

CAC : concentration d'agrégation critique

N_{ag} : Nombre d'agrégation

Les ajustements sont réalisés à l'aide d'une routine Matlab mise en place dans le cadre la thèse de J. Rey.[87] Les paramètres suivants ont été ajustés et déduits :

- $N_{ag,moy}$: nombre d'agrégation moyen
- R_{core} : rayon moyen du cœur des agrégats
- R_{ag} : rayon moyen des agrégats
- Le paramètre ellipsoïdal a/b reliant les rayons a et b

Un des paramètres important à ajuster dans cette étude a été la définition du volume polaire des molécules extractantes et donc des atomes présents dans le cœur polaire des agrégats. La définition des parties polaires et apolaires de ces molécules représente en effet une étape importante de cette approche. Selon leur géométrie et leur flexibilité, ces molécules bifonctionnelles peuvent ou non engager certaines de leurs fonctions et chaines alkyles dans la partie polaire des agrégats supramoléculaires formés. La détermination de ces volumes va donc fortement impacter la géométrie et la taille des agrégats formés et donc le résultat des courbes SAXS et SANS calculées. Une comparaison systématique des données expérimentales et ajustées a donc été mise en œuvre afin de déterminer comment les molécules s'orientent et s'engagent dans les agrégats.

Dans un premier temps, l'ajustement des données SAXS et SANS de l'échantillon Alk 0,3 M U 2,75 mM a été réalisé. Le Tableau 12 présente les paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon Alk 0,3 M U 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule.

Comme résumé dans la Figure 49, différentes définitions de parties polaires ont été utilisées pour l'ajustement des données :

- fonction P=O seule (A),
- fonctions P=O et amide (B),
- fonctions P=O, amide et une chaine butyle (C).

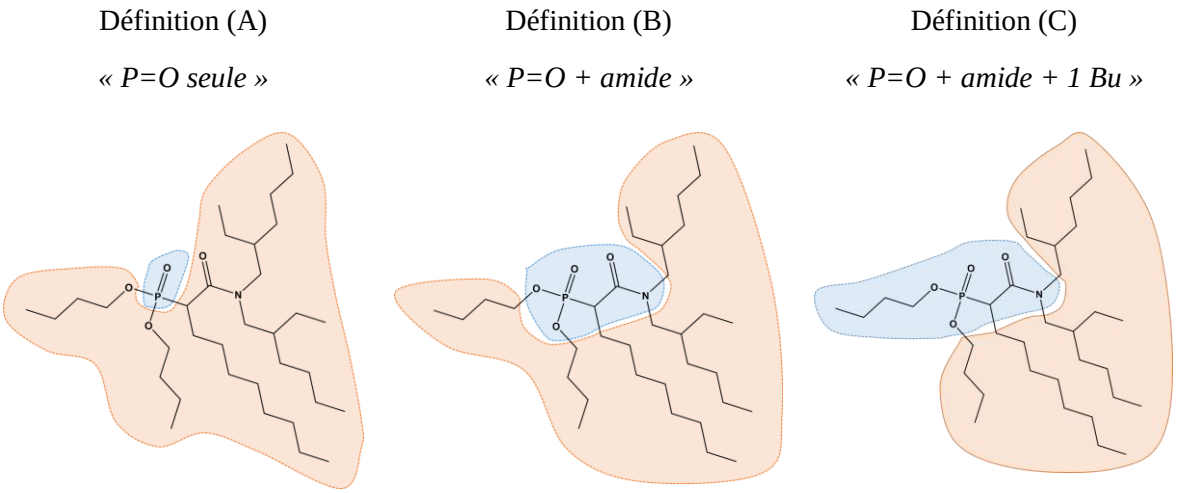


Figure 49 Définitions des cœurs polaires pour la molécule Alk - La partie apolaire de la molécule est représentée en orange, la partie polaire en bleu

Tableau 12 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon Alk 0,3 M U 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule

				Résultats			Moindres carrés	
Alk 0,3 M U 2,75 mM		**$Vm_{polaire}$ (Å)**	**$Vm_{apolaire}$ (Å)**	**Nag**	**R_{coeur} (Å)**	**$R_{agrégat}$ (Å)**	**SANS**	**SAXS**
A	*« P=O seule »*	76	997	1,98	4,4	9,2	0,086	0,0004
B	*« P=O + amide »*	102	970	2,01	4,7	9,3	0,417	0,139
C	*« P=O + amide + 1 Bu »*	164	908	2,07	4,9	9,3	0,375	0,145

Pour réaliser les ajustements, les volumes molaires des différentes parties ont été calculés comme suit :

$$Vm = \frac{M}{N_A * d} \quad (39)$$

Vm : volume molaire d'une molécule

M : masse molaire

N_A: nombre d'avogadro

d : masse volumique

La formule de Tanford[88] permet d'estimer le volume de la partie apolaire d'une molécule à partir du nombre de carbones présents au sein de la partie hydrophobe.

$$Vm_{apolaire}(cm^3) = (3 * \ 27{,}4 + 26{,}9 * nb\ C) * 10^{-24} \quad (40)$$

Ainsi, le volume molaire de la partie polaire peut être déduit du volume molaire total et du volume molaire de la partie apolaire.

$$Vm_{polaire} = Vm - Vm_{apolaire} \quad (41)$$

Les courbes calculées à partir des paramètres du Tableau 12 sont comparées avec les données expérimentales sur la Figure 50.

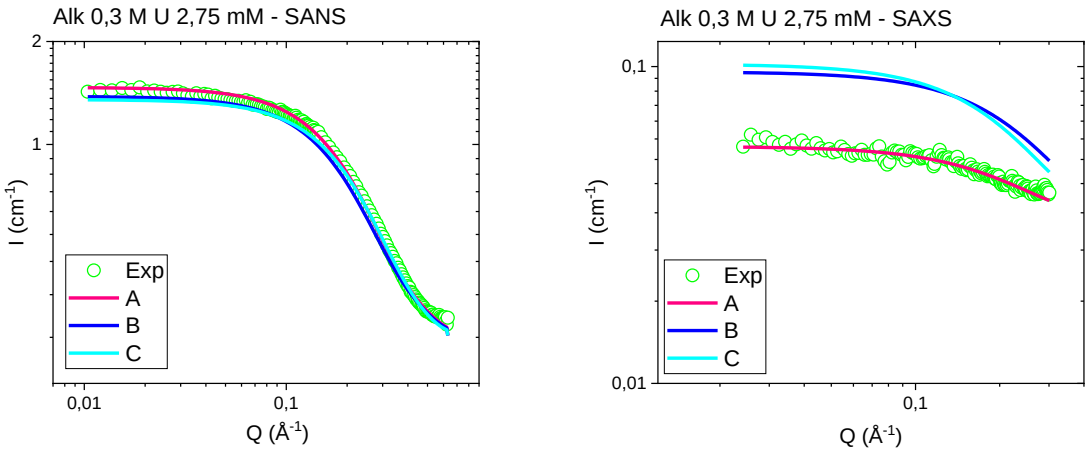


Figure 50 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant Alk en présence d'uranium

Une méthode des moindres carrés a été utilisée afin d'identifier les modèles permettant d'obtenir un écart minimal entre les courbes calculées et les spectres expérimentaux. Cette donnée a été utilisée comme critère de choix pour la définition des parties polaire et apolaire des molécules extractantes. L'écart S entre un ajustement et le spectre expérimental est déterminée par la formule suivante :

$$S = \sum_i^N (y_i - f(x_i))^2 \quad (42)$$

Si les 3 définitions permettent de simuler correctement le spectre SANS, la définition « P=O seul » est la seule qui permet de simuler le spectre SAXS correctement, et avec un faible écart entre données expérimentales et ajustement. Cette définition de volume polaire a donc été choisie pour ce système.

De la même manière, l'ajustement des données SAXS/SANS de l'échantillon NA 0,3 M U 2,75 mM a été réalisé.

Comme pour l'extractant Alk, différentes définitions de parties polaires de la molécule ont été testées (Figure 51) :

- fonction phosphonate seule (A),
- fonction phosphonate avec l'amide (B),
- fonction phosphonate avec l'amide et une chaine butyle (C),
- fonction phosphonate avec l'amide et deux chaines butyles (D),
- fonction phosphonate avec l'amide et deux chaines butyles et en prenant 1 carbone par ethyl-hexyl (E).

Les résultats des ajustements selon les différentes configurations sont présentés dans le Tableau 13.

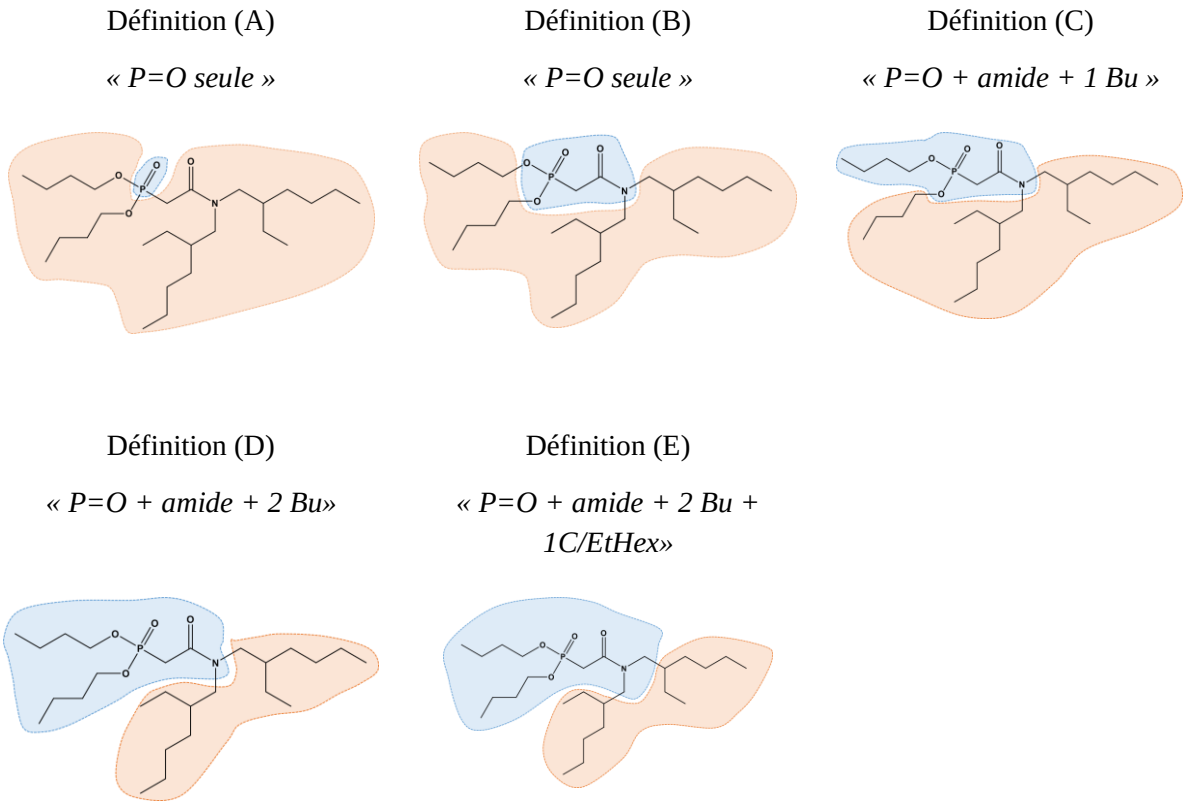


Figure 51 Définitions des cœurs polaires pour la molécule NA - La partie apolaire de la molécule est représentée en orange, la partie polaire en bleu

Tableau 13 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon NA 0,3 M U 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule

				Résultats			Moindres carrés	
	NA 0,3 M U 2,75 mM	**$Vm_{polaire}$ (Å)**	**$Vm_{apolaire}$ (Å)**	**Nag**	**R_{coeur} (Å)**	**$R_{agrégat}$ (Å)**	**SANS**	**SAXS**
A	*« P=O seule »*	87	782	3,73	5,67	11,49	0,638	0,247
B	*« P=O + amide »*	114	755	4,12	6,1	11,87	0,209	0,027
C	*« P=O + amide + 1 Bu »*	248	620	4,58	7,37	11,63	0,203	0,024
D	*« P=O amide + 2 Bu »*	356	513	5,74	8,65	12,54	0,136	0,011
E	*« P=O + amide + 2 Bu + 1C/EtHex »*	410	459	6,33	9,27	12,95	0,342	0,058

Les courbes calculées à partir des paramètres du Tableau 13 sont comparées avec les données expérimentales sur la Figure 52.

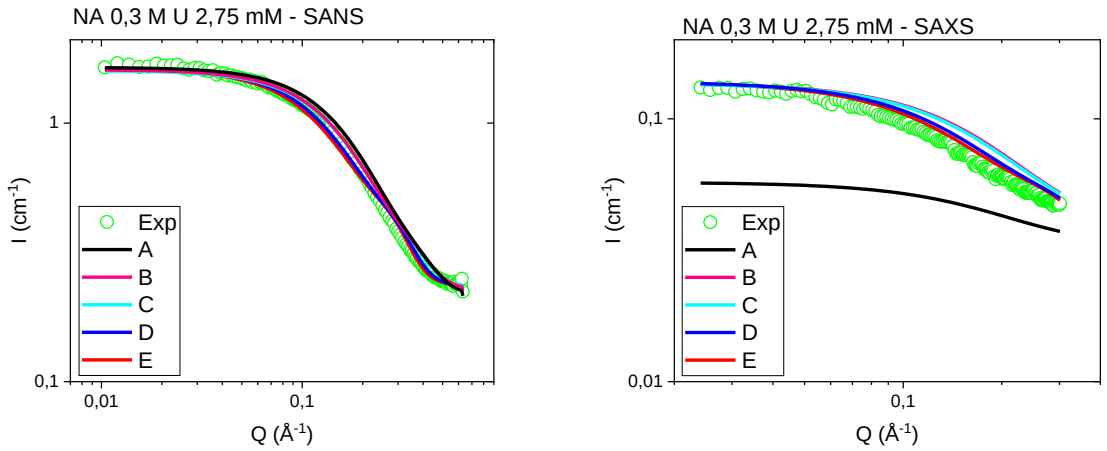
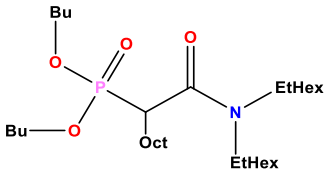
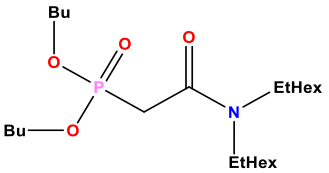


Figure 52 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant NA en présence d'uranium

Les différents ajustements sont représentés en traits pleins sur les graphes de la Figure 52. L'ajustement obtenu avec la définition D permet de s'approcher au mieux du spectre SAXS expérimental, et de minimiser les écarts trouvés par les moindres carrés. Les résultats trouvés avec les définitions B et C semblent également être corrects.

Le Tableau 14 résume les paramètres obtenus par l'ajustement des données SAXS/SANS après extraction d'uranium avec les extractants Alk et NA.

Tableau 14 Résultats des ajustements des données SANS/SAXS

	Alk	**NA**
		
N_{ag}	1,9	4 à 6
R_{coeur} (Å)	4,4	6,1 à 8,7
$R_{courrone}$ (Å)	8,2	11,8 à 12,6
a/b	6	5

Pour la molécule Alk, le meilleur ajustement a été trouvé en mettant uniquement la fonction P=O dans le cœur polaire de l'agrégat. L'ajustement montre que la molécule s'organise sous forme de dimère (N_{ag} = 1,9), ce résultat est en accord avec la stœchiométrie du complexe formé avec l'uranium(VI). Le rayon du cœur est de 4,4 Å. Le rayon de l'agrégat est quant à lui de l'ordre de 8 Å.

L'ajustement des données SAXS/SANS pour la molécule NA a été possible en considérant au moins les deux fonctions amides et phosphonates dans le cœur polaire. Les écarts avec les données expérimentales sont minimisés en ajoutant 1 à 2 chaines butyles dans la partie polaire. Les différents ajustements montrent que la molécule s'organise sous forme d'agrégat de 4 à 6 molécules extractantes. Le rayon moyen des agrégats formés va de 11,8 à 12,6 Å selon la définition du cœur polaire choisie, ce qui est plus élevé que celle obtenue avec la molécule Alk. La taille du cœur polaire est également plus élevée que celle trouvée avec la molécule NA (6,1 à 8,7 Å pour la NA contre 4,38 Å pour la Alk). Cela s'explique non seulement par la présence de la fonction carbonyle et éventuellement des deux chaines butyles aux seins du cœur polaire, mais aussi par le fait que la molécule non alkylée peut extraire plus d'eau et d'acide que la molécule Alk (Tableau 15).

Tableau 15 Composition des échantillons mesurés en diffusion aux petits angles, déterminée par ICP-AES, dosage Karl Fischer et titration d'acide nitrique

	Alk 0,3 M **U 2,75 mM**	**NA 0,3 M** **U 2,75 mM**
$[U]_{orga}$ (mM)	2,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1
$[H_2O/D_20]$ (mM)	37± 1	93 ± 2
$[HNO_3/DNO_3]$ (mM)	440 ± 40	460 ± 40

Ces résultats montrent que l'alkylation a une très forte influence sur l'organisation supramoléculaire des molécules.

Cette différence en terme d'organisation supramoléculaire ne semble cependant pas impacter les performances d'extractions de l'uranium(VI) car les coefficients de distribution du métal sont équivalents entre les deux extractants.

Les mécanismes d'extractions du zirconium(IV) par les amidophosphonates NA et Alk sont étudiés dans la partie suivante.

III. Mécanismes d'extraction du zirconium(IV)

Pour rappel, l'alkylation modifie fortement les performances d'extraction du zirconium. En effet, la molécule non alkylée NA extrait beaucoup plus de zirconium que la molécule Alkylée Alk (D_{Zr} = 4,0 vs D_{Zr} = 0,38 avec $[HNO_3]_{Aq,init}$ = 4 M et [L] = 0,5 M). Les D_U étant du même ordre de grandeur avec les extracants NA et Alk (84 et 87,3 respectivement), le facteur de séparation U/Zr est par conséquent fortement impacté par cette différence de coefficient de distribution du zirconium. L'étude se concentre à présent à la spéciation multi-échelle de l'extraction du zirconium par les amidophosphonates Alk et NA.

1. Etude de l'extraction du zirconium à l'échelle moléculaire par les amidophosphonates

a. Détermination de stœchiométrie d'extraction par la méthode des pentes

La détermination des stœchiométries des complexes formés par les amidophosphonates et le zirconium a été tentée à l'aide de la méthode des pentes, de façon similaire à ce qui a été fait pour l'extraction de nitrate d'uranyle.

L'hypothèse prise ici est celle d'une extraction mononucléaire du zirconium par un mécanisme de solvatation. Soit une équation d'extraction telle que :

$$[Zr^{4+}]_{aq} + 4\,[NO_3^-]_{aq} + 2\,[TBP]_{org} \leftrightarrow [Zr(NO_3)_4(TBP)_2]_{org}$$

Des phases organiques contenant les extractants Alk ou NA à une concentration allant de 0,025 M à 0,2 M ont été contactées à une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM de Zr.

Le logarithme du coefficient de distribution du zirconium en fonction du logarithme de la concentration en extractant libre se trouve en Figure 53.

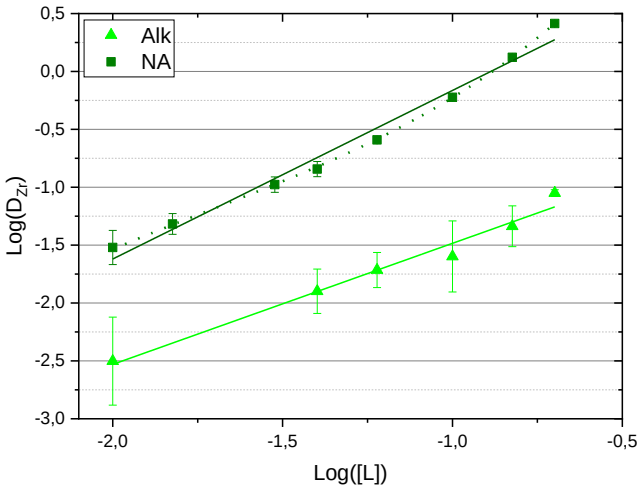


Figure 53 méthode des pentes – phase aqueuse: [Zr] = 1 mM, [HNO₃] = 4 M ; phase organique : extractant à differentes concentrations dans le dodécane

Tableau 16 Résultats méthode des pentes – phase aqueuse: [Zr] = 1 mM, [HNO₃] = 4 M ; phase organique : extractant à differentes concentrations dans le dodécane

Extractant	Pentes	Ordonnée	R^2
Alk	1,04 ± 0,08	-0,4 ± 0,1	0,970
NA	1,46 ± 0,08	1,3 ± 0,1	0,979

Les résultats de la méthode des pentes (affichés dans le Tableau 16) suggèrent que l'extraction du zirconium(IV) se ferait à l'aide d'un seul extractant dans le cas de la molécule Alk.

Dans le cas de la molécule NA, le coefficient directeur de la droite de régression linéaire suggère un mélange de complexes 1:1 et 1:2. Une autre tendance non linéaire semble cependant apparaitre (trait en

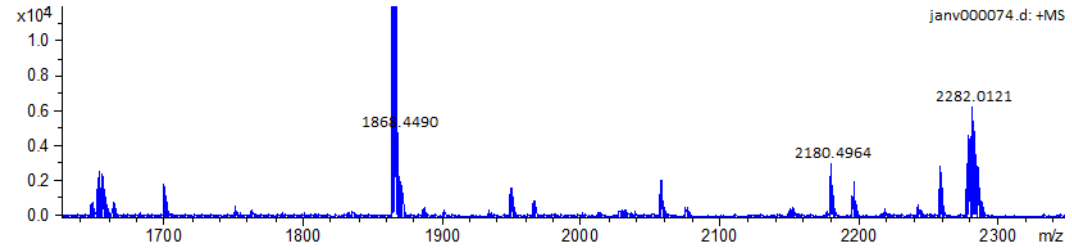
pointillé). Cela peut suggérer que l'hypothèse d'une extraction mononucléaire de zirconium serait fausse. Une autre interprétation peut être emise : deux pentes différentes peuvent être tracés. Ce qui signifie qu'une espèce 1 :1 est formée à faible concentration en extractant, et une espèce 1 :2 à des concentrations plus importantes.

Il faut noter de fortes incertitudes sur les résultats dues aux faibles coefficients de distribution du zirconium, en particulier dans le cas de l'extractant Alk.

b. Identification des espèces présentes en phase organiques par ESI-MS

Afin d'identifier les espèces présentes en phases organiques, des mesures ESI-MS ont été réalisées sur des phases organiques contenant 0,2 M d'extractant Alk ou NA dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de zirconium(IV). Les échantillons ont été dilués 1000 fois dans de l'acétonitrile avant la mesure.

a)



b)

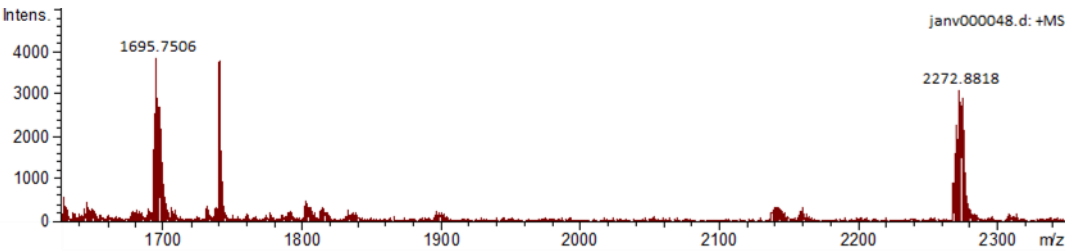


Figure 54 Spectres obtenus par ESI-MS a) Alk et b) NA ; extractant à 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de nitrate de Zr(IV)

Tableau 17 Identification des espèces présentes en phase organique par ESI-MS a) Alk et b) NA ; extractant à 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de nitrate de Zr(IV)

a) Alk		**b) NA**	
m/z	Formule chimique	m/z	Formule chimique
588,51	$[LH]^+$	476,38	$[LH]^+$
610,49	$[LNa]^+$	498,39	$[LNa]^+$
626,46	$[LK]^+$	514,34	$[LK]^+$
1176,01	$[L_2H]^+$	951,76	$[L_2H]^+$
1197,99	$[L_2Na]^+$	973,75	$[L_2Na]^+$
1213,97	$[L_2K]^+$	989,72	$[L_2K]^+$
1653,75	**Espèces avec 2 Zr**	1695,75	**Espèces avec 2 Zr**
2282,01	**Espèces avec 3 Zr**	2272,88	**Espèces avec 3 Zr**

Les mesures ESI-MS (spectres en Figure 54) ont montré l'absence d'ion contenant un seul atome de zirconium. De plus, des massifs isotopiques correspondant à des ions contenant 2 à 3 atomes de zirconium ont été identifiés (m/Z = 1653,86 et 2282,01 pour la molécule NA ; m/Z = 1695,75 et 2272,88 pour la molécule Alk).

Ce qui va dans le sens d'une extraction polynucléaire du zirconium dans la phase organique. A noter, Il se peut que ces espèces aient été formé lors de l'analyse par ESI-MS.

Malheureusement, aucune structure n'a pu être déterminée à partir de ces rapports m/Z.

c. *Spéciation du zirconium en phase organique par IR-TF*

Les spectres IR-TF des échantillons de phases organiques contenant l'extractant NA ou Alk dilué à 0,2 M dans du dodécane et contactées à une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de zirconium(IV) ont été mesurés.

La Figure 55 présente les spectres des phases organiques pré-équilibrées à l'acide nitrique et les spectres des phases organiques contactées à la solution contenant le zirconium.

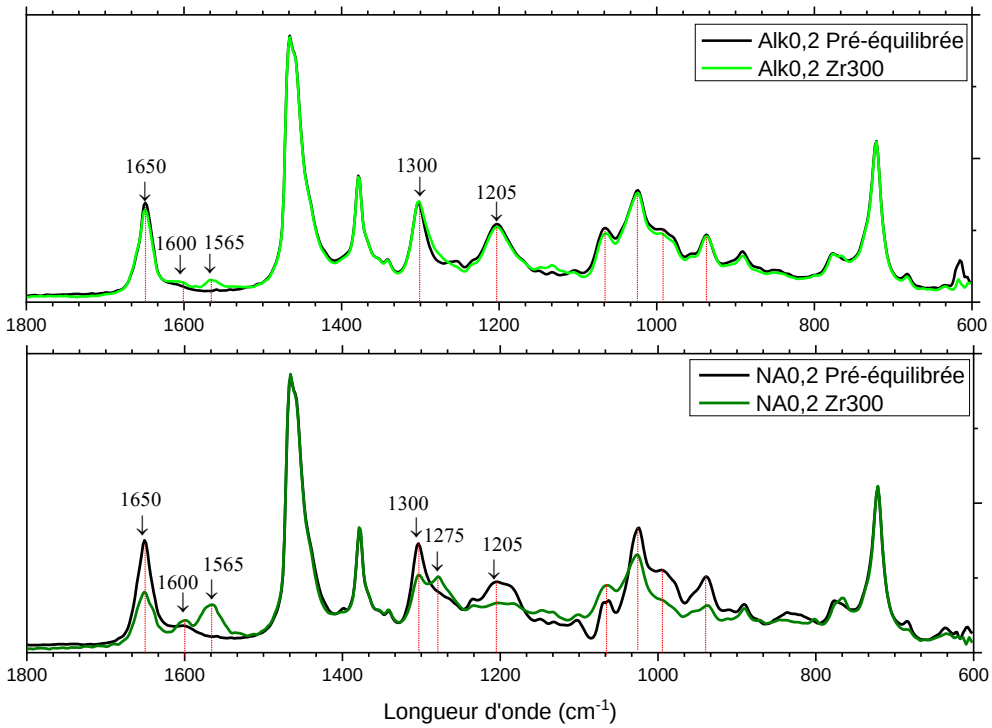


Figure 55 Spectres IR-TF : Extractant Alk et NA dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de zirconium(IV) - spectre de 600 à 1800 cm^{-1}

Pour le spectre obtenu avec l'extractant Alk, la faible extraction du Zr (D_{Zr} = 0,16 à 0,2 M en extractant) induit un faible impact sur la mesure IR. On observe tout de même l'apparition d'une bande à 1565 cm^{-1} caractéristique d'apparition de nitrates liés au zirconium. De plus, la bande à 1600 cm^{-1} de la fonction C=O liée par liaison hydrogène apparait. A cause de la faible extraction du zirconium par l'extractant Alk, il est difficile d'apporter des conclusions sur l'apport de la fonction phosphonate sur la complexation du zirconium.

Dans le cas de l'extractant NA, l'impact de l'extraction du zirconium sur le spectre IR est plus important. Pour la fonction carbonyle, l'intensité de la bande d'élongation C=O libre diminue d'un facteur deux. Une bande à 1600 cm^{-1} apparait après extraction du métal, signe de la formation de liaisons hydrogènes avec de l'eau ou de l'acide. Les bandes des nitrates apparaissent à 1565 cm^{-1} et à 1275 cm^{-1}.

La bande à 1300 cm^{-1} caractéristique de l'acide nitrique diminue, cela est due à un relargage d'acide nitrique après extraction du zirconium (compétition entre l'extraction d'acide et de zirconium). En ce qui concerne la fonction phosphonate, l'extraction du zirconium induit une baisse de l'intensité de la bande P=O située à 1205 cm^{-1}.

L'étude infrarouge de l'extraction du zirconium ne permet pas de conclure sur la contribution des fonctions carbonyle et phosphonate sur l'extraction du zirconium. Dans le cas de l'extractant Alk, la faible extraction du zirconium induit un ratio $[Zr]_{organique}/[L]$ trop faible pour pouvoir voir un impact sur le spectre infrarouge. Pour la molécule NA, malgré une forte extraction du zirconium, aucune bande caractéristique de liaison entre les fonctions de l'extractant et le zirconium n'apparait. Le spectre IR

permet tout de même de voir l'apparition de liaisons hydrogènes avec la fonction carbonyle et de nitrates bidentés au sein des complexes de zirconium.

d. Etude de l'extraction du zirconium par RMN ^{31}P

Afin d'avoir des informations supplémentaires sur la participation de la fonction phosphonate sur l'extraction du zirconium, des mesures RMN ^{31}P ont été réalisées sur des phases organiques contenant les extractants Alk ou NA dilués à 0,2 M dans du dodécane. Les spectres RMN ont été enregistrés à différentes étapes : phases organiques non contactées, après pré-équilibrage à l'acide nitrique et contactées à une solution d'acide nitrique contenant 300 mM de zirconium(IV). Le lock a été fait grâce à de l'acétone deutéré en solvant externe.

Les spectres sont représentés en Figure 56.

a) Alk b) NA

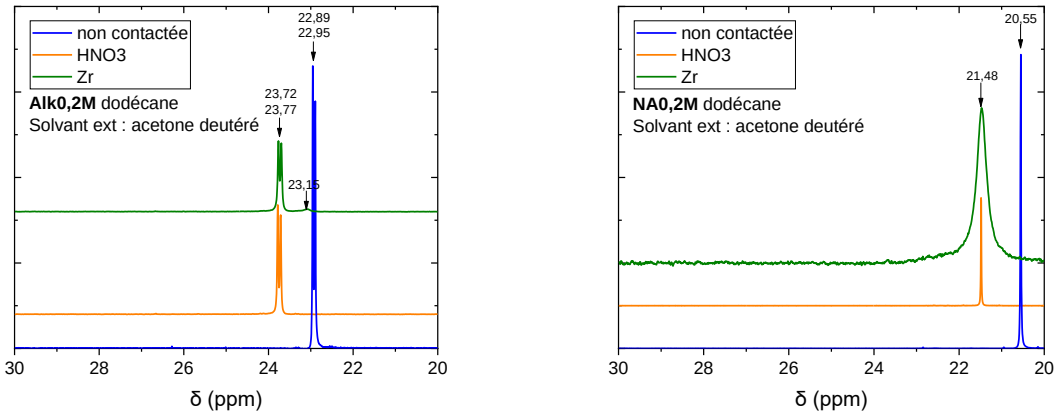


Figure 56 RMN ^{31}P – déplacement chimique, les phases organiques non contactées sont représentées en bleu, les phases pré-équilibrées à l'acide nitrique en orange et les phases contactées à une solution d'acide nitrique contenant 300 mM de zirconium(IV) en vert. a) molécule Alk b) molécule NA

Aucun déplacement du signal du phosphore n'est observé après extraction du zirconium. En revanche, un élargissement du pic pour l'extractant NA est observé. Il y aurait donc plus d'échanges intermoléculaires en présence de zirconium. L'étude par RMN ^{31}P ne permet pas de conclure définitivement concernant la complexation du zirconium par la fonction phosphonate. Il semble néanmoins probable que quelle que soit la stœchiométrie des complexes extraits, le zirconium soit chelaté par des nitrates avec l'extractant en 2ème sphère de coordination.

e. Spéciation du zirconium en phase organique par spectroscopie d'absorption X

Des échantillons contenant les extractants Alk et NA dilués à 0,2 M et contactés à une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de zirconium(IV) ont été mesurés en EXAFS au seuil K du zirconium.

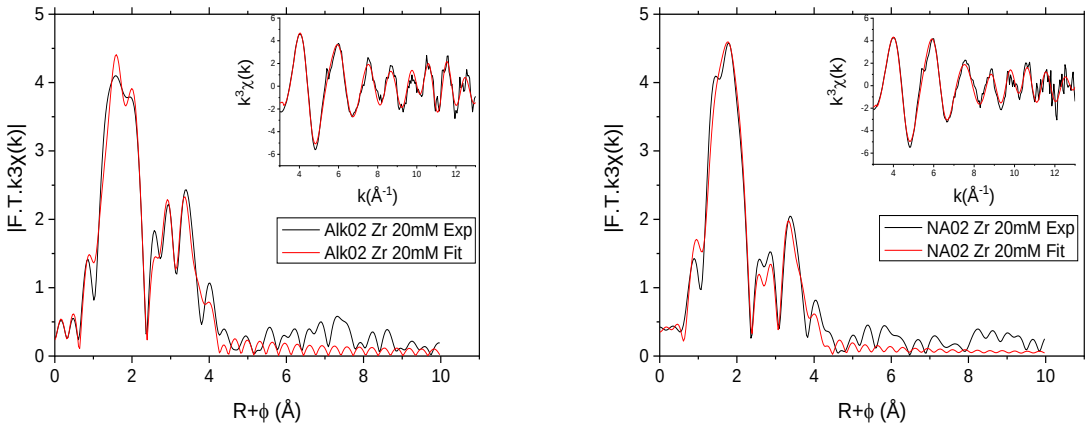


Figure 57 TF(dans le cadre principal) et Spectre EXAFS (dans le petit cadre) – Zr au seuil K - Alk ou NA dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de nitrate d'uranyle. Expérimental (en noir), ajustement (en rouge) R-factor (Alk) = 0,04688 ; R-factor (NA) = 0,02515

La première observation des spectres affichés en Figure 57 qui peut être faite est la duplication de la première sphère de coordination, indiquant ainsi une forme polynucléaire de zirconium.[89]

Les données ont ensuite été ajustées. Contrairement aux ajustements faits pour les espèces contenant de l'uranium, il est difficile ici de prendre une structure modèle (pas de structure DRX disponible et présence d'espèces polynucléaires). Les nombres de coordination ont donc été laissés libres durant les ajustements. Le nombre d'azote a été lié aux nombres d'oxygènes distaux, ce nombre correspond au nombre de nitrates bidentes. Des chemins de diffusion Zr-Zr ont été utilisés pour simuler les espèces polynucléaires.

*Tableau 18 EXAFS paramètres d'ajustement, NC : nombre de coordination, R : distance interatomique, sigma² : paramètre de désordre – pour Alk et NA dilué à 0,2M dans du dodécane et contactés avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4M contenant 20mM de zirconium(IV) - # paramètres liés *fixé pendant l'ajustement*

	Alk			**NA**		
	NC	Sigma²	R(Å)	NC	Sigma²	R(Å)
O_1	6 ± 1	0,0098 ± 0,004	2,15 ± 0,04	6,1 ± 1,5	0,0103 ± 0,004	2,19 ± 0,04
O_2	5,3 ± 1,5	0,0080 ± 0,004*	2,33 ± 0,05	4,5 ± 1,5	0,0080 ± 0,004*	2,34 ± 0,05
$N_{nitrate}$	7,0 ± 2,7 #	0,0102 ± 0,004	2,75 ± 0,02	5,5 ± 0,8#	0,0092 ± 0,004	2,75 ± 0,02
Zr_1	1,9 ± 0,9	0,0046 ± 0,003#	3,67 ± 0,01	1,5 ± 0,7	0,0084 ± 0,003#	3,69 ± 0,01
Zr_2	0,5 ± 0,5	0,0046 ± 0,003#	4,54 ± 0,06	0,5 ± 0,5	0,0084 ± 0,003#	4,49 ± 0,06
O_{distal}	7,0 ± 2,7 #	0,0140 ± 0,007	3,89 ± 0,02	5,5 ± 0,8#	0,0099 ± 0,004	3,94 ± 0,02

Les incertitudes trouvées lors de l'ajustement sur le nombre de coordination et sur les facteurs de Debye-Waller sont importants. Ces paramètres étant corrélés, il est difficile d'apporter des conclusions sur le nombre d'atomes voisins du zirconium. Les nombres de coordination paraissent en effet très élevés. La démarche qui aurait dû être mise en place aurait été de mesurer un composé connu de zirconium dans les mêmes conditions expérimentales. Certains paramètres auraient ainsi pu être fixés, diminuant les incertitudes.

En revanche, l'ajustement donne des incertitudes plus raisonnables sur les distances. Ces paramètres sont significatifs.

L'ajustement des données a donc permis d'apporter les informations suivantes :

L'environnement du zirconium en phase organique est constitué d'oxygènes à une distance de 2,2 Å et à une distance de 2,3 Å. Il est difficile de différentier ces oxygènes : ils peuvent venir de pont oxo ou hydroxo entre atomes de zirconium, de nitrates bidentates, ou bien des fonctions amides ou phosphonates des extractants. Des azotes sont à une distance de 2,7 Å du zirconium, montrant ainsi la présence de nitrate dans les complexes de zirconium. L'ajustement a mis en évidence une contribution d'atomes de zirconium à une distance de 3,7 Å, et une seconde à 4,5 Å.

Au vu des fortes incertitudes de l'ajustement, la seule conclusion possible est que le zirconium serait extrait sous différentes formes polynucléaires. Le signal EXAFS enregistré est une contribution d'espèces dimère ou trimère voir tétramère.

Des études précédentes ont d'ailleurs montré que l'existence d'espèces polynucléaires de zirconium est relativement courante.[90][91][92]

De la spéciation du zirconium en phase aqueuse (milieu chlorhydrique) par EXAFS a notamment été faite par Walther *et al.* [93]. Les ajustements ont montré une contribution d'oxygènes à 2,12 et 2,25 et une distance Zr-Zr à 3,65 Å. Ces valeurs sont proches de celles obtenues. Les nombres de coordination

(significatifs de cette étude) sont en accord avec une forme tétramère de zirconium. Les zirconiums seraient reliés à l'aide de pont hydroxo.

Miyake *et al*. [94] ont étudiés le zirconium(IV) en phase acide nitrique après dissolution de $ZrOCl_2$. Ce composé est proche de celui utilisé dans notre étude (préparation des solutions de zirconium à partir de $ZrO(NO_3)_2$). La présence du composé $Zr_4(OH)_6(H_20)_{16}$ a pu précédemment être mis en évidence par Mak[92] après une analyse tridimensionnelle de la structure de $ZrOCl_2$. Les distances suivantes (Tableau 19) ont pu être déterminées par EXAFS par les études de Miyake *et al.* [94]. Ces distances sont proches de celles trouvées après ajustement de nos données EXAFS.

Tableau 19 Distances entre les atomes de zirconium et les ponts hydroxo [94]

	R(Å)
Zr-OH pontant	2,14
Zr-OH_2 terminal	2,27
Zr-OH-Zr	3,56

Selon Miyake *et al.* [94], l'espèce ZrO^{2+} ne devrait plus exister en solution à une acidité de 4 M car le spectre EXAFS ne montre plus de pic à plus courte distance que les distances identifiées comme étant les distances des ponts hydroxo.

f. Conclusion sur l'étude de l'extraction du zirconium(IV) à l'échelle moléculaire

Toutes les techniques utilisées pour caractériser l'extraction du zirconium à l'échelle moléculaire ont permis de prouver que le zirconium(IV) s'extrait de manière polynucléaire. En revanche, aucune des techniques n'a permis d'identifier une complexation entre une fonction des extractants et le zirconium.

La question qui se pose maintenant concerne la spéciation du zirconium en phase aqueuse initiale. En effet, il est possible que les espèces polynucléaires de zirconium existent dans la phase aqueuse initiale (hydrolyse du zirconium). Existent-ils alors des espèces mononucléaires dans la phase initiale ? si oui, elles ne semblent pas extraites en phase organique (non détectée par ESI-MS).

Les performances d'extraction du zirconium(IV) décrites jusque-là pourraient être alors celles d'espèces hydrolysés de zirconium(IV) et non celles de zirconium sous la forme Zr^{4+}. Des expériences permettant d'évaluer la spéciation de la phase aqueuse initiale doivent être menées pour répondre à ces questions.

Quoi qu'il en soit, les résultats montrent que dans les conditions utilisées dans cette étude, l'approche moléculaire n'est pas suffisante pour expliquer la différence en terme de performances d'extraction du zirconium entre l'extractant Alk et NA.

L'étude va donc se poursuivre par la compréhension de l'extraction à une échelle supramoléculaire.

2. Organisation supramoléculaire des phases organiques en présence de zirconium

a. Organisation des molécules avec NA et Alk par SAXS

La diffusion des rayons X aux petits angles de phases organiques contenant l'extractant Alk ou NA dans du dodécane et contactées à une phase aqueuse d'acide nitrique contenant du zirconium(IV) à 2,75 mM, a été mesurée. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure 58.

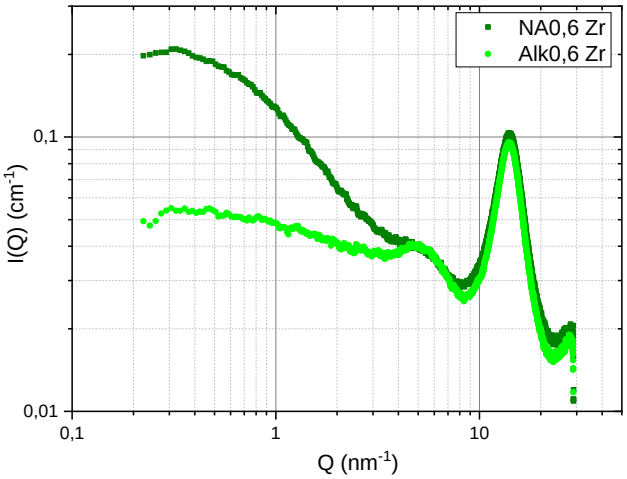


Figure 58 Comparaison des spectres SAXS entre la NA (en vert foncé) et la Alk (en vert clair) - phase organique contenant 0,6 M d'extractant dans le dodécane contactée avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de zirconium(IV)

Tout comme les spectres mesurés en présence d'uranium(VI), il est observé une plus forte remontée aux petits angles dans le cas de l'extractant NA. Il faut noter que la concentration en phase organique est différente entre les deux cas, en effet les coefficients de distribution du zirconium obtenu avec l'extractant Alk et NA sont différents. Si l'on compare les spectres en présence d'uranium ou de zirconium, on observe que l'agrégation est sensiblement la même en présence des deux cations métalliques. La forte augmentation d'intensité est donc liée à la formation de plus nombreux ou plus gros agrégats avec l'extractant NA.

b. Détermination des CAC par SAXS

Des mesures SAXS ont été réalisées pour déterminer les CAC des composés Alk et NA en présence de zirconium. Les échantillons mesurés sont des phases organiques contenant les extractants dilués de 0,01

à 0,6 M dans du dodécane et contactées à une phase aqueuse d'acide nitrique contenant 2,75 mM de zirconium(IV). La Figure 59 a) et b) représente les spectres SAXS et l'intensité aux petits angles en fonction de la concentration en extractant pour les deux molécules.

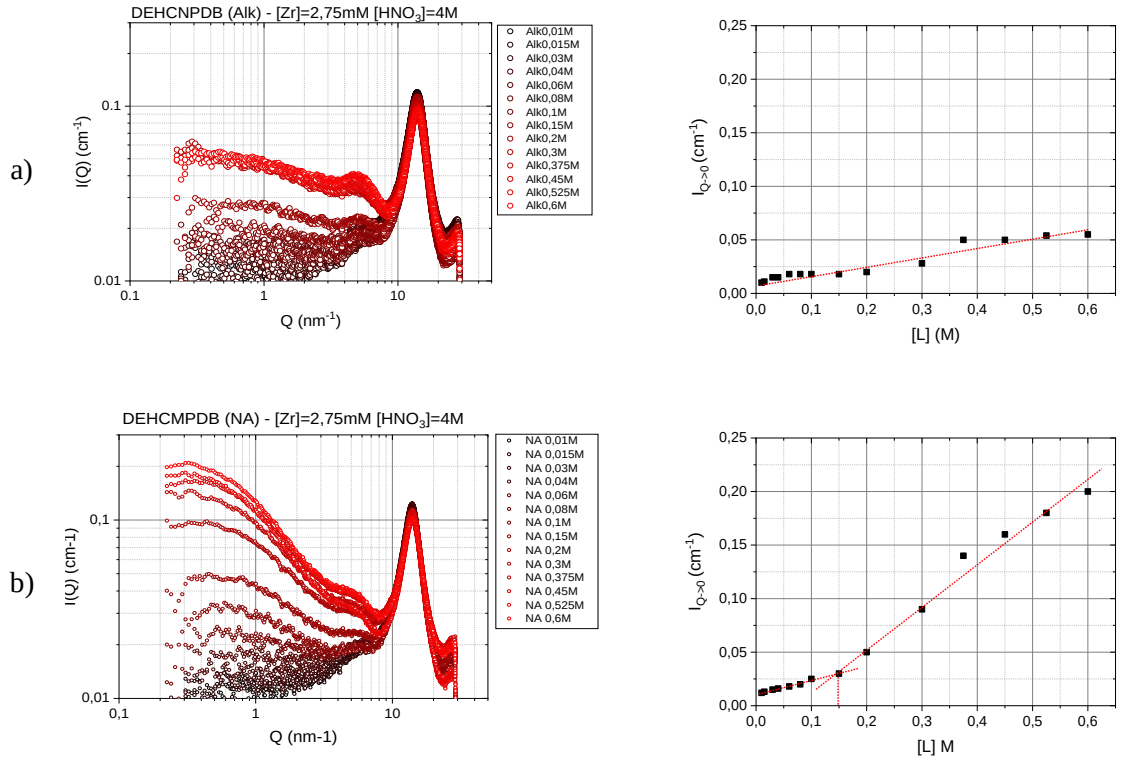


Figure 59 à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a) et Alk (b). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant– phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,6 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de zirconium(IV)

Comme en présence d'uranium, l'intensité diffusée pour le composé Alk augmente de manière linéaire avec la concentration en extractant. Aucune rupture de pente significative n'est observée, la CAC ne peut donc pas être déterminée.

En ce qui concerne le composé NA, une forte augmentation de l'intensité quand Q tend vers 0 est observée. Le tracé de l'intensité en fonction de la concentration en extractant montre une rupture de pente à 0,15 M. La CAC du composé est estimée à 0,15 M avec une incertitude d'environ 0,03 M. Cette valeur est similaire à la CAC trouvée en présence d'uranium(VI). Ce résultat a pu être conforté par SANS (Annexe IV page 117).

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'organisation supramoléculaire des phases organiques contenant le zirconium(IV), des mesures SANS ont été ajustées pour déterminer les tailles des agrégats.

c. Détermination des tailles des agrégats par SANS et SAXS

Des échantillons contenant les extractants Alk et NA contactés à une phase aqueuse d'acide nitrique contenant du zirconium ont été mesurés sur la ligne PAXY du LLB et sur le banc SAXS de l'ICSM. Les résultats sont présentés en Figure 60 a) et b).

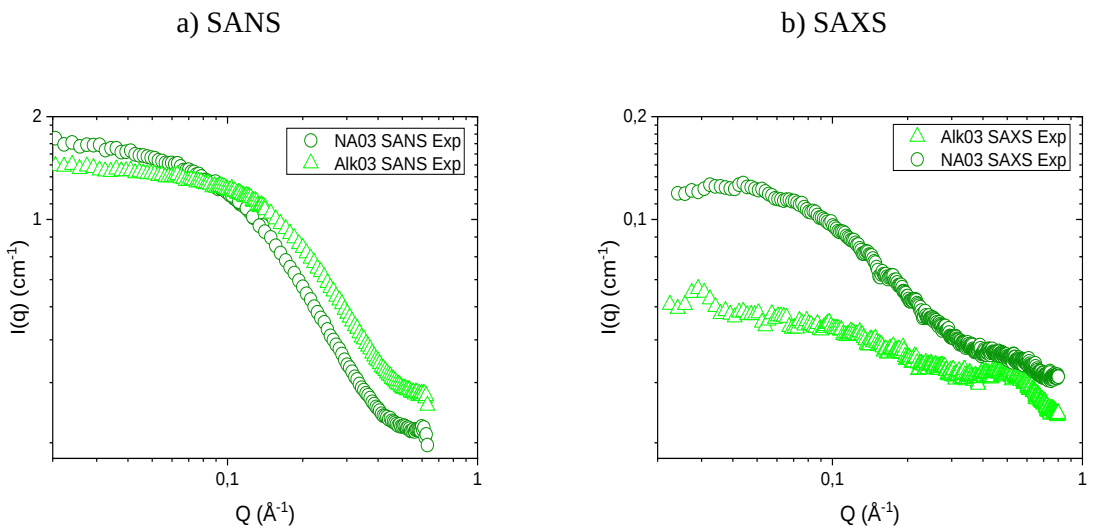


Figure 60 Spectres expérimentaux SANS (a) et SAXS (b) – phases organiques constituées de l'extractant Alk ou NA à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de zirconium(IV)

Les données SAXS/SANS de l'échantillon Alk 0,3 M Zr 2,75 mM ont tout d'abord été ajustées avec la même démarche et les mêmes définitions de parties polaire/apolaire qu'avec l'échantillon Alk en présence d'uranium (Figure 49). Les résultats des ajustements se trouvent en Tableau 20 et Figure 61.

Tableau 20 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon Alk 0,3 M Zr 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule

				Résultats			Moindres carrés	
Alk 0,3 M Zr 2,75 mM		**$Vm_{polaire}$ (Å)**	**$Vm_{apolaire}$ (Å)**	**Nag**	**R_{coeur} (Å)**	**$R_{agrégat}$ (Å)**	**SANS**	**SAXS**
A	*« P=O seule »*	76	997	1,98	4,4	9,2	0,104	0,001
B	*« P=O + amide »*	102	970	2,07	4,7	9,3	0,113	0,156
C	*« P=O + amide + 1 Bu »*	164	908	2,08	4,9	9,3	0,313	0,199

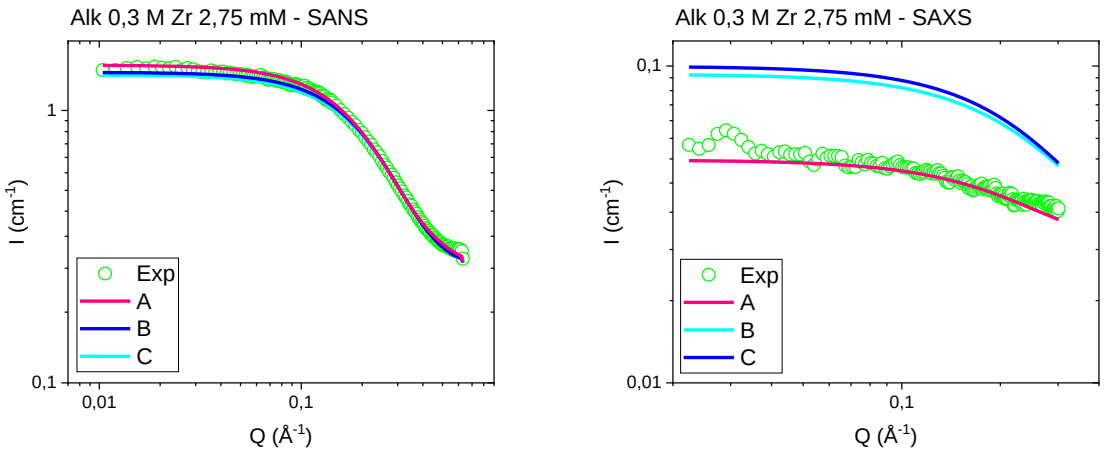


Figure 61 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant Alk en présence de zirconium

Tout comme en présence d'uranium, seul l'ajustement avec la fonction phosphonate seule en partie polaire permet de simuler les spectres SAXS et SANS.

Enfin, l'ajustement des données SAXS/SANS de l'échantillon NA 0,3 M Zr 2,75 mM a été réalisé. Les courbes expérimentales et calculées sont représentées dans la Figure 62.

Tableau 21 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon NA 0,3 M Zr 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule

				Résultats			Moindres carrés	
	NA 0,3 M Zr 2,75 mM	**$Vm_{polaire}$ (Å)**	**$Vm_{apolaire}$ (Å)**	**Nag**	**R_{coeur} (Å)**	**$R_{agrégat}$ (Å)**	**SANS**	**SAXS**
A	*« P=O seule »*	87	782	3,73	5,66	11,49	0,616	0,232
B	*« P=O + amide »*	114	755	4,12	6,1	11,87	0,264	0,030
C	*« P=O + amide + 1 Bu »*	248	620	4,77	7,47	12.47	0,150	0,029
D	*« P=O amide + 2 Bu »*	356	513	5,68	8,63	12,5	0,338	0,011
E	*« P=O + amide + 2 Bu + 1C/EtHex »*	410	459	6,1	9,14	12,78	1,04	0,005

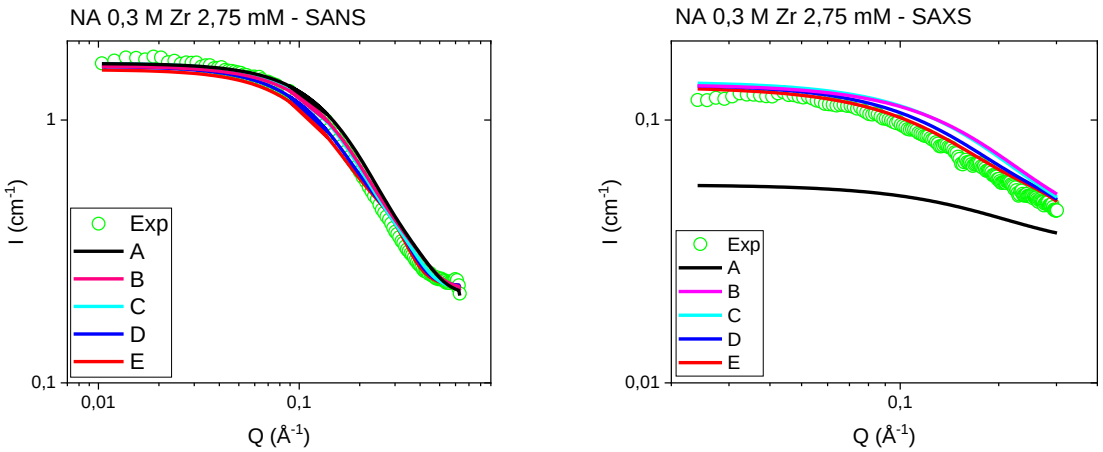


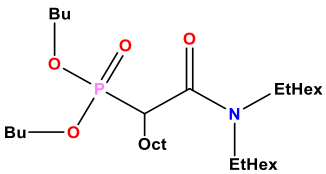
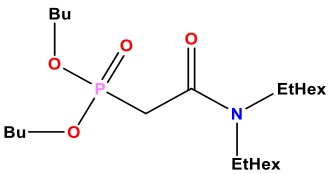
Figure 62 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant NA en présence de zirconium

Pour le SANS, les écarts les plus faibles ont été trouvés avec la définition C, les écarts avec les définitions B et C sont également faibles comparés aux écarts avec les définitions A et E.

Pour le SAXS, les écarts sont minimisés avec la définition E. Les écarts avec les définitions B, C et D sont aussi acceptables.

Il a donc été décidé de prendre en considération les résultats des ajustements réalisés avec les définitions B, C et D.

Tableau 22 Résultats des ajustements des données SANS/SAXS

	Alk	**NA**
		
N_{ag}	1,9	4 à 5,7
R_{coeur} (Å)	4,4	6,1 à 8,6
$R_{courrone}$ (Å)	8,9	11,8 à 12,5
a/b	5,9	4,9

Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec l'uranium(VI). La molécule NA permet la formation de petits agrégats allant de 4 à 6 molécules, pouvant enfermer à l'intérieur de son cœur polaire l'excès

d'espèces polaires telles que de l'eau, le zirconium et de l'acide. Les quantités extraites sont rappelées dans le Tableau 23.

Tableau 23 Composition des échantillons Zr mesurés en diffusion aux petits angles, déterminée par ICP-AES, dosage Karl Fischer et titration d'acide nitrique

	Alk 0,3 M Zr 2,75 mM	**NA 0,3 M Zr 2,75 mM**
$[Zr]_{orga}$ (mM)	0,35 ± 0,1	2,9 ± 0,1
$[H_2O/D_20]$ (mM)	37 ± 1	92 ± 2
$[HNO_3/DNO_3]$ (mM)	440 ± 40	470 ± 40

Les espèces polynucléaires de zirconium peuvent donc s'insérer au sein des cœurs polaires des agrégats formés par l'extractant NA où ils trouvent un environnement favorable. Ces résultats suggèrent de plus que l'extraction du zirconium peut se faire par solubilisation dans le cas de la molécule NA.

IV. Conclusion l'origine du facteur de séparation U/Zr entre les molécules alkylée et non alkylée

Dans ce chapitre, une approche expérimentale a été mise en œuvre afin d'expliquer l'origine de la différence de facteur de séparation entre deux molécules amidophosphonates qui diffèrent par la présence d'une chaine octyle sur le pont méthylène séparant leurs fonctions amide et phosphonate. Ces deux molécules dites alkylée (Alk) et non alkylée (NA), extraient l'uranium de manière similaire, tandis que le zirconium est beaucoup plus extrait par la molécule non alkylée.

Afin de comprendre l'impact de l'alkylation des amidophosphonates sur le facteur de séparation U/Zr, les mécanismes d'extraction de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) ont été étudiés aux échelles moléculaire et supramoléculaire.

Il a tout d'abord été démontré que l'alkylation n'a aucune influence sur les complexes moléculaires formés entre l'uranium(VI) et les amidophosphonates. La méthode des pentes, les résultats d'ESI-MS et d'EXAFS ont montré que l'uranium(VI) est extrait dans la phase organique sous la forme $UO_2(NO_3)_2L_2$. Les études infrarouge et RMN ^{31}P ont de plus montré que seule la fonction P=O se lie directement au métal. La fonction C=O forme des liaisons hydrogène avec l'eau et l'acide. La caractérisation supramoléculaire des phases organiques après extraction de nitrate d'uranyle montre que la molécule NA s'organise sous forme d'agrégat avec un N_{ag} allant de 4 à 6 alors que la molécule Alk s'organise sous forme de dimères. Cette différence d'organisation n'impacte cependant pas les performances d'extraction de l'uranium(VI).

La caractérisation de l'extraction du zirconium à l'échelle moléculaire montre que pour les deux ligands Alk et NA, le zirconium est extrait en phase organique sous forme d'espèces polynucléaires de zirconium. La spectrométrie IR-TF ne permet pas d'identifier la complexation du zirconium(IV) avec les fonctions carbonyle ou phosphonate des molécules extractantes, ce qui peut laisser supposer que le zirconium est solubilisé sous forme d'espèces polynucléaires sans être complexé directement par les extractants. Enfin, l'organisation supramoléculaire des phases organiques constitue la principale différence entre ces deux extractants. Comme en présence d'uranium(VI), la molécule sans chaîne alkyle NA forme en présence de zirconium des agrégats avec un N_{ag} de 4 à 6 alors que la molécule alkylée Alk est organisée en dimères dans la phase organique.

Ces différents résultats sont résumés sur la Figure 63.

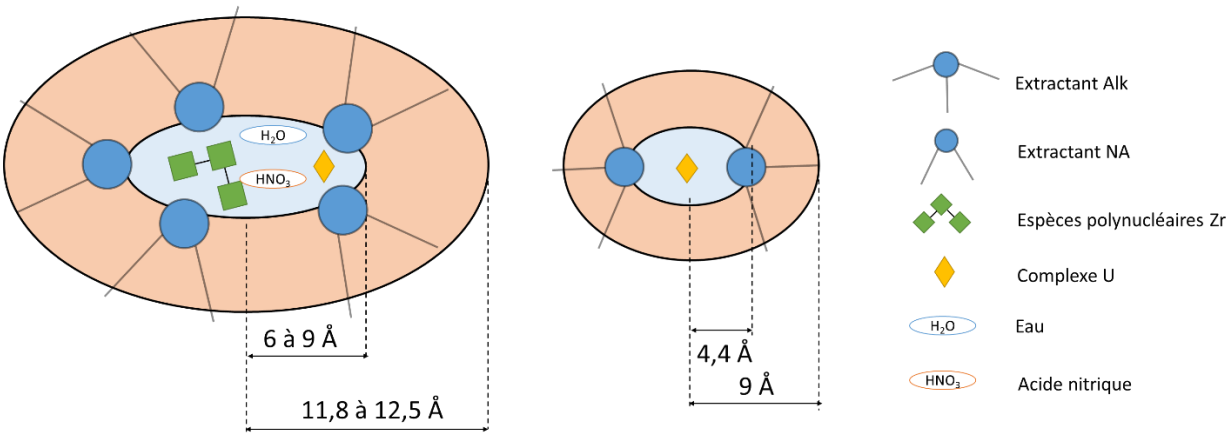


Figure 63 Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire des extractants Alk et NA

Une explication de la différence de facteur de séparation U/Zr entre les molécules alkylée et non alkylée peut donc être donnée en considérant l'organisation supramoléculaire différente de ces deux molécules.

Cela peut s'expliquer par un paramètre d'empilement ou **packing parameter** différent pour les molécules NA et Alk.

Le packing parameter N_S se définit pour une molécule amphiphile comme le rapport entre le volume de la molécule et le produit de la surface de la tête polaire et de la longueur de ses chaines hydrophobes.

$$N_S = \frac{V_c}{a_e * L_c} \tag{43}$$

avec V_c : volume de la molécule ; a_e : surface de la tête polaire ; L_c : longueur de partie apolaire de la molécule.

En considérant que la chaine octyle va être incluse dans le volume apolaire de la molécule, elle va augmenter le volume V_c, en impactant peu le rapport a_e*L_c. Comme illustré sur la Figure 64, la présence de la chaine octyle va donc fortement augmenter le packing parameter. Ceci est d'autant plus marqué si l'on considère les volumes polaires et apolaires définis dans ces travaux pour l'ajustement des données SAXS et SANS.

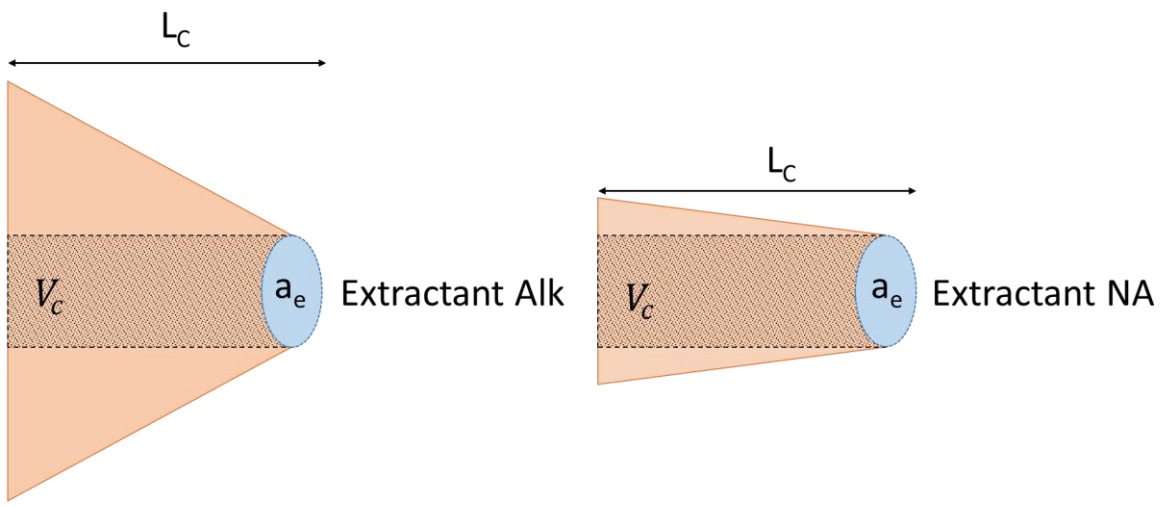


Figure 64 Illustration du calcul des paramètres d'empilement des extractants Alk et NA. La tête polaire figure en bleu, les parties hydrophobes en orange

Ces plus grands packing parameter indiquent que la molécule Alk tend plus favorablement à former des agrégats de plus petit rayon de courbure, qui sont donc de plus petite taille et moins enclins à solubiliser de grands volumes polaires.

A l'inverse, la molécule non alkylée NA qui présente un packing parameter plus proche de 1, peut former des agrégats de plus grand rayon de courbure, et donc solubiliser plus d'espèces polaires.

L'origine de la différence de facteur de séparation U/Zr entre les molécules alkylée Alk et non alkylée NA n'est donc pas liée à une différence d'affinité directe des extractants, mais à la géométrie des parties polaires et apolaires des molécules et donc à leur propriétés d'auto-association sous forme de micelles inverses.

Conclusion générale

Dans la recherche de nouveaux solvants pour le raffinage de l'uranium(VI), des extractants bifonctionnels de type aminophosphonate et amidophosphonate ont été testés.

Dans la première partie de ce manuscrit, les performances d'extraction de plusieurs aminophosphonates et amidophosphonates ont été comparées à celles de la molécule de référence TBP. L'aminophosphonate ayant une chaine triméthylpentyl (appelé **DtMP**) a permis d'obtenir de meilleures performances et donc été étudié plus en détail.

La famille des amidophosphonates étudiée en parallèle a aussi permis montrer une bonne affinité pour l'uranium lors de l'extraction. Il a en particulier été observé que la présence d'une chaine alkyle entre les fonctions amide et phosphonate permet d'augmenter les facteurs de séparation de l'uranium vis-à-vis des éléments compétiteurs et d'empêcher l'apparition de précipités lors de la charge en uranium.

Les extractants **Alk** et **DtMP** ont été jugés comme étant les **meilleurs candidats** en vue d'une utilisation dans les procédés de raffinage de l'uranium(VI). Des études complémentaires nécessitent cependant d'être réalisées pour envisager leur application, comme l'étude de leur dégradation par hydrolyse et radiolyse, l'étude de la viscosité des phases organiques, et l'étude des performances d'extraction à échelle pilote…

Un point notable de cette première partie, est la mise en évidence du fort impact de la présence de la chaine alkyle entre les groupements fonctionnels, sur les facteurs de séparation et notamment sur le facteur de séparation U/Zr. Afin de déterminer l'origine de ce phénomène potentiellement intéressant pour l'application, les mécanismes d'extraction de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) ont été étudiés dans la seconde partie, en s'intéressant à la fois aux échelles moléculaire et supramoléculaire.

Dans un premier temps, la complexation de l'uranium par les extractants amidosphophonates **Alk** et **NA** a été étudiée par différentes techniques et méthodes :

- La méthode des pentes a montré que l'uranium est extrait par deux extractants,
- La méthode van't Hoff a montré une stabilité équivalente entre les complexes formés avec les extractants NA et Alk,
- L'ESI-MS a permis d'identifier des espèces contenant un uranyle et deux extractants après ionisation,
- La spectroscopie IR-TF a montré une complexation par la fonction phosphonate des extractants,
- La RMN ^{31}P réalisée sur des phases saturées en uranium a montré que toutes les fonctions phophonates sont liées à l'uranium,
- Les ajustements EXAFS ont montré un environnement de l'uranium similaire avec les extractants Alk et NA.

Ces résultats permettent de conclure que la présence de la **chaine octyle n'influence pas sur les mécanismes d'extraction de l'uranium à l'échelle moléculaire**. L'uranium est extrait sous la forme d'un complexe $\mathbf{UO_2(NO_3)_2L_2}$.

L'étude de l'extraction de l'uranium a ensuite été réalisée à l'échelle supramoléculaire à l'aide des techniques de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles. Cette étude a permis de mettre en évidence une différence en terme d'organisation supramoléculaire entre les deux extractants. Les ajustements SANS/SAXS ont notamment montré que l'extractant **Alk** forme des **dimères**, alors que l'extractant **NA** est capable de s'auto-assembler en formant des agrégats de types **micelles inverses constituées de 4 à 6 extractants**. Ce type d'organisation en microémulsion inverse est connue pour les tensio-actifs, pour permettre la solubilisation d'espèces polaires au sein des parties polaires des

microémulsions. Ici, il apparait que le mécanisme de complexation est prépondérant pour l'uranium car son extraction est peu impactée par l'organisation supramoléculaire.

La même étude a été faite pour l'extraction de l'élément compétiteur zirconium :

- L'ESI-MS a permis d'identifier des espèces polynucléaires de zirconium après ionisation,
- La spectroscopie IR-TF a montré la présence de nitrates au sein des complexes de zirconium
- Les ajustements EXAFS ont confirmés que le **zirconium est extrait sous forme polynucléaire.**

Le SAXS et le SANS réalisés sur des échantillons de phases organiques après extraction du zirconium ont donné des résultats similaires à ceux obtenus en présence d'uranium : l'extractant Alk forme des dimères alors que la molécule NA forme des micelles avec 4 à 6 molécules extractantes. Ces micelles permettent donc une extraction d'eau dans leur cœur polaire. Ce surplus d'eau permet une **solubilisation des espèces polynucléaires de zirconium,** et explique les meilleurs coefficients de distribution obtenus avec le zirconium pour NA, et donc la **moins bonne sélectivité obtenue pour cette molécule**.

L'origine de la différence d'organisation supramoléculaire entre NA et Alk est liée à la géométrie des volumes polaires et apolaires des deux molécules. Du fait de son volume apolaire plus faible, la molécule non alkylée présente un paramètre d'empilement (packing parameter) plus proche de 1 que la molécule alkylée.

Cette caractéristique géométrique intrinsèque de ces deux molécules implique que la molécule NA peut former spontanément des agrégats de rayon de courbure plus grand que la molécule alkylée. Ces plus grands rayons de courbures permettent donc de solubiliser plus d'espèces polaires telles que de l'eau, de l'acide, mais aussi d'espèces métalliques volumineuses tels que les espèces polynucléaires de zirconium (à 2 ou 3 Zr). L'extraction de zirconium est donc favorisée par l'agrégation plus importante de la molécule NA : il est plus facile de solubiliser les espèces polynucléaires de zirconium au cœur d'agrégats de taille plus importante, alors que leur extraction ne peut se faire qu'en quantité limitée au cœur des complexes avec les molécules alkylées.

En résumé, la présence ou non de la chaine alkyleentre les fonctions amide et phosphonates influe essentiellement sur la capacité des extractants à s'auto-assembler.

Considérer les propriétés d'auto-assemblage des extractants NA et Alk permet donc effectivement d'expliquer leur différence de sélectivité vis-à-vis du zirconium.

Cette étude montre l'intérêt d'étudier les mécanismes d'extraction aux échelles moléculaire et supramoléculaire. En effet, l'étude de la complexation ne suffit pas dans ce cas à expliquer les différences en termes de performances d'extractions obtenus avec les extractants **Alk** et **NA**.

En vue de développer de futurs extractants encore plus sélectifs de l'uranium(VI) vis-à-vis du zirconium(IV), des structures défavorisant l'auto-assemblage sont à prioriser pour éviter la solubilisation d'espèces compétitives. Pour optimiser leur propriété de désextraction, il faudrait de plus diminuer les enthalpies de complexation afin de rendre les complexes d'uranium(VI) moins stables en phase organique.

On peut également s'interroger sur l'apport de la fonction amide des extractants. En effet, même s'ils sont « bifonctionnels », les extractants ne sont pas bidentes, seule la fonction phosphonate complexe l'uranium en première sphère. Une étude complémentaire serait à mener pour évaluer si la fonction amide permet de stabiliser le complexe.

ANNEXES

I. Méthodologie et instrumentation

1. Préparation des solutions et protocole d'extraction

a. Préparation des phases aqueuses

Les phases aqueuses utilisées pour cette étude ont été préparées par dissolution des composés suivants dans des solutions d'acide nitrique aux acidités désirées :

- Nitrate d'uranyle, $UO_2(NO_3)_26(H_2O)$ Prolabo M = 502 g/mol
- Nitrate de thorium hydraté, $Th(NO_3)_45(H_2O)$ Aldrich M = 570 g/mol
- Nitrate de zirconyl hydrate, $ZrO(NO_3)_28H_2O$ Acros Organics M = 375,2 g/mol
- Nitrate de fer III nonahydraté, $Fe(NO_3)_39H_2O$ Acros Organics M = 404 g/mol
- Oxyde de molybdène, MoO_3 Alfa Aesar M = 143,9 g/mol
- Vanadium, PlasmaCal (ICP Standard) 1000 ppm HNO_3 2 % volumique

Les différentes solutions d'acide nitrique ont été réalisées par dilution d'une solution mère d'acide nitrique 69,5 % (Carlo Erba reagents) avec de l'eau MilliQ.

La solution de désextraction au carbonate d'ammonium a été préparée par solubilisation du sel $(NH_4)_2CO_3$ (Aldrich) dans de l'eau MiliQ. La concentration en carbonate d'ammonium est de 0,5 M.

b. Préparation des phases organiques

Les extractants ont été synthétisés au LTSM (voir annexe protocole de synthèse). La molécule de référence TBP est quant à elle commerciale (normadose prolabo).

Les différentes solutions organiques utilisées pour les extractions ont été réalisés par pesées. Les extractants sont pesés et ensuite dilués dans du dodécane (Acros organics, 99 % pur) dans une fiole.

c. Protocole d'extraction et de désextraction

La première étape du protocole correspond au pré-équilibrage de la phase organique à l'acidité correspondant à l'extraction afin de la charger en eau et en acide. Cette étape consiste à mettre en contact un volume de phase organique avec trois volumes d'une phase aqueuse (O/A = 1/3) exempt de métal et à une acidité correspondante à celle de l'étape d'extraction. Ainsi, la phase organique est saturée en acide et en eau. Cette étape est réalisée à température ambiante.

La seconde étape est l'extraction des métaux. Les tests d'extraction sont réalisés en mettant en contact volume à volume, soit dans des tubes de 15 mL soit dans des tubes de 2 mL, une phase organique et une phase aqueuse. Les tubes sont placés dans une cellule thermostatée à 25 °C. Le temps d'agitation est de 30 minutes correspondant au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les phases aqueuses et organiques sont séparées ensuite les unes des autres après une étape de centrifugation durant entre 5 et 10 min.

Afin d'étudier la capacité des ligands à désextraire les métaux de la phase organique vers une phase aqueuse, une étape de désextraction est réalisée. La désextraction consiste à mettre en contact une phase organique chargée en métaux avec une phase aqueuse à faible acidité ou avec une phase aqueuse de carbonate d'ammonium 0,5 M. Pour favoriser la désextraction le rapport (O/A) volume organique/volume aqueux peut être diminué.

2. Caractérisation des performances d'extraction

a. Détermination des concentrations en cations par ICP-AES

L'ICP AES (ou OES) est une technique d'analyse quantitative élémentaire. L'appareil résulte d'un couplage entre un plasma d'argon et un spectromètre. Cette technique permet de doser tous les éléments présents dans une phase aqueuse. L'ICP AES ne donne en revanche pas d'information concernant la forme chimique sous laquelle se trouvent les éléments de la solution.[95]

La spectrométrie ICP-AES va mesurer la lumière émise à des longueurs d'ondes spécifiques à un élément à partir d'ions ayant subi une excitation thermique. La lumière est séparée après avoir été émise, puis analysée dans un spectromètre. L'intensité mesurée peut alors être convertie en concentration élémentaire après calibrage.

Les phases aqueuses sont préalablement diluées dans de l'acide nitrique 2 % volumique afin de rentrer dans la gamme d'analyse de l'appareil.

L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions standards 1000 ppm (PlasmaCal). Les étalons sont dilués dans de l'acide nitrique 2 % volumique pour ramener la concentration des métaux entre 0 et 15 ppm.

b. Détermination de la concentration en acide par potentiométrie

Le dosage de l'acide est réalisé grâce à un potentiomètre automatique Metrohm 905 titrando.

Il s'agit d'un simple dosage acido-basique : une prise d'essai (PE) est dosée par une solution de soude NaOH 1 N (Fisher). Un saut de pH marque l'équivalence, le volume équivalent est déduit.

L'acide nitrique n'a qu'une acidité, la concentration est donc donnée par la formule :

$$C_a = \frac{C_{NaOH} * V_{eq}}{PE}$$

La présence de métaux dans la solution à doser nécessite de faire le dosage dans de l'oxalate d'ammonium pour complexer ces métaux.

Pour le dosage de la concentration en acide nitrique dans les phases organiques, deux méthodes peuvent être utilisées :

- Le dosage par calcul, ce fait par soustraction de l'acidité en phase aqueuse à l'équilibre à celle de la phase aqueuse initiale.

- Le dosage direct en phase organique, pour cela la phase organique doit être solubilisée dans un surfactant Triton X-100 utilisé à 2 % volumique afin d'avoir un milieu homogène pour le dosage.

c. *Mesure de la teneur d'eau par Karl-Fischer*

L'eau présente dans les phases organiques est dosée grâce à la méthode de Karl Fischer à l'aide d'un coulomètre Metrohm KF 737.

La solution titrante est une solution méthanoïque d'iode, de bioxyde de soufre et d'un tampon basique Imidazole (RN).

La réaction qui a lieu est la suivante :

$$H_2O + I_2 + (RNH)SO_3CH_3 + 2RN \rightarrow (RNH)SO_4CH_3 + 2(RNH)I$$

La production d'iode se fait grâce à une électrode génératrice. L'utilisation d'une électrode indicatrice en platine permet de détecter la fin du titrage, lorsque l'iode n'est plus consommé.

d. *Mesure de la teneur en carbone par COT*

La solubilité en phase aqueuse des extractants a pu être estimée par mesure de la teneur en carbone de phases aqueuse d'acide nitrique avant et après contact avec des phases organiques contenants les extractants dilués dans le dodécane.

Un COT-mètre Sievers M9 Laboratory TOC Analyzers a été utilisé.

Les mesures ont été réalisées dans une gamme allant de 0 à 50 ppm.

3. Caractérisation des espèces en phase organiques

a. *Spectrométrie infrarouge a transformé de Fourier*

Lors de cette étude, le spectromètre nucléarisé (en boite à gants) Bruker Vertex 70 IR-TF équipé d'un ATR diamant a été utilisé pour l'acquisition des données. Avant la mesure, un blanc sur l'air est réalisé avant chaque mesure.

Dans le domaine infrarouge (entre 780 nm et 1 mm), la spectroscopie d'absorption permet de sonder les niveaux vibrationnels et ainsi caractériser la structure moléculaire. En effet, l'énergie des niveaux vibrationnels dépend des noyaux qui composent une molécule. L'état rotationnel d'une molécule change lorsqu'elle subit une transition vibrationnelle. Ainsi la spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'enregistrer des spectres de vibration-rotation car les transitions mettent en jeu des états d'énergies vibrationnels et rotationnels.

Il existe deux types de vibrations au sein d'une molécule :

- Les vibrations de valence ou d'élongation qui traduisent une variation de la longueur d'une liaison entre deux atomes
- Les modes de déformation qui traduisent non pas une variation de longueurs mais une variation des angles entre différentes liaisons.

Les fréquences de vibrations sont considérées comme étant une empreinte d'un groupe chimique particulier. Elles peuvent également donner des informations concernant l'environnement chimique du groupement.

b. Résonance magnétique nucléaire

La RMN a été utilisée dans un premier temps pour vérifier la pureté des extractants après synthèses. Les extractants sont dilués dans le $CDCl_3$ avant d'enregistrer les signaux RMN des noyaux ^{1}H ^{13}C et ^{31}P. Les analyses ont été réalisées sur le spectromètre Bruker 400 ultrashield VS.

La RMN a aussi été utilisée pour voir l'impact de l'extraction des métaux sur le déplacement chimique de la fonction phosphonate (RMN du noyau ^{31}P). Pour cela des tubes à double paroi ont été utilisés afin de ne pas changer la chimie de la phase organique et de pouvoir mettre un solvant de référence à l'extérieur. Le solvant utilisé dans ce cas-là est l'acétone deutéré. Le spectromètre Agilent 2D à Transformée de Fourier a été utilisé pour cette utilisation.

c. Spectrométrie de masse – ionisation par électrospray

L'acquisition des données a été faite avec un spectromètre nucléarisé Bruker Esquire-LC ion trap équipé d'une interface électro-spray en mode positif. Les échantillons ont été dilués dans de l'acétonitrile avant analyse.

La spectrométrie de masse à ionisation par électro-spray (ESI-MS) permet d'identifier les espèces présentes en phase organique. Deux modes de détection peuvent être utilisés : positif ou négatif. Le choix du mode dépend de la charge des ions sondés.

Le principe de cette technique est le suivant : L'échantillon est dans un premier temps nébulisé à l'aide d'un champ électrique de quelques kilovolts, puis un flux d'azote chaud arrive à contre-courant pour évaporer le solvant et ainsi diminuer la taille des gouttes formées. La diminution de la taille des gouttes induit une augmentation de la densité de charge aux seins de la solution. Les forces de répulsions électrostatiques augmentent jusqu'à devenir égales aux forces de tensions de surface. Les gouttes se désintègrent alors pour former des gouttes plus petites. Le champ électrique local va conduire à la désorption des ions. Des ions en phase gaz sont donc produits. Les ions sont ensuite séparés en fonction du rapport masse/charge (m/Z) dans l'analyseur.

L'identification des espèces présentes en phase organique est alors possible en comparant les rapports m/Z des composés attendus avec ceux obtenus expérimentalement.

d. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – EXAFS) est une technique expérimentale permettant de sonder l'environnement local d'un atome absorbeur.

Le principe est de faire varier l'énergie du faisceau traversant l'échantillon à analyser. Lorsque l'énergie atteint l'énergie d'ionisation de l'atome absorbeur, il y a absorption d'un photon X par cet atome. Cela va exciter les électrons des niveaux de cœur de l'atome vers les niveaux vacants supérieurs. L'absorption a lieu lorsque l'énergie du photon X est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron excité. L'énergie de liaison est une caractéristique qui dépend de la nature chimique de l'atome et du niveau électronique (K, L ou M) d'origine du photoélectron éjecté.

Le spectre d'absorption X possède 3 domaines. Le premier est le pré-seuil, l'énergie est ici inférieure à l'énergie de liaison, il n'y a pas d'absorption. Le second domaine est le seuil d'absorption. Dans ce domaine, l'énergie du photon X incident est égale à l'énergie de liaison. L'électron éjecté est alors retrodiffusé par les nuages électroniques des atomes voisins. Ce domaine s'appelle le XANES. L'EXAFS constitue le dernier domaine des spectres d'absorption X. La rétrodiffusion de l'électron éjecté par les atomes voisins va créer des ondes qui vont interférer avec l'onde de l'électron et induire des oscillations EXAFS.

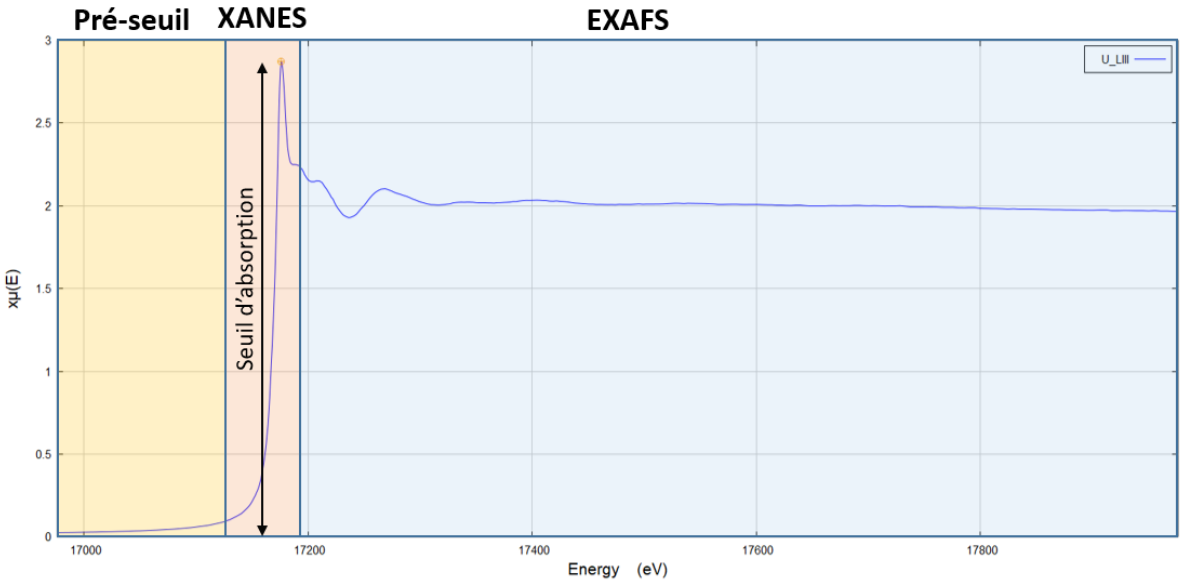


Figure 65 Exemple de spectre d'absorption X brut au seuil LIII de l'uranium

Les mesures réalisées dans cette thèse ont été faite sur le synchrotron SOLEIL (Figure 66) sur la ligne nucléarisée MARS. Les spectres ont été enregistrés au seuil LIII de l'uranium (17167 eV) et au seuil K du zirconium (17998 eV). Les calibrations ont été faite au seuil K de l'yttrium (17039 eV) ainsi qu'au seuil K du zirconium (17998 eV).

Figure 66 Synchrotron SOLEIL

Les échantillons ont été placés dans des cellules EXAFS à double confinement, permettant ainsi la mesure d'échantillons actifs. Les cellules peuvent contenir aux maximum 12 échantillons. Le volume de chaque échantillon est de 0,25 mL. La Figure 67 montre une photo d'une cellule EXAFS. Le signal est obtenu par fluorescence.

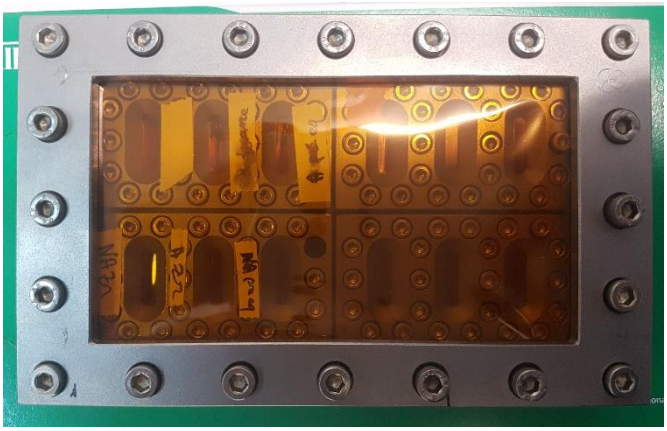


Figure 67 Cellule EXAFS

Les données ont été traitées avec le programme Athéna. Les oscillations EXAFS sont extraites en suivant différentes étapes. Le seuil d'énergie d'ionisation E_0 est défini en prenant le maximum de la dérivée au niveau du saut de seuil. Après normalisation du signal à l'aide de fonctions linéaires et cubiques, le signal peut être converti de l'espace des énergies E (eV) vers l'espace des nombres d'onde k ($Å^{-1}$). Afin d'augmenter l'amplitude des oscillations observés aux grands nombres d'onde, un facteur k^2 ou k^3 peut être appliqué. Une transformée de Fourier peut enfin être appliquée pour convertir vers l'espace réel et obtenir une fonction de distribution pseudo radiale (non corrigé de la phase ϕ) en fonction de la distance par rapport au métal sondé ($R + \phi$).

Les ajustements ont ensuite été réalisés dans le logiciel Artémis à partir de composés de structures modèles (références trouvés dans la littérature quand elles sont disponibles).

L'écart entre les données ajustées et les données trouvées expérimentalement peut s'exprimer à l'aide du calcul du R-Factor basé sur la méthode des moindres carrés. $R = \frac{\sum_i^n \left(\chi_i^{exp} - \chi_i^{ajust}\right)^2}{\sum_i^n \left(\chi_i^{exp}\right)^2}$ Avec χ_i^{exp} les données expérimentales et χ_i^{ajust} les données ajustées.

e. Diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles

Les diffusions des rayons X (DXPA, ou SAXS en anglais) et des neutrons (DNPA, ou SANS en anglais) aux petits angles sont des techniques permettant l'étude des structures d'un matériau ou d'un liquide de l'échelle atomique à l'échelle sub-nanométrique. Les tailles et formes des objets, ainsi que leurs interactions présentes dans ces matériaux ou solutions peuvent être déterminées à l'aide de ces méthodes.

Les mesures des diffusions des rayons X aux petits angles ont été réalisées sur le banc de diffusion X présent à l'ICSM.

Les mesures des diffusions de neutrons aux petits angles ont été réalisées sur le spectromètre PAXY du laboratoire LLB. La photo de PAXY se trouve en Figure 68.

Figure 68 Ligne SANS PAXY – LLB [96]

Le principe est de mesurer et analyser l'intensité diffusée par un faisceau de rayons X ou de neutron traversant les échantillons à différents angles. L'intensité est notée I(Q), Q étant le vecteur d'onde de diffusion et est relié à l'angle de diffusion θ par la relation :

$$Q = \frac{4\pi sin\theta}{\lambda}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement en nm.

L'intensité est dépendante de 2 facteurs et peut être exprimée comme suit :

$$I(Q) = n_p * \Delta\rho^2 * V^2 * P(Q) * S(Q) + bruit\ de\ fond$$

I(Q) (cm^{-1}) : l'intensité diffusée au vecteur d'angle Q

n_p (cm^{-3}) : nombre de particules diffusantes

Δρ (cm^{-2}) : contraste de densité de la longueur de diffusion entre les particules et leur solvant

V (cm^3) : volume des particules diffusantes

P(Q) (cm^2) : facteur de forme

S(Q) (sans unité) : facteur de structure

Le bruit de fond est lui exprimé en cm^{-1}.

Le facteur de structure caractérise les interactions entre agrégats. Le facteur de forme est relatif à la taille et à la géométrie des particules diffusantes.

L'intensité diffusée est obtenue à partir d'un regroupement radial puis d'une calibration par le lupolen dans le cas des rayons X ou par de l'eau dans le cas des neutrons. Elle est définie par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de la densité de longueur de diffusion ρ. Les formules des densités de longueur de diffusions pour les rayons X et neutrons se trouvent dans le Tableau 24.

Tableau 24 Densités de longueur de diffusion

Rayons X	Neutrons
$$\rho_{Esp} = \frac{f_e \sum_i Z_i n_i}{V_{Esp}}$$ ρ_{Esp} (cm^{-2}): Densité de longueur de diffusion d'une espèce f_e (cm): Facteur de Thomson = $2{,}81794.10^{-13}$ cm n_i : Nombre d'atome i V_{Esp} (cm^3): Volume de l'espèce	$$\rho_{Esp} = \frac{\sum_i b_{i,coh} n_i}{V_{Esp}}$$ ρ_{Esp} (cm^{-2}): Densité de longueur de diffusion d'une espèce $b_{i,coh}$ (cm): longueur de diffusion cohérente de l'atome i de l'espèce n_i : Nombre d'atome i V_{Esp} (cm^3): Volume de l'espèce

II. Synthèse des ligands

1. Synthèse des amidophosphonates

Les amidophosphonates sont obtenus comme décrit dans les références [70][71][97][98]. La synthèse est décrite dans la Figure 69.

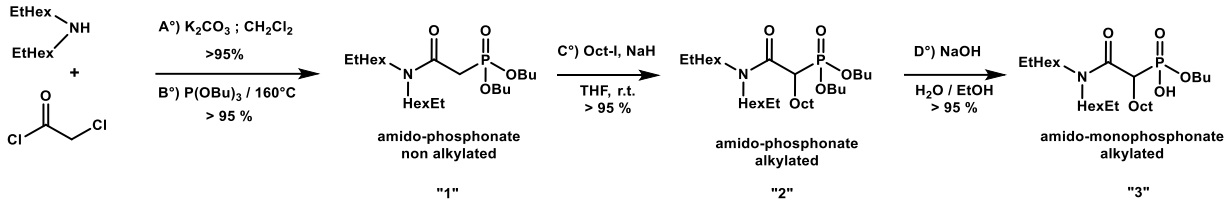
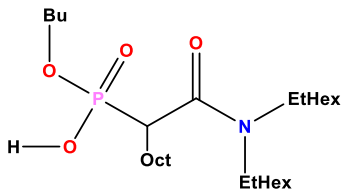


Figure 69 Synthèse des amidophosphonates

La première étape (A), l'amidation de N,N-ethylhexyllamine avec le chlorure de chloroacetyle en présence de K_2CO_3 dans le dichlorométhane donne une amide intermédiaire qui réagit dans une réaction d'Arbusov (B) avec la tributylphosphite pour donner le Dibutyl N,N di(2-ethylhexyl)carbamoylmethylphosphonate (DEHCMPDB), également appelée NA dans ce manuscrit. Les produits sont ensuite engagés dans une réaction de C-Alkylation (C) en utilisant le 1-iodooctane et de l'hydrure de sodium dans le but d'ajouter une chaine octyle sur le pont méthylène du composé NA. La molécule Dibutyl N,N di(2-ethylhexyl)carbamoylnonylphosphonate (DEHCNPDB), appelée Alk, est ainsi obtenue. Le Butyl-1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)carbamoyl]nonyl acide phosphonique est obtenu après une étape de monosaponification avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (D).

Le produit est ensuite purifié par des techniques chromatographiques.

DEHCNPB

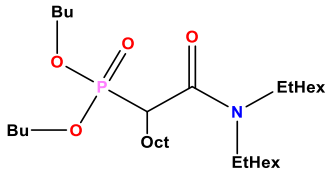


RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 0,83 - 0,94 (m, 15H, CH_3) ; 1,20 - 1,41 (m, 30H, CH_2, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 1,59 - 1,73 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$, $C_7H_5CH_2CH(CO)P$) ; 1,85 - 2,06 (m, 2H, $CHCH_2N$) ; 3,07 - 3,21 (m, 3H, CH_2N, COCH(Oct)P) ; 3,24 - 3,50 (m, 2H, CH_2N) ; 3,98 - 4,10 (m, 2H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 9,34 (s, 1H, OH).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 10,5 ; 10,8 ; 10,9 ; (CH_3) ; 13,7 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ;14.1 ; 14,2 (CH_3) ; 18,8 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 22,8 ; 23,2 ; 23,3 ; 23,7 ; 23,8 ; 23,9 ; (CH_2) ; 28.2 ($C_7H_5CH_2CH(CO)P$) ; 28,7 ; 28,9 ; 29,4 ; 29,5 ; 29,8 ; 29,9 ; 30,4 ; 30,5 ; 30,7 ; 32,0 (CH_2) ; 32,6 (d, J = 6,5 Hz, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 37,2 ; 37,3 ; 39,0 ; 39,2 ; 39,4 ($CHCH_2N$) ; 41,9 ; 43,2 (d, J = 134,0 Hz, COCH(Oct)P) ; 49,9 ; 50,5 ; 50,7 ; 51,2 ; 52,0 ; 52,1 ; 52,7 ; 52,8 (CH_2N) ; 65,6 (d, J = 6,5 Hz, OCH2CH2) ; 169,3 (d, J = 5,0 Hz, C=0).

RMN 31P (160 MHz, $CDCI_3$) δ (ppm) : 20,54.

DEHCNPDB (Alk)

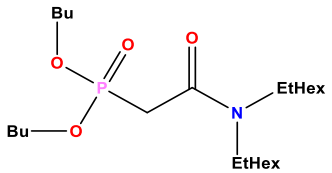


RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCI_3$) δ (ppm) : 0,81 - 0,93 (m, 21H, CH_3) ; 1,17 - 1,42 (m, 32H, CH_2, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 1,59 - 1,66 (m, 5H, $CHCH_2N$, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 1,69 - 1,84 (m, 2H, $CHCH_2N$, $C_7H_5CH_2CH(CO)P$) ; 2,02 - 2,13 (m, 1H, $C_7H_5CH_2CH(CO)P$) ; 2,80 - 2,92 (m, 1H, CH_2N) ; 2,95 - 3,03 (m, 1H, CH_2N) ; 3,14 - 3,22 (m, 1H, COCH(Oct)P) ; 3,43 - 3,55 (m, 1H, CH_2N) ; 3,62 - 3,78 (m, 1H, CH_2N) ; 3,96 - 4,11 (m, 4H, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCI_3$) δ (ppm) : 10 ,4 ; 10,7 ; 10,9 ; 11,0 (CH_3) ; 13,8 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 14,2 ; 14,3 (CH_3) ; 18,9 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 22,8 ; 23,2 ; 23,3 ; 23,7 ; 23,9 ; 24,0 ; (CH_2) ; 28,2 ($C_7H_5CH_2CH(CO)P$) ; 28,8 ; 28,9 ; 29,0 ; 29,1 ; 29,4 ; 29,5 ; 29,8 ; 29,9 ; 30,4 ; 30,5 ; 30,7 ; 30,8 ; 32,0 (CH_2) ; 32,7 ; 32,8 (d, J = 6,5 Hz, $OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 37,2 ; 37,3 ; 37,4 ; 39,2 ; 39,3 ; 39,5 ; 39,6 ($CHCH_2N$) ; 41,9 ; 43,2 (d, J = 131,0 Hz, COCH(Oct)P) ; 50,0 ; 50,2 ; 50,9 ; 51,1 ; 51,9 ; 52,0 ; 52,6 ; 52,7 (CH_2N) ; 66,1 (d, J = 6,5 Hz, OCH_2CH_2) ; 66,3 (d, J = 6,5 Hz, OCH_2CH_2) ; 168,5 (d, J = 5,0 Hz, C=0).

RMN ^{31}P (160 MHz, CDCI3) δ (ppm) : 24,6.

DEHCMPDB (NA)



RMN ^{1}H (400 M Hz, CDCI3) δ (ppm) : 4,18-4,04 (4H, m, OCH2) ; 3,37-3,20 (4H, m, NCH_2) ; 3,07 (2H, d, J = 22 Hz, COCH2P) ; 1,78-1,51 (6H, m, OCH_2CH_2, CH) ; 1,47-1,14 (20H, m, $OCH_2CH_2CH_2$, $CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CH_2N$) ; 0,99-0,82 (18H, m, CH_3).

RMN ^{13}C (100,13 M Hz, $CDCI_3$) δ (ppm) : 165,15 (C=0) ; 66,15 (d, $^2J_{PC}$ = 6,6 Hz) ; 52,26 (NCH_2) ; 48,86 (NCH_2), 38.58 (CH) ; 36,98 (CH) ; 33,61 (d, c = 133 Hz, CH_2P) ; 30,52 et 30,27 ($NCH_2CH(Et)CH_2(CH_2)_2CH_3$) ; 30,17 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 28,81 et 28,67 ($NCH_2CH(Et)CH_2CH_2CH_2CH_3$), 26,86 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 23,83 et 23,39 (-$CHCH_2CH_3$) ; 23,11 et 23,03 ($NCH_2CH(Et)CH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 18,72 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 14,12 et 14,03 ($OCH_2CH_2CH_2CH_3$) ; 13,61 ($CH_2CH_2CH_3$) ; 10,91 et 10,51 (-$CHCH_2CH_3$).

RMN ^{31}P (162 M Hz, CDCI3, découplage H) δ (ppm) : 21,38 (s, P=0)

2. Synthèse des aminophosphonates

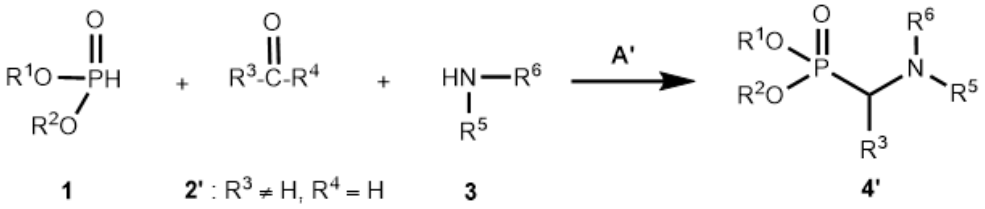
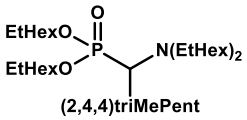


Figure 70 Synthèse des aminophosphonates

Les aminophosphonates utilisés lors de ce manuscrit sont obtenus par une réaction de Kabachnik-Fields qui consiste à condenser un dialkylphosphonate 1 avec un aldéhyde 2 et une amine 3, en présence d'acide para-toluène sulfonique en quantité catalytique dans le toluène.

DtMP

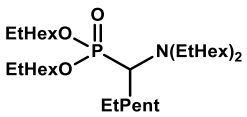


RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 3,91 (m, 4H, P-O-CH_2) ; 2,91 (m, 1H, P-CH(triMePent)-N) ; 2,63 (m, 2H, N-CH) ; 2,29 (m, 2H) ; 1,82 (m, 1H) ; 1,26 (m, 40H) ; 0,87 (m, 36H, CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 67,3 ; 66,9 (CH_2-OP) ; 57,7 ; 56,4 (d, J_{C-P}= 124 Hz, P-CH(triMePent)-N) ; 57,3; 56,9; 56,8; 56,7 (CH_2-N); 40,6; 40,5; 38,6; 38,5; 38,4; 38,3; 37,9; 27,3; 27,1; 26,5; 26,3; 22,9 (CH); 52,7; 52,5; 40,0; 39,8; 39,4; 39,1; 38,9; 31,6; 31,5; 31,2; 31,1; 30,5; 30,4; 29,6; 29,4; 29,2; 28,9; 28,8; 24,5; 24,0; 23,7; 23,6; 23,4; 23,2 (CH_2); 30,7; 30,6; 21,4; 21,2; 14,4; 14,3; 11,4; 11,2; 11,0; 10,5 (CH_3)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ (ppm): 31

DEP

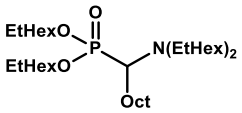


RMN ^{1}H (CDCl3, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 3,92 (m, 4H, P-O-CH_2) ; 2,81 (m, JP-H = 16,4 Hz, 1H, P-CH(EtPent)-N) ; 2,65 (m, 4H, N-CH_2-CH) ; 1,86-1,42 (m, 9H) ; 1,39-1,01 (m, 36H) ; 0,93-0,74 (m, 30H, CH3)

RMN ^{13}C (CDCl3, 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 66,9 ; 66,4 (CH_2-OP) ; 63,6 & 62,4 ; 63,2 & 62,0 (d, J_{C-P}= 125 Hz, P-CH-N) ; 57,6 ; 57,5 (N-CH_2) ; 40,6 (CH-CH_2-O-P) ; 39,5 ; 39,4 (P-CH(CH)-N) ; 38,6 ; 38,3 (N-CH_2-CH) ; 31,6; 31,5; 31,2; 30,5; 29,5; 29,2; 28,9; 28,7; 24,5; 24,4; 23,8; 23,7; 23,5; 23,4; 23,2; 21,9; 21,8 (CH_2); 14,4; 14,3; 14,2; 11,4; 11,2; 10,8; 10,7; 10,5; 10,1(CH_3)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ (ppm): 31

DOCT



RMN ^{1}H ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C) δ (ppm): 3,92 (m, 4H, P-O-CH_2) ; 2,84 (m, P-H = 12,6 Hz, 1H, P-CH(Oct)-N) ; 2,61 (m, 2H, N-CH_2-CH) ; 2,32 (m, 2H, N-CH_2-CH) ; 1,67-1,43 (m, 8H) ; 1,40-1,05 (m, 42H) ; 0,87 (m, 27H, CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz, 25°C) δ (ppm): 67,3, 66,8 (CH_2-OP) ; 60,1 & 58,9 (d, J_{C-P}= 120 Hz, P-CH-N) ; 57,0 (CH_2-N) ; 40,6 (CH-CH_2-O-P) ; 38,4 ; 38,1 (CH-CH_2-N) ; 32,7; 31,2; 30,4; 29,8; 29,7; 29,5; 28,9; 27,1; 24,5; 24,1; 23,7; 23,5; 23,2; 22,9 (CH_2); 14,4; 14,3; 11,4; 11,2; 10,7 (CH_3)

RMN ^{31}P ($CDCl_3$, 162 MHz) δ(ppm): 30,9

Les produits sont ensuite purifiés à l'aide de techniques chromatographiques.

III. Extraction d'eau et d'acide par les amidophosphonates NA et Alk

L'extraction d'acide (Figure 71) et d'eau (Figure 72) en phase organique en fonction de la concentration en ligand a été déterminée après l'étape de pré-équilibrage à l'acide nitrique 4 M.

L'acidité a été déterminée par dosage direct de la phase organique par de la soude 1 N.

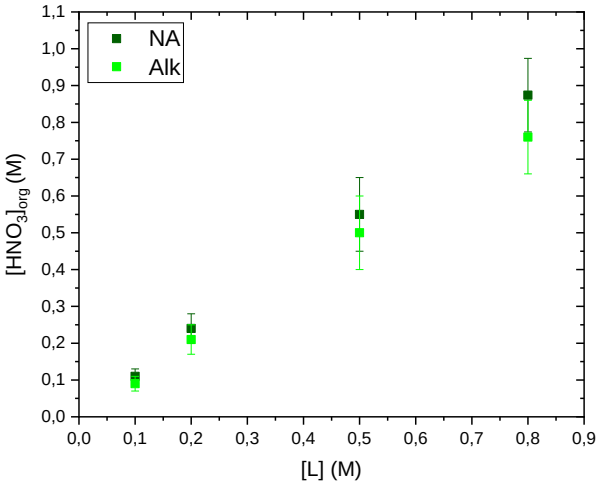


Figure 71 extraction d'acide nitrique en phase organique après pré-équilibrage à l'acide nitrique 4 M en fonction de la concentration en extractant

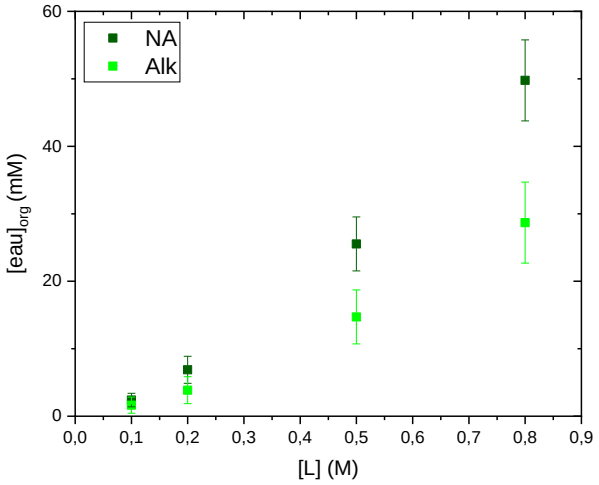


Figure 72 extraction d'eau en phase organique après pré-équilibrage à l'acide nitrique 4 M en fonction de la concentration en extractant

Des écarts importants sont observés entre les concentrations d'eau mesurées après le pré-équilibrage et les concentrations déterminées dans le reste de l'étude après extraction d'uranium ou de zirconium. Cela est dû d'une part à de la co-extraction d'eau lors de l'extraction des métaux, mais peut être également à

une variation selon les conditions opératoires (pré-équilibrage réalisé à température ambiante et non à 25 °C, séparation ou non des phases organiques et aqueuses).

Dans des conditions similaires, l'extractant NA extrait davantage d'acide et d'eau que l'extractant Alk.

IV. Détermination des CAC en présence d'uranium(VI) et de zirconium (IV) par SANS

Afin de confirmer les CAC déterminer par SAXS, des mesures complémentaires SANS ont été réalisées. La Figure 73 et la Figure 74 représentent les mesures faites avec l'extractant NA respectivement en présence d'uranium et de zirconium.

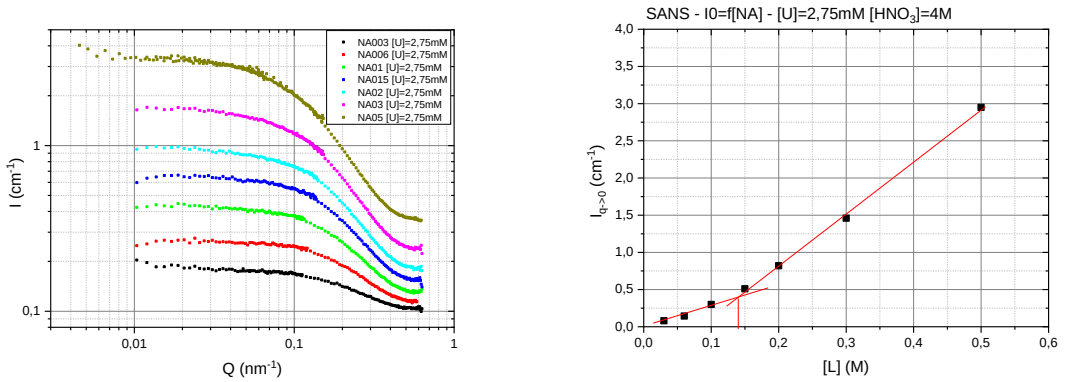


Figure 73 Détermination de la CAC par SANS - à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant (après soustraction du signal incohérent) – phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM d'uranium(VI)

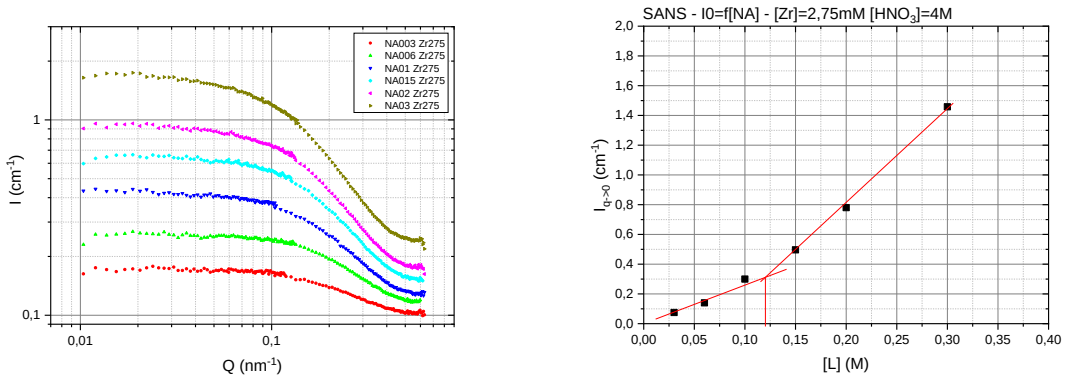


Figure 74 Détermination de la CAC par SANS - à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant (après soustraction du signal incohérent) – phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM zirconium(IV)

Les CAC déterminées sont de 0,14 ± 0,03 mM. Cela conforte les résultats obtenus par SAXS.

V. Extraction du thorium(IV) par les amidophosphonates

Si l'extraction du zirconium est problématique d'un point de vue procédé, l'extraction de thorium(IV) l'est encore plus (risque d'accumulation).

Comme présentée dans le chapitre II, la présence de la chaine alkyle semble modifier performances d'extraction non seulement du zirconium, mais également du thorium.

Afin de vérifier cette première constatation, des extractions du thorium à l'aide des molécules Alk et NA sont réalisées par la mise en contact des phases suivantes :

- Phases organiques : Alk ou NA dans le dodécane, [L] = 0,1 à 0,8 M
- Phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM de thorium(IV)

Les coefficients de distribution du thorium obtenus sont présentés en Figure 75.

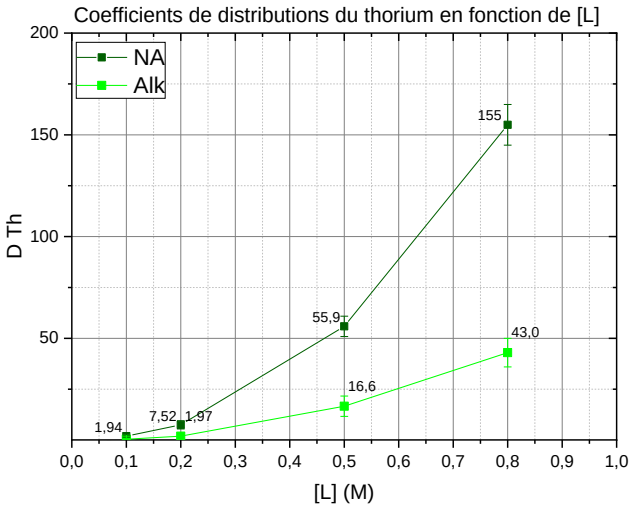


Figure 75 coefficients de distribution du thorium(IV) obtenus avec les extractants NA et Alk - phase organique : Alk ou NA à de 0,1 à 0,8 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : acide nitrique 4 M contenant 1 mM thorium(IV) ; O/A = 1

Les résultats confirment que le thorium est davantage extrait par l'amidophosphonate NA que par l'amidophosphonate Alk (ce qui constitue un défaut au niveau procédé). Ainsi, a une concentration de 0,5 M en extractant, le D_{Th} est de 56 ± 5 pour NA et 17 ± 3 pour Alk. En supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre l'extraction de l'uranium et du thorium (ce qui est raisonnable à faible concentration en cations), le $FS_{U/Th}$ dans ces conditions passe de 1,5 ± 0,3 à 5 ± 1 avec la présence de la chaine octyle.

Des études sont à mener afin de déterminer si cette différence de D_{Th} est due à une différence en terme de complexation, ou tout comme avec le zirconium, liée à un comportement supramoléculaire différent entre les extractants Alk et NA.

VI. SAXS sur MARS

Au début de cette thèse, il n'était pas possible de mesurer des échantillons radioactifs en diffusion de rayons X aux petits angles. En collaboration avec Olivier Diat, Sandrine Dourdain, Jérémy Causse de l'ICSM, Denis Menut et Pier Lorenzo Solari de la ligne MARS du synchrotron SOLEIL, nous avons donc participé au design et à l'optimisation d'un banc de mesure SAXS sur la ligne MARS du synchrotron Soleil.

Une première semaine de mesure a été effectuée en décembre 2017 sur des échantillons inactifs.

Un assemblage de 80 cm de long comprenant un détecteur (bidimensionnel de type Image Plate MAR345), un piège à faisceau, un moniteur de faisceau et un tube à hélium disposé en aval des échantillons, a été aligné pour permettre une première collection de données de diffusion aux petits angles sur cette ligne. Les échantillons étaient insérés dans une cellule adaptée à des échantillons radioactifs conçue par C. Den Auwer pour des mesures EXAFS. La Figure 76 présente une photo du dispositif.

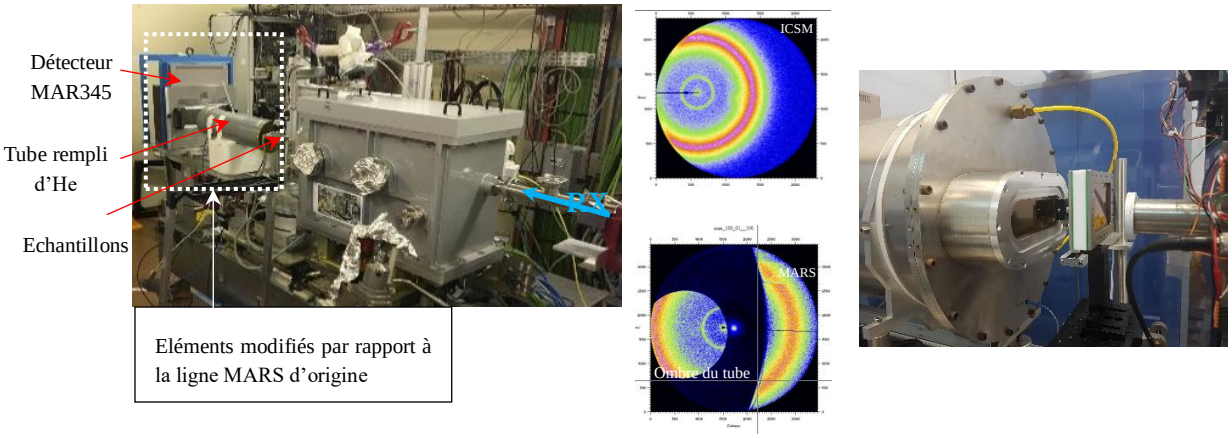


Figure 76 De gauche à droite : montage sur la ligne MARS, Diffusion obtenues sur l'ICSM et MARS, Echantillons sur le banc SAXS de l'ICSM, mesurés dans la cellule EXAFS

La collimation du faisceau, l'usinage du piège à faisceau, critiques pour ce type d'expérience, ont été optimisés pour une longueur d'onde voisine de 0,078 nm. Ces énergies élevées permettent de s'affranchir des problèmes de transmission sur des échantillons très absorbants mais aussi des problèmes de fluorescence d'éléments chimiques lourds. Après une première optimisation de l'ensemble et une analyse normalisée des spectres, des données comparables à celles obtenues sur un dispositif de laboratoire (à l'ICSM) ont été obtenues mais avec des temps de comptage divisés par 30 (Figure 77) et une meilleure statistique.

La Figure 77 présente les spectres regroupés d'échantillons mesurés à l'ICSM et sur MARS.

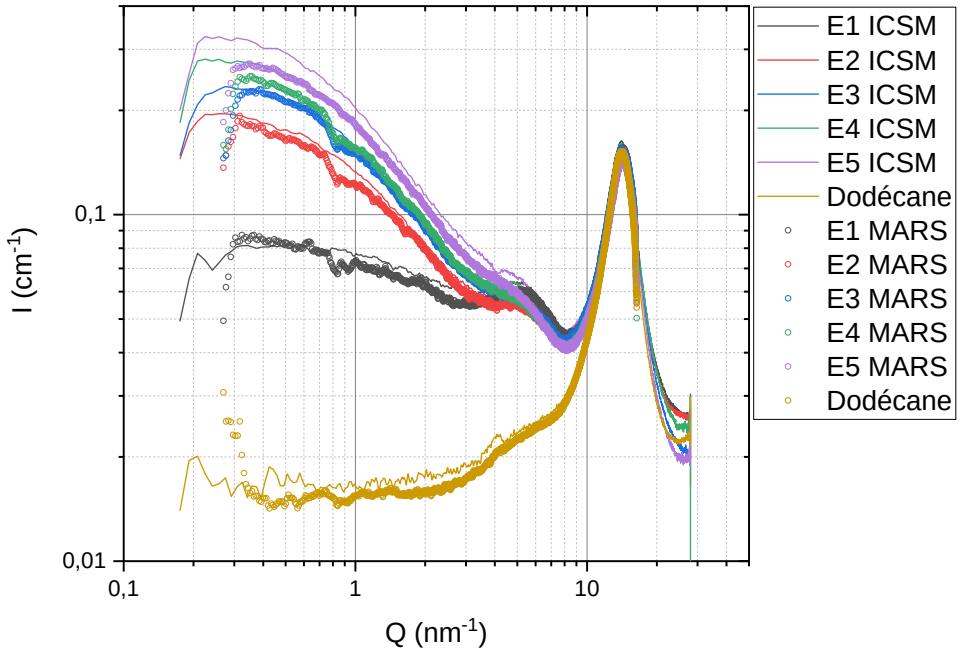


Figure 77 Comparaison des spectres SAXS obtenus sur la ligne MARS et sur le banc ICSM

Ces jours de test ont donc permis de trouver une configuration pour la mesure SAXS sur la ligne MARS. Une proposition d'expérience a par la suite été demandée pour faire des mesures couplées EXAFS/SAXS sur des échantillons contenant du plutonium, du zirconium et de l'uranium.

Celle-ci a été réalisée en Juin 2018 et a permis d'effectuer les premières acquisitions SAXS en France sur un échantillon contenant un transuranien.

Le dispositif est encore en cours d'optimisation pour i) augmenter le rapport q_{max} / q_{min} nécessaire à une bonne analyse structurale multi-échelle, ii) abaisser la limite de bruit de fond (fentes anti-diffusantes, augmentation de la distance échantillon détecteur, agrandissement en diamètre du tube hélium, mesure en ligne de la transmission pour des mesures anomales).

Cette modification de la ligne MARS permet d'envisager pour la première fois en France des mesures SAXS sur des échantillons radioactifs avec un rayonnement synchrotron.

Liste des figures

Figure 1 Evolution de la consommation en énergie mondiale de 1992 à 2017 selon BP [2] 8

Figure 2 Schéma du procédé de raffinage de l'uranium(VI) 9

Figure 3 Etapes d'une extraction liquide-liquide 14

Figure 4 Modification de la tension de surface en fonction de la concentration en ligands 19

Figure 5 Détermination de CAC par SAXS pour différents ratio HDEHP/TOPO[29] 20

Figure 6 Tributylphosphate 22

Figure 7 Diagramme de Pourbaix de l'uranium [38].....23

Figure 8 Effet de la concentration en acide nitrique sur le coefficient de distribution de l'uranyle – TBP 19 % dans du Kérosène. [39] 24

Figure 9 Variation de $[U]_{org}$ en fonction du temps - $[HNO_3]$ = 3 M ; [U] = 0,126 M ; [TBP] = 0,363 M ; O/A = 1 ; T = 25 °C [41] 24

Figure 10 Diagramme de Pourbaix du zirconium [45] 26

Figure 11 formule semi-développée des dialkylamides DEHBA, DEHiBA et DEHDMBA 28

Figure 12 Formule de la DEHSO 28

Figure 13 Coefficient de distribution du zirconium(VI) en fonction de la concentration en acide nitrique en phase aqueuse initiale – [L] = 0,2 M [62] 29

Figure 14 Formule de la TBAA.....29

Figure 15 Formule de la OPOD.....30

Figure 16 Formules de la HIDMP(a) et de la DIDMP(b) 30

Figure 17 Formule de la DEHCNPB 31

Figure 18 Identification des différentes espèces sur le spectre RMN ^{31}P (T = 25 °C) [75].....32

Figure 19 Concentration d'acide phosphorique en phase organique en fonction a) de la concentration en DEHCNPB ($[H_3PO_4]$ = 4,9M ; O/A = 1; T = 25 °C). et b) de la concentration en uranium dans la phase organique ([DEHCNPB] = 0,1 M dans TPH; $[H_3PO_4]$ = 5 M; O/A = 1; T = 25 °C) [75].....32

Figure 20 Géométrie DFT optimisée des structures de complexes uranyle-DEHCNPB : LH, DEHCNPB ; L DEHCNPB déprotoné, U (vert), O (rouge), N (bleu), C (gris), H (blanc). [31].....33

Figure 21 Formule de la DEHANPDEH 34

Figure 22 Formules générales des aminophosphonates (a) et amidophosphonates (b) – R_n (n = 1 à 5) représentant des groupements alkyles linéaires ou ramifiés ou bien un atome d'hydrogène 36

Figure 23 Démarche de sélection des extractants 39

Figure 24 Facteurs de séparation obtenus avec les aminophosphonates - phase organique contenant l'extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse :

solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium 41

Figure 25 Facteurs de séparation obtenus avec les amidophosphonates - phase organique contenant l'extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium 42

Figure 26 Diagramme de phase pour les aminophosphonates - phase organique : [L] = 0,1 M à 0,8 M dans du dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique de 1 M à 7 M.....43

Figure 27 Diagramme de phase pour les amidophosphonates - phase organique : [L] = 0,1 M à 0,8 M dans du dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique de 1 M à 7 M.....44

Figure 28 Influence de la concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse initiale sur l'extraction de l'uranium – Phase organique : extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique concentrée de 0,1 M à 8 M contenant 5 mM d'uranium. 46

Figure 29 Test de désextraction de l'uranium de phase organique vers des phases aqueuses d'acide nitrique concentrée à 0,05 M - phase organique : extractant dilué à 0,2 M dans dodécane, chargée avec 5 mM d'uranium ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique à 0,05 M 47

Figure 30 Capacité de charge des extractants – Phase organique : extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane ; Phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant de10 à 300 mM d'uranium. 48

Figure 31 Etude multi-échelle des mécanismes d'extraction.....53

Figure 32 méthode des pentes – phase aqueuse: [U] = 1 mM, [HNO_3] = 4 M ; phase organique : extractant de 0,025 à 0,2 M dans le dodécane. 55

Figure 33 Spectres obtenus par ESI-MS a) Alk et b) NA – [L] = 0,2 M dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM d'uranium(VI). Les spectres calculés sont en dessous des spectres expérimentaux.....56

Figure 34 influence de la température sur l'extraction de l'uranium(VI) – phase aqueuse : [U] = 5 mM, [HNO_3] = 4 M; phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane 58

Figure 35 Spectre IR-TF du dodécane.....60

Figure 36 Spectre IR-TF des phases organiques avant et après pré-équilibrage à l'acide nitrique – phase organique : Alk ou NA 0,2M dans du dodécane, les spectres des phases organiques non contactées sont représentées en noir, les spectres des phases pré-équilibrés en verts 61

Figure 37 Spectres IR-TF Extractant NA dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant de 10 à 300 mM d'uranium(VI) – a) zoom de 600 à 1800 cm^{-1} ; b) zoom de 1500 à 1700 cm^{-1} c) zoom de 1100 à 1350 cm^{-1} 62

Figure 38 Spectres IR-TF Extractant Alk dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant de 10 à 300 mM de nitrate d'uranyle – a) zoom de 600 à 1800 cm^{-1} ; b) zoom de 1500 à 1700 cm^{-1} c) zoom de 1100 à 1350 cm^{-1}.....63

Figure 39 RMN ^{31}P – déplacement chimique, les phases organiques non contactées (en bleu), phases pré-équilibrées à l'acide nitrique 4 M (en orange), phases contactées à une solution d'acide nitrique contenant 300 mM de nitrate d'uranyle (en vert). a) molécule Alk b) molécule NA. 64

Figure 40 RMN – spectres ^{31}P (à gauche) et proportion d'extractants liés et libre en fonction de $[U]_{aq}$ (à droite), Phases organiques contenant les extractants Alk ou NA contactées à des phases aqueuses contenant de 25 à 200 mM d'uranium(VI). Acétone deutéré en solvant externe a) molécule Alk b) molécule NA 66

Figure 41 TF (dans le cadre principal) et Spectre EXAFS (dans le petit cadre) - U au seuil LIII - Alk ou NA dilué à 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de nitrate d'uranyle. Expérimental (en noir), Ajustement selon le modèle décrit Figure 42 (en rouge) R-factor (Alk) = 0,01770 ; R-factor (NA) = 0,01405 67

Figure 42 Complexe $UO_2L_2(NO_3)_2$ – identification des distances 68

Figure 43 Comparaison des spectres SAXS entre la NA (en vert foncé) et la Alk (en vert clair) - phase organique contenant 0,6 M d'extractant dans le dodécane contactée avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de nitrate d'uranyle. 70

Figure 44 Spectres SAXS des extractants NA et Alk purs (non dilués dans un diluant aliphatique) 71

Figure 45 à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a) et Alk (b). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant– phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,6 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM d'uranium(VI) 72

Figure 46 Schématisation du contraste entre extractant non deutéré (en bleu) et diluant non-deutéré (en bleu) ou diluant deutéré (en noir) 73

Figure 47 spectres SANS (a) et SAXS (b) – phases organiques constituées de l'extractant Alk (vert clair) ou NA (vert foncé) à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de nitrate d'uranyle. 74

Figure 48 Schéma d'un agrégat - sphère dure modèle ellipsoïdal 74

Figure 49 Définitions des cœurs polaires pour la molécule Alk - La partie apolaire de la molécule est représentée en orange, la partie polaire en bleu 77

Figure 50 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant Alk en présence d'uranium 78

Figure 51 Définitions des cœurs polaires pour la molécule NA - La partie apolaire de la molécule est représentée en orange, la partie polaire en bleu 79

Figure 52 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant NA en présence d'uranium 80

Figure 53 méthode des pentes – phase aqueuse: [Zr] = 1 mM, $[HNO_3]$ = 4 M ; phase organique : extractant à differentes concentrations dans le dodécane 83

Figure 54 Spectres obtenus par ESI-MS a) Alk et b) NA ; extractant à 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de nitrate de Zr(IV) 84

Figure 55 Spectres IR-TF : Extractant Alk et NA dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de zirconium(IV) - spectre de 600 à 1800 cm^{-1} 86

Figure 56 RMN ^{31}P – déplacement chimique, les phases organiques non contactées sont représentées en bleu, les phases pré-équilibrées à l'acide nitrique en orange et les phases contactées à une solution d'acide nitrique contenant 300 mM de zirconium(IV) en vert. a) molécule Alk b) molécule NA 87

Figure 57 TF(dans le cadre principal) et Spectre EXAFS (dans le petit cadre) – Zr au seuil K - Alk ou NA dilué à 0,2 M dans le dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de nitrate d'uranyle. Expérimental (en noir), ajustement (en rouge) R-factor (Alk) = 0,04688 ; R-factor (NA) = 0,02515 88

Figure 58 Comparaison des spectres SAXS entre la NA (en vert foncé) et la Alk (en vert clair) - phase organique contenant 0,6 M d'extractant dans le dodécane contactée avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de zirconium(IV).....91

Figure 59 à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a) et Alk (b). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant– phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,6 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de zirconium(IV) 92

Figure 60 Spectres expérimentaux SANS (a) et SAXS (b) – phases organiques constituées de l'extractant Alk ou NA à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM de zirconium(IV) 93

Figure 61 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant Alk en présence de zirconium 94

Figure 62 Spectres SAXS et SANS expérimentaux (ronds verts) et calculés (traits pleins) pour les phases organiques contenant l'extractant NA en présence de zirconium 95

Figure 63 Représentation schématique de l'organisation supramoléculaire des extractants Alk et NA 97

Figure 64 Illustration du calcul des paramètres d'empilement des extractants Alk et NA. La tête polaire figure en bleu, les parties hydrophobes en orange 98

Figure 65 Exemple de spectre d'absorption X brut au seuil LIII de l'uranium 108

Figure 66 Synchrotron SOLEIL 109

Figure 67 Cellule EXAFS 109

Figure 68 Ligne SANS PAXY – LLB [96] 110

Figure 69 Synthèse des amidophosphonates.....112

Figure 70 Synthèse des aminophosphonates.....114

Figure 71 extraction d'acide nitrique en phase organique après pré-équilibrage à l'acide nitrique 4 M en fonction de la concentration en extractant 116

Figure 72 extraction d'eau en phase organique après pré-équilibrage à l'acide nitrique 4 M en fonction de la concentration en extractant 116

Figure 73 Détermination de la CAC par SANS - à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant (après soustraction du signal incohérent) – phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM d'uranium(VI).....117

Figure 74 Détermination de la CAC par SANS - à gauche : intensités diffusées aux petits angles I(Q) pour les extractants NA (a). A droite : limite de I(Q) quand Q tend vers 0 en fonction de la concentration en extractant (après soustraction du signal incohérent) – phases organiques : extractant dilué de 0,03 M à 0,3 M dans du dodécane et contactées avec des phases aqueuses d'acide nitrique 4 M contenant 2,75 mM zirconium(IV) 117

Figure 75 coefficients de distribution du thorium(IV) obtenus avec les extractants NA et Alk - phase organique : Alk ou NA à de 0,1 à 0,8 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : acide nitrique 4 M contenant 1 mM thorium(IV) ; O/A = 1 118

Figure 76 De gauche à droite : montage sur la ligne MARS, Diffusion obtenues sur l'ICSM et MARS, Echantillons sur le banc SAXS de l'ICSM, mesurés dans la cellule EXAFS 119

Figure 77 Comparaison des spectres SAXS obtenus sur la ligne MARS et sur le banc ICSM 120

Liste des tableaux

Tableau 1 Coefficients de distribution – phase organique : TBP 30 % présaturé à 60 % en uranium ; phase aqueuse : [HNO_3] = 3 M, [U] = 200 g/L ; éléments compétiteurs à l'état de traces[36] 22

Tableau 2 Composés aminophosphonates - leur formule semi développée et leur nom, les noms simplifiés sont affichés entre parenthèses.....37

Tableau 3 Composés amidophosphonates - leur formule semi développée et leur nom, les noms simplifiés sont affichés entre parenthèses.....37

Tableau 4 Coefficient de distribution pour les aminophosphonates – phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium. 40

Tableau 5 Coefficient de distribution pour les amidophosphonates - phase organique contenant l'extractant dilué à 0,2 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M contenant 1 mM d'uranium, de fer, de molybdène, de vanadium, de zirconium et de thorium 42

Tableau 6 Solubilité des extractants en phase aqueuse – phase organique : extractant dilué dans dodécane ; phase aqueuse : solution d'acide nitrique 4 M ; *données pour le TBP selon la référence [77] 45

Tableau 7 coefficients de distribution de l'uranium(VI) et du zirconium(IV) obtenus avec les extractants NA et Alk - phase organique : Alk ou NA à 0,5 M dans du dodécane et pré-équilibrée à l'acide nitrique 4 M ; phase aqueuse : acide nitrique 4 M contenant 10 mM de nitrate d'uranyle et de zirconium ; O/A = 1 52

Tableau 8 Résultats de la méthode des pentes - phase aqueuse: [U] = 1 mM, [HNO_3] = 4 M ; phase organique : extractant de 0,025 à 0,2 M dans le dodécane.....55

Tableau 9 Identification des espèces présentes en phase organique par ESI-MS a) Alk et b) NA [L] = 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM d'uranium(VI). 57

Tableau 10 Détermination de la stabilité des complexes par méthode van't Hoff – Résultats - phase aqueuse : [U] = 5 mM, [HNO_3] = 4 M; phase organique : [L] = 0,2 M dans du dodécane 58

Tableau 11 EXAFS paramètres d'ajustement, NC : nombre de coordination, R : distance interatomique, sigma² : paramètre de désordre (facteur de Debye-Waller) – pour Alk et NA dilué à 0,2 M dans du dodécane et contactées avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4 M contenant 20 mM de nitrate d'uranyle. Les distances d1 à d5 sont représentées sur la Figure 42 - *fixé pendant l'ajustement.....68

Tableau 12 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon Alk 0,3 M U 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule.....77

Tableau 13 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon NA 0,3 M U 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule.....80

Tableau 14 Résultats des ajustements des données SANS/SAXS 81

Tableau 15 Composition des échantillons mesurés en diffusion aux petits angles, déterminée par ICP-AES, dosage Karl Fischer et titration d'acide nitrique 82

Tableau 16 Résultats méthode des pentes – phase aqueuse: [Zr] = 1 mM, [HNO_3] = 4 M ; phase organique : extractant à differentes concentrations dans le dodécane 83

Tableau 17 Identification des espèces présentes en phase organique par ESI-MS a) Alk et b) NA ; extractant à 0,2 M dans du dodécane et contacté avec une solution d'acide nitrique 4 M contenant 300 mM de nitrate de Zr(IV) 85

Tableau 18 EXAFS paramètres d'ajustement, NC : nombre de coordination, R : distance interatomique, sigma² : paramètre de désordre – pour Alk et NA dilué à 0,2M dans du dodécane et contactés avec une phase aqueuse d'acide nitrique 4M contenant 20mM de zirconium(IV) - # paramètres liés *fixé pendant l'ajustement 89

Tableau 19 Distances entre les atomes de zirconium et les ponts hydroxo [94] 90

Tableau 20 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon Alk 0,3 M Zr 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule 93

Tableau 21 Résumé des paramètres obtenus par l'ajustement des données SANS et SAXS de l'échantillon NA 0,3 M Zr 2,75 mM, en considérant différents volumes polaires et apolaires dans la molécule 94

Tableau 22 Résultats des ajustements des données SANS/SAXS 95

Tableau 23 Composition des échantillons Zr mesurés en diffusion aux petits angles, déterminée par ICP-AES, dosage Karl Fischer et titration d'acide nitrique 96

Tableau 24 Densités de longueur de diffusion.....111

Références

[1] "World Population Prospects - Population Division - United Nations." [Online]. Available: https://population.un.org/wpp/Graphs/DemographicProfiles/. [Accessed: 03-Jun-2019].

[2] BP, "BP Statistical Review of World Energy 2018," no. 67th edition, Jun. 2018.

[3] "Global Climate Report - Annual 2018 | State of the Climate | National Centers for Environmental Information (NCEI)." [Online]. Available: https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201813. [Accessed: 11-Jun-2019].

[4] D. Grand, C. L. Brun, and R. Vidil, "Intermittence des énergies renouvelables et mix électrique," *Ref : TIP202WEB - "Ressources énergétiques et stockage."* 10-Jul-2015.

[5] C. Ngô, "Stockage de l'énergie," *Ref : TIP202WEB - "Ressources énergétiques et stockage."* 10-Jul-2016.

[6] "World Nuclear Power Reactors | Uranium Requirements | Future Nuclear Power - World Nuclear Association."

[7] D. Greneche, "Cycle du combustible nucléaire : généralités et amont du cycle : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur," *Techniques de l'Ingénieur*. Jan-2016.

[8] "Enrichissement de l'uranium," *Connaissance des Énergies*, 07-Dec-2010. [Online]. Available: https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/enrichissement-de-l-uranium. [Accessed: 08-Jul-2019].

[9] A. L. El-Ansary, G. M. Abd El-Wahab, E. E. Bayoumi, and E.-S. A. Nouh, "Purification of Abu-Zenima wet crude yellow cake using alkaline leaching of U(VI)," *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, no. 4, pp. 523–530, Dec. 2018.

[10] "Conversion de l'uranium." Groupe COGEMA, May-1996.

[11] M. Miguirditchian, P. Baron, I. Bisel, B. Dinh, C. Sorel, and J. Bertin, "Liquid/liquid extraction method for purifying uranium from nitric acid dissolution of natural uranium concentrate," CA2785001A1, 30-Jun-2011.

[12] Jimmy L. Humphrey and George E. Keller, *Procédés de séparation*. 2018.

[13] G. Cote, "Extraction liquide-liquide - Présentation générale," *Techniques de l'Ingénieur*. 10-Jun-2017.

[14] J. R. Kumar, J.-S. Kim, J.-Y. Lee, and H.-S. Yoon, "A Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 77–125, Feb. 2011.

[15] S. A. El-Reefy, N. S. Awwad, and H. F. Aly, "Liquid–Liquid Extraction of Uranium from Phosphoric Acid by HDEHP–CYANEX-921 Mixture," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 69, no. 2, pp. 271–275, 1997.

[16] J. A. Daoud, M. M. Zeid, M. M. Zeid, and H. F. Aly, "Tetravalent Uranium Extraction by Hdehp in Kerosene from Phosphate Medium," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 15, no. 2, pp. 203–217, Mar. 1997.

[17] S. Girgin, N. Acarkan, and A. A. Sirkeci, "The uranium(VI) extraction mechanism of D2EHPA-TOPO from a wet process phosphoric acid," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 251, no. 2, pp. 263–271, Feb. 2002.

[18] P. Baron, G. Bernier, D. Hartmann, C. LALUC, and M. MARBET, "Utilisation de composés à fonctions amide et phosphonate pour extraire l'uranium(vi) de solutions aqueuses d'acide sulfurique, issues notamment de la lixiviation sulfurique de minerais uranifères," WO2014139869A1, 18-Sep-2014.

[19] C. Blake, C. Baes, and K. Brown, “Solvent Extraction with Alkyl Phosphoric Compounds,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 50, no. 12, pp. 1763–1767, 1958.

[20] F. J. Hurst, D. J. Crouse, and K. B. Brown, “Recovery of Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 11, no. 1, pp. 122–128, Jan. 1972.

[21] G. Cote, “Extraction liquide-liquide - Bases physico-chimiques des procédés,” *Techniques de l’ingénieur*. 10-Dec-1998.

[22] K. Osseoasare, “Volume Changes and Distribution of Hcl and H2o in the Tri-N-Butyl Phosphate H2o-Hcl Liquid Liquid-System - a Reversed Micellar Phenomenological Model,” *Colloids Surf.*, vol. 50, pp. 373–392, Nov. 1990.

[23] R. D. Neuman *et al.*, “General Model for Aggregation of Metal-extractant Complexes in Acidic Organophosphorus Solvent Extraction Systems,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 13–15, pp. 1655–1674, Oct. 1990.

[24] T. Sukhbaatar *et al.*, “Probing the existence of uranyl trisulfate structures in the AMEX solvent extraction process,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 53, pp. 7583–7586, Jun. 2019.

[25] C. Larpent, “Tensioactifs,” *Techniques de l’Ingénieur*. 10-Jun-1995.

[26] S. Nave, G. Modolo, C. Madic, and F. Testard, “Aggregation Properties of N,N,N′,N′-Tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) in n-Dodecane,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 22, no. 4, pp. 527–551, Dec. 2004.

[27] C. Erlinger *et al.*, “Effect of nitric acid extraction on phase behavior, microstructure and interactions between primary aggregates in the system dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBTDMA) n-dodecane water: A phase analysis and small angle X-ray scattering (SAXS) characterisation study,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 16, no. 3, pp. 707–738, 1998.

[28] Y. Meridiano *et al.*, “Aggregation in Organic Solutions of Malonamides: Consequences for Water Extraction,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5–6, pp. 607–637, Dec. 2009.

[29] S. Dourdain *et al.*, “Synergism by Coassembly at the Origin of Ion Selectivity in Liquid–Liquid Extraction,” *Langmuir*, vol. 28, no. 31, pp. 11319–11328, Aug. 2012.

[30] C. Dejugnat *et al.*, “Reverse aggregate nucleation induced by acids in liquid-liquid extraction processes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 16, pp. 7339–7349, 2014.

[31] O. Pecheur *et al.*, “Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 34, no. 3, pp. 260–273, Apr. 2016.

[32] J. Rey, S. Atak, S. Dourdain, G. Arrachart, L. Berthon, and S. Pellet-Rostaing, “Synergistic Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid Medium using a Mixture of Surfactant AOT and DEHCNPB,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 35, no. 5, pp. 321–331, 2017.

[33] C. Erlinger, L. Belloni, T. Zemb, and C. Madic, “Attractive interactions between reverse aggregates and phase separation in concentrated malonamide extractant solutions,” *Langmuir*, vol. 15, no. 7, pp. 2290–2300, Mar. 1999.

[34] B. Braibant, D. Bourgeois, and D. Meyer, “Three-liquid-phase extraction in metal recovery from complex mixtures,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 195, pp. 367–376, Apr. 2018.

[35] Chun Shen, Yimin Zhang, Jing Huang, Shenxu Bao, Xiao Yang, and Pu Xiong, “Separation of vanadium(V) using N235 by three-phase system in concentrated HCl media -,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 95, no. 6, pp. 717–722, Mar. 2017.

[36] E. R. Irish and W. H. Reas, “The Purex Process-a Solvent Extraction Reprocessing Method for Irradiated Uranium,” General Electric Co. Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash., HW-49483 A, Apr. 1957.

[37] S. Nave *et al.*, “Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 4, pp. 799–808, Feb. 2004.

[38] P. Vitorge, “Chimie des actinides,” *Techniques de l’ingénieur*. Jui-1999.

[39] Sato T, “The extraction of uranyl nitrate from nitric acid solutions by tributyl phosphate - ScienceDirect,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 334–337, Jul. 1958.

[40] B. N. Murty, B. S. P. Rao, L. Lingaiah, R. B. Yadav, B. Gopalan, and S. Syamsunder, “Determination of percentage saturation of uranium in TBP samples from uranium extraction plant,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 247, no. 2, pp. 329–334, Feb. 2001.

[41] J. Stas, A. Dahdouh, and H. Shlewit, “Extraction of uranium (VI) from nitric acid and nitrate solutions by tributylphosphate/kerosene,” *Period. Polytech. Chem. Eng.*, vol. 49, no. 1, pp. 3–18, Aug. 2005.

[42] H. Eccles, “Nuclear fuel cycle technologies - sustainable in the twenty first century ?,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 18, no. 4, pp. 633–654, Sep. 1999.

[43] R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, J. R. Ferraro, P. Thiyagarajan, and K. C. Littrell, “Third Phase Formation Revisited: The U(VI), HNO3–TBP, n-Dodecane System,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–27, Jan. 2003.

[44] P. Guilbaud, L. Berthon, W. Louisfrema, O. Diat, and N. Zorz, “Determination of the Structures of Uranyl–Tri-n-butyl-Phosphate Aggregates by Coupling Experimental Results with Molecular Dynamic Simulations,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 23, no. 65, pp. 16660–16670, Nov. 2017.

[45] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

[46] J. C. Mailen, D. E. Eorner, S. E. Dorris, N. Pih, S. M. Robinson, and R. G. Yates, “Solvent Extraction Chemistry and Kinetics of Zirconium,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 959–973, May 1980.

[47] G. Gopakumar *et al.*, “Complexation Behavior of the Tri-n-butyl Phosphate Ligand with Pu(IV) and Zr(IV): A Computational Study,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no. 24, pp. 4201–4210, Jun. 2016.

[48] I. V. Blazheva, Yu. S. Fedorov, B. Ya. Zilberman, and L. G. Mashirov, “Extraction of zirconium with tributyl phosphate from nitric acid solutions,” *Radiochemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 256–260, Jun. 2008.

[49] R. Chiarizia, M. P. Jensen, P. G. Rickert, Z. Kolarik, M. Borkowski, and P. Thiyagarajan, “Extraction of Zirconium Nitrate by TBP in n-Octane: Influence of Cation Type on Third Phase Formation According to the ‘Sticky Spheres’ Model,” *Langmuir*, vol. 20, no. 25, pp. 10798–10808, Dec. 2004.

[50] M. Miguirditchian, P. Baron, and M. S. Lopes, “Nouveaux n,n-dialkylamides dissymetriques, leur synthese et leurs utilisations,” 03-Feb-2017.

[51] M. Miguirditchian *et al.*, “Procédé de traitement en un cycle, exempt d’opération de désextraction réductrice du plutonium, d’une solution aqueuse nitrique de dissolution d’un combustible nucléaire usé,” 02-Feb-2017.

[52] G. Milanole, E. Russello, C. Marie, M. Miguirditchian, and C. Sorel, “N,n-dialkylamides dissymetriques, utiles notamment pour separer l’uranium(vi) du plutonium(iv), leur synthese et leurs utilisations,” 27-Jul-2018.

[53] C. Musikas, “Solvent extraction for the chemical separations of the 5f elements,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 140, pp. 197–206, Dec. 1987.

[54] C. Musikas, N. Condamines, and C. Cuillerdier, “Separation chemistry for the nuclear industry,” CEA Centre d’Etudes de la Vallee du Rhone, CEA-CONF--11077, 1991.

[55] H. N. Al-Jallo, A. A. Hussain, H. B. Mansoor, A. A. Sameh, and S. K. Al-Saidi, "Synthesis and properties of some N,N-dialkylamides as new extractants," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, no. 4, pp. 479–481, Oct. 1984.

[56] E. A. Mowafy, "The effect of previous gamma-irradiation on the extraction of U(VI), Th(IV), Zr(IV), Eu(III) and Am(III) by various amides," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 260, no. 1, pp. 179–187, Apr. 2004.

[57] G. M. Gasparini and G. Grossi, "Review Article Long Chain Disubstituted Aliphatic Amides as Extracting Agents in Industrial Applications of Solvent Extraction," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 4, no. 6, pp. 1233–1271, Jan. 1986.

[58] K. J. Parikh, P. N. Pathak, S. K. Misra, S. C. Tripathi, A. Dakshinamoorthy, and V. K. Manchanda, "Radiolytic Degradation Studies on N,N-dihexyloctanamide (DHOA) under PUREX Process Conditions," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 27, no. 2, pp. 244–257, Mar. 2009.

[59] P. N. Pathak, D. R. Prabhu, P. B. Ruikar, and V. K. Mancha, "Evaluation of di(2-ethylhexyl)isobutyramide (D2EHIBA) as a process extractant for the recovery of 233U from irradiated Th," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 20, no. 3, pp. 293–311, Jun. 2002.

[60] J. Drader *et al.*, "Radiation chemistry of the branched-chain monoamide di-2-ethylhexyl-isobutyramide," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 35, no. 7, pp. 480–495, Nov. 2017.

[61] G. M. Nair, G. R. Mahajan, and D. R. Prabhu, "Dioctyl butyramide and dioctyl isobutyramide as extractants for uranium(VI) and plutonium(IV)," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 204, no. 1, pp. 103–111, Mar. 1996.

[62] S. Chaohong, B. Borong, B. Yizhi, W. Gaodong, Q. Ju, and C. Zhengbei, "Extraction of U(VI), Th(IV) and some fission products from nitric acid medium by sulfoxides and effect of γ-irradiation on the extraction," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 178, no. 1, pp. 91–98, Feb. 1994.

[63] S. Pai, J. Shukla, P. Khopkar, and M. Subramanian, "Extraction of plutonium(IV), uranium(VI) and some fission products by di-n-hexyl sulphoxide," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 323–334, Sep. 1978.

[64] V. Chakravortty, K. C. Dash, and S. R. Mohanty, "Liquid-liquid Extraction of Pa(V) and U(VI) by Dialkyl Sulphoxides," *Radiochim. Acta*, vol. 40, no. 2, pp. 89–94, 1986.

[65] J. P. Shukla, S. A. Pai, and M. S. Subramanian, "Solvent Extraction of Plutonium(IV), Uranium(VI), and Some Fission Products with Di-n-octylsulfoxide," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 10, pp. 883–894, Dec. 1979.

[66] Y.-S. Wang, G.-X. Sun, D.-F. Xie, B.-R. Bao, and W.-G. Cao, "Extraction of uranium(VI) and thorium(IV) ions from nitric acid solutions by N,N,N′,N′-tetrabutyladipicamide," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 214, no. 1, pp. 67–76, Sep. 1996.

[67] Y.-S. Wang, X.-F. Tan, C.-H. Shen, and B.-R. Bao, "N,N,N',N'-Tetrabutyladipicamide as a new extractant in toluene of nitric acid and uranium (VI)," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 240, no. 2, pp. 683–686, May 1999.

[68] H. Jing-Tian, S. Guo-Xin, F. Jian-Hui, and B. Bo-Rong, "Solvent extraction of uranium (VI) by N-octanoylpyrrolidine in toluene," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 241, no. 1, pp. 215–217, Jul. 1999.

[69] M. Bouhoun Ali, A.Y. Badjah Hadj Ahmed, M. Attou, A. Elias, and M.A. Didi, "Synthesis under Microwave Irradiation, Characterization and Application of Alkyliminodimethylenediphosphonic Acids in Solvent Extraction of Uranium (VI)," *J. Appl. Sci.*, no. 11, pp. 284–291, Nov. 2010.

[70] R. Turgis *et al.*, "Carbamoylalkylphosphonates for Dramatic Enhancement of Uranium Extraction from Phosphates Ores," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 32, no. 7, pp. 685–702, Nov. 2014.

[71] R. Turgis *et al.*, "Carbamoylalkylphosphonates Type Ligand for Uranium Extraction from Phosphates Ores," *Procedia Eng.*, vol. 138, pp. 258–266, Jan. 2016.

[72] M. Miguirditchian *et al.*, “Development of a new solvent extraction process based on butyl-1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)carbamoyl]nonyl phosphonic acid for the selective recovery of uranium(VI) from phosphoric acid,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 34, no. 3, pp. 274–289, Apr. 2016.

[73] D. Beltrami, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud, and 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, pp. 118–125, Nov. 2012.

[74] O. Pecheur, *Compréhension des mécanismes synergiques pour l’extraction de l’uranium des mines de phosphates*. Versailles-St Quentin en Yvelines, 2014.

[75] B. Fries *et al.*, “Investigation of Uranium(VI) Extraction Mechanisms from Phosphoric and Sulfuric Media by 31P-NMR,” *Procedia Chem.*, vol. 21, pp. 93–100, Jan. 2016.

[76] G. Arrachart, S. Chapron, A. Leydier, S. Pellet-Rostaing, and R. Turgis, “Utilisation de composés bifonctionnls, fonction acide phosphonique/phosphonate et amine, pour extraire l’uranium(VI) de solutions aqueuses d’acide nitrique,” FR1789993, 2017.

[77] P. Velavendan *et al.*, “Studies on solubility of TBP in aqueous solutions of fuel reprocessing,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 295, no. 2, pp. 1113–1117, Feb. 2013.

[78] P. K. Verma, P. K. Mohapatra, A. Bhattacharyya, A. K. Yadav, S. N. Jha, and D. Bhattacharyya, “Structural investigations on uranium(VI) and thorium(IV) complexation with TBP and DHOA: a spectroscopic study,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 7, pp. 5243–5255, Mar. 2018.

[79] T. Sato, “The extraction of thorium from nitric acid solutions by di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 555–563, Feb. 1967.

[80] F. Rodrigues *et al.*, “New insights into the extraction of uranium(VI) by an N,N-dialkylamide,” *Mol. Phys.*, vol. 112, no. 9–10, pp. 1362–1374, May 2014.

[81] N. Condamines and C. Musikas, “The extraction by N,N-dialkylamides. II. Extraction of actinide cations,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 10, no. 1, pp. 69–100, Feb. 1992.

[82] E. Acher *et al.*, “Structures of Plutonium(IV) and Uranium(VI) with N,N-Dialkyl Amides from Crystallography, X-ray Absorption Spectra, and Theoretical Calculations,” *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 11, pp. 5558–5569, Jun. 2016.

[83] C. Den Auwer, C. Lecouteux, M. C. Charbonnel, C. Madic, and R. Guillaumont, “XAS study of actinide and lanthanide solvent extraction compounds—I. UO2(NO3)2(TIBP)2 and UO2(NO3)2(TBP)2 (with TIBP = tri-isobutylphosphate and TBP = tributylphosphate),” *Polyhedron*, vol. 16, no. 13, pp. 2233–2238, Jan. 1997.

[84] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin, and P. Guilbaud, “Elucidation of the Structure of Organic Solutions in Solvent Extraction by Combining Molecular Dynamics and X-ray Scattering,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5346–5350, May 2014.

[85] R. Motokawa, S. Suzuki, H. Ogawa, M. R. Antonio, and T. Yaita, “Microscopic Structures of Tri-n-butyl Phosphate/n-Octane Mixtures by X-ray and Neutron Scattering in a Wide q Range,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 4, pp. 1319–1327, Feb. 2012.

[86] A. Paquet, O. Diat, L. Berthon, and P. Guilbaud, “Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations,” *J. Mol. Liq.*, vol. 277, pp. 22–35, Mar. 2019.

[87] J. Rey, “Étude des mécanismes d’extraction synergiques en séparation liquide-liquide,” thesis, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2016.

[88] C. Tanford, *The hydrophobic effect: formation micelles and biological membranes.* New York: Wiley, 1973.

[89] M. R. Antonio, R. J. Ellis, S. L. Estes, and M. K. Bera, “Structural insights into the multinuclear speciation of tetravalent cerium in the tri-n-butyl phosphate-n-dodecane solvent extraction system,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 32, pp. 21304–21316, Aug. 2017.

[90] A. Singhal, L. M. Toth, J. S. Lin, and K. Affholter, “Zirconium(IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 46, pp. 11529–11534, Jan. 1996.

[91] C. Hennig, S. Weiss, W. Kraus, J. Kretzschmar, and A. C. Scheinost, “Solution Species and Crystal Structure of Zr(IV) Acetate,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 5, pp. 2473–2480, Mar. 2017.

[92] T. C. W. Mak, “Refinement of the crystal structure of zirconyl chloride octahydrate,” *Can. J. Chem.*, vol. 46, no. 22, pp. 3491–3497, Nov. 1968.

[93] C. Walther, J. Rothe, M. Fuss, S. Büchner, S. Koltsov, and T. Bergmann, “Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 388, no. 2, pp. 409–431, May 2007.

[94] C. Miyake, M. Hirose, Y. Yoneda, and M. Sano, “EXAFS Study of Zirconium Monobutylphosphate and Zirconium Dibutylphosphate,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 3, pp. 256–261, Mar. 1990.

[95] J. Frayet, J.-M. Mermet, and H. Paucot, “ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique,” *Ref : TIP630WEB - “Techniques d’analyse.”* 10-Sep-2012.

[96] “Spectromètre de diffusion aux petits angles PAXY.” [Online]. Available: http://www-llb.cea.fr/spectros/spectro/paxy.html. [Accessed: 27-May-2019].

[97] G. Arrachart *et al.*, “Nouveaux composés bifonctionnels utiles comme ligands de l’uranium(vi), leurs procédés de synthèse et leurs utilisations,” 14-Nov-2013.

[98] R. Turgis *et al.*, “Uranium Extraction from Phosphoric Acid Using Bifunctional Amido-Phosphonic Acid Ligands,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 32, no. 5, pp. 478–491, Jul. 2014.