

Table des matières

Liste des figures.....	11
Liste des tableaux.....	15
<u>Introduction générale.....</u>	18
<u>Chapitre 1 : Contexte de l'étude.....</u>	21
I) <u>Récupération de l'uranium des phosphates naturels : un enjeu pour demain.....</u>	22
1) L'énergie nucléaire.....	22
2) Les sources d'uranium.....	24
3) L'acide phosphorique : production et utilisations.....	26
4) Récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique.....	31
II) <u>L'extraction par solvant : généralités et définitions.....</u>	33
1) Utilisations.....	33
2) Les différents types d'extraction.....	34
3) Grandeurs caractéristiques.....	36
4) Influence des écarts à l'idéalité et de la spéciation.....	37
III) <u>Les écarts à l'idéalité.....</u>	38
1) Activité dans les mélanges.....	38
2) Les coefficients d'activité : estimation et mesure.....	39
3) Particularités des électrolytes.....	41

4) Les modèles thermodynamiques.....	42
a) <i>Les modèles d'enthalpie libre d'excès</i>	42
b) <i>Les équations d'état</i>	48
c) <i>Les modèles empiriques</i>	56
IV) <u>Base de données pour la modélisation de l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique</u>	57
1) Le milieu phosphorique : spéciation et modélisation.....	57
2) Spéciation de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique.....	68
3) Le mélange D2EHPA/TOPO pour extraire l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique.....	84
4) Les complexes uranium(VI)-extractants.....	89
V) <u>Bibliographie du chapitre 1</u>	92

Chapitre 2 : Acquisition de données complémentaires.....98

I) <u>Spéciation de la phase aqueuse</u>	99
1) Position du problème.....	99
2) Technique analytique : la spectroscopie ATR-IR.....	99
3) Protocole expérimental.....	101
4) Résultats.....	103
a) <i>Aires des pics de l'acide phosphorique seul</i>	103
b) <i>Aires des pics de l'acide phosphorique en présence d'uranium(VI)</i>	110
II) <u>Spéciation de la phase organique</u>	116
1) Position du problème.....	116

2) Technique analytique : l'osmométrie à pression de vapeur.....	116
3) Protocole expérimental.....	119
4) Résultats.....	120
a) <i>Auto-association de D2EHPA en milieu anhydre et saturé d'eau.....</i>	<i>120</i>
b) <i>Auto-association du TOPO en milieu anhydre et saturé d'eau.....</i>	<i>133</i>
c) <i>Association du D2EHPA avec le TOPO en milieu anhydre et saturé d'eau.....</i>	<i>135</i>
III) <u>Extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par la phase organique.....</u>	139
1) Position du problème.....	139
2) Technique analytique : la méthode de Karl-Fischer.....	140
3) Protocole expérimental.....	141
4) Résultats.....	142
a) <i>Extraction d'eau en fonction de la concentration en extractants.....</i>	<i>142</i>
b) <i>Extraction d'eau en fonction de l'activité d'eau.....</i>	<i>146</i>
c) <i>Extraction d'eau et d'acide phosphorique en fonction de la concentration en acide phosphorique en phase aqueuse.....</i>	<i>146</i>
IV) <u>Bibliographie du chapitre 2.....</u>	158

Chapitre 3 : Modélisation de l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO.....

I) <u>Objectif.....</u>	162
II) <u>Modélisation thermodynamique de la phase aqueuse.....</u>	164
1) Etude du système $H_3PO_4-H_2O$	164

2) Etude du système U(VI)-H ₃ PO ₄ -H ₂ O.....	172
III) <u>Couplage phase aqueuse – phase organique : amélioration du modèle de Beltrami <i>et al.</i></u>	182
1) Présentation du modèle.....	183
2) Modélisation de l'isotherme d'extraction de l'uranium(VI) en fonction de la concentration en acide phosphorique.....	185
a) <i>Prise en compte des écarts à l'idéalité et de la spéciation en phase aqueuse</i>	185
b) <i>Prise en compte de l'extraction d'eau et d'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO</i>	189
IV) <u>Bibliographie du chapitre 3</u>	192
<u>Conclusion et perspectives</u>	194
Annexe 1 : Conversion des grandeurs thermodynamiques.....	197
Annexe 2 : Vérification de la stœchiométrie du diuranate synthétisé.....	201

Liste des figures

Chapitre 1

<u>Figure 1</u> : Consommation d'électricité réelle et attendue par région du monde sur la période 1990 – 2035 ^[1]	22
<u>Figure 2</u> : Masses de CO ₂ rejetées par kWh d'électricité produit par les technologies les plus répandues en 2000 ^[3]	23
<u>Figure 3</u> : Parts des différentes industries dans la production d'électricité en 2010 ^[6]	24
<u>Figure 4</u> : Evolution du prix de la livre d'uranium entre 2006 et 2013 ^[8]	25
<u>Figure 5</u> : Schéma de principe du procédé de production de l'acide phosphorique par voie humide ^[13]	29
<u>Figure 6</u> : Utilisations de l'acide phosphorique suivant le procédé de production ^[14]	31
<u>Figure 7</u> : Schéma de principe du procédé d'extraction liquide-liquide.....	34
<u>Figure 8</u> : Structure de la molécule de D2EHPA.....	85
<u>Figure 9</u> : Structure de la molécule de TOPO.....	87
<u>Figure 10</u> : Structures du complexe uranium(VI)-D2EHPA selon a) Kennedy ^[157] et b) Baes ^[153]	89
<u>Figure 11</u> : Structures du complexe uranium(VI)-D2EHPA-TOPO selon a) Baes ^[153] et b) Zangen ^[160]	90

Chapitre 2

<u>Figure 1</u> : Schéma de principe de la réflexion totale atténuée.....	101
<u>Figure 2</u> : Photographie du spectromètre IR utilisé.....	102
<u>Figure 3</u> : Spectres ATR-IR de deux solutions aqueuses d'acide phosphorique à 0,96 mol/L et 6,1 mol/L et de la solution de référence de NaClO ₄ à 2,0 mol/L.....	104
<u>Figure 4</u> : Exemple de déconvolution pour le spectre d'une solution d'acide phosphorique à 6,1 mol/L (le spectre calculé est la somme des contributions des 4 pics calculés).....	106
<u>Figure 5</u> : Evolution des aires des pics à 889 et 990 cm ⁻¹ avec la concentration totale en acide phosphorique.....	107
<u>Figure 6</u> : Spectre ATR-IR d'une solution aqueuse de dihydrogénophosphate de sodium à 2,0 mol/L.....	107
<u>Figure 7</u> : Evolution de l'aire du pic à 889 cm ⁻¹ avec la concentration en dihydrogénophosphate de sodium.....	108
<u>Figure 8</u> : Evolution de l'aire du pic à 990 cm ⁻¹ avec la concentration en dihydrogénophosphate de sodium.....	108
<u>Figure 9</u> : Spectre ATR-IR d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 6,0 mol/L contenant 10 mol/L d'acide chlorhydrique.....	109

<u>Figure 10</u> : Evolution de l'aire des pics à 889 et 990 cm^{-1} avec la concentration en acide phosphorique en présence d'acide chlorhydrique à 10 mol/L.....	109
<u>Figure 11</u> : Spectre ATR-IR d'une solution d'acide phosphorique à 6 mol/L sans et avec 1 mol/L d'uranium(VI).....	113
<u>Figure 12</u> : Exemple de déconvolution pour le spectre d'une solution d'acide phosphorique à 6 mol/L contenant 1 mol/L d'uranium(VI) (le spectre calculé est la somme des contributions des 6 pics calculés).....	114
<u>Figure 13</u> : Evolution de l'aire du pic à 889 cm^{-1} avec la concentration en uranium(VI) pour des solutions d'acide à 4, 5 et 6 mol/L.....	114
<u>Figure 14</u> : Evolution de l'aire du pic à 990 cm^{-1} avec la concentration en uranium(VI) pour des solutions d'acide à 4, 5 et 6 mol/L.....	115
<u>Figure 15</u> : Evolution de l'aire du pic à 928 cm^{-1} avec la concentration en uranium(VI) pour des solutions d'acide à 4, 5 et 6 mol/L.....	115
<u>Figure 16</u> : Schéma détaillé de la partie centrale d'un osmomètre (Solie ^[13]).....	117
<u>Figure 17</u> : Photographie de l'osmomètre à pression de vapeur utilisé.....	119
<u>Figure 18</u> : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOA dans le pentane à 25°C.....	120
<u>Figure 19</u> : Evolution du signal VPO avec la molalité en D2EHPA dans le pentane à 25°C.....	121
<u>Figure 20</u> : Evolution du nombre d'agrégation moyen du D2EHPA avec sa concentration S.....	122
<u>Figure 21</u> : Représentation graphique de l'inverse du nombre d'agrégation moyen du D2EHPA en fonction du logarithme de sa concentration S.....	123
<u>Figure 22</u> : Evolution de la concentration analytique en D2EHPA avec sa concentration en monomères.....	124
<u>Figure 23</u> : Diagramme de spéciation du D2EHPA dans le pentane à 25°C.....	125
<u>Figure 24</u> : Evolution du signal VPO avec la molalité en D2EHPA dans du pentane anhydre et saturé d'eau à 25°C.....	126
<u>Figure 25</u> : Représentation du rapport $\frac{c}{[\text{HL}]}$ en fonction de [HL] interprétée par Komasa et al. ^[17]	127
<u>Figure 26</u> : Représentation du rapport $\frac{c}{[\text{HL}]}$ en fonction de [HL] réinterprétée dans le cadre de cette étude.....	128
<u>Figure 27</u> : Evolution des coefficients d'activité du pentane dans le binaire TOA-pentane en fonction de la molalité en TOA à 25°C.....	130
<u>Figure 28</u> : Détermination de la constante K'.....	130
<u>Figure 29</u> : Evolution des coefficients d'activité du pentane dans le binaire D2EHPA-pentane en fonction de la molalité en dimère du D2EHPA.....	131
<u>Figure 30</u> : Evolution des coefficients d'activité du dimère du D2EHPA en fonction de la concentration molaire en dimère à 25°C.....	132
<u>Figure 31</u> : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOPO dans le pentane anhydre à 25°C.....	133
<u>Figure 32</u> : Evolution du nombre d'agrégation moyen du TOPO avec sa concentration S....	134

<u>Figure 33</u> : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOPO dans du pentane anhydre et saturé d'eau à 25°C.....	134
<u>Figure 34</u> : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOPO dans une solution de D2EHPA 0,95 mol/kg dans le pentane à 25°C.....	136
<u>Figure 35</u> : Représentation graphique des écarts entre S_{exp} et S_{cal}	138
<u>Figure 36</u> : Photographie de l'appareil de Karl-Fischer utilisé.....	142
<u>Figure 37</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique avec la concentration totale en D2EHPA.....	143
<u>Figure 38</u> : Courbe $\ln([\overline{H_2O}])$ en fonction de $\ln\left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}]\right)$	144
<u>Figure 39</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique avec la concentration totale en TOPO.....	145
<u>Figure 40</u> : Courbe $\ln([\overline{H_2O}])$ en fonction de $\ln\left([\overline{(TOPO)}]_0 - [\overline{H_2O}]\right)$	145
<u>Figure 41</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,51 mol/L de DE2HPA) avec l'activité d'eau de la phase aqueuse à 25°C.....	147
<u>Figure 42</u> : Courbe $[\overline{H_2O}]$ en fonction de $\left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}]\right) \cdot a_w$ pour le D2EHPA à 0,51 mol/L.....	147
<u>Figure 43</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,126 mol/L de TOPO) avec l'activité d'eau de la phase aqueuse.....	148
<u>Figure 44</u> : Courbe $[\overline{H_2O}]$ en fonction de $\left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}]\right) \cdot a_w$ pour le TOPO.....	148
<u>Figure 45</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,51 mol/L de D2EHPA) avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse.....	149
<u>Figure 46</u> : Exemple de courbe de dosage pH-métrique de l'acide phosphorique désétrait dans l'eau et initialement présent dans une phase organique contactée avec une solution d'acide à 4,91 mol/L.....	151
<u>Figure 47</u> : Evolution de la concentration en acide phosphorique dans la phase organique (0,51 mol/L de D2EHPA) avec la concentration en acide de la phase aqueuse.....	151
<u>Figure 48</u> : Courbe $\frac{[\overline{H_3PO_4}]}{0,5}$ en fonction de $\left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}] - \frac{[\overline{H_3PO_4}]}{0,5}\right) \cdot (a_{H_3PO_4})^{0,5}$ pour le D2EHPA.....	152
<u>Figure 49</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,126 mol/L de TOPO) avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse.....	152
<u>Figure 50</u> : Evolution de la concentration en acide dans des phases organiques de concentrations variables en TOPO avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse.....	154
<u>Figure 51</u> : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,51 mol/L de D2EHPA + 0,126 mol/L de TOPO) avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse.....	155

Chapitre 3

<u>Figure 1</u> : Evolution du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI) avec la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse dans le cas du mélange synergique D2EHPA 0,5 mol/L et TOPO 0,125 mol/L, pour un rapport des volumes des phases égal à 1 et à 25°C.....	163
<u>Figure 2</u> : Diagramme de spéciation du système $H_3PO_4-H_2O$	171
<u>Figure 3</u> : Evolution des coefficients d'activité dans le système $H_3PO_4-H_2O$	172
<u>Figure 4</u> : Evolution de l'activité d'eau dans le système $H_3PO_4-H_2O$	173
<u>Figure 5</u> : Diagramme de spéciation de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique aqueux...	181
<u>Figure 6</u> : Evolution des coefficients d'activité avec la concentration apparente en acide phosphorique dans le système $U(VI)-H_3PO_4-H_2O$	182
<u>Figure 7</u> : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculé de l'uranium(VI) avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse.....	188
<u>Figure 8</u> : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculés (sans et avec hydratation de l'uranyle) avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse.....	189
<u>Figure 9</u> : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculés (avec hydratation de l'uranyle et en tenant compte ou non de l'extraction de l'eau et de l'acide) avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse.....	192
<u>Figure 10</u> : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculés (sans et avec une réaction secondaire d'extraction) au-delà de 5,06 mol/L en acide phosphorique dans la phase aqueuse.....	193

Liste des Tableaux

Chapitre 1

<u>Tableau 1</u> : Composition de diverses roches phosphatées ^[10]	27
<u>Tableau 2</u> : Caractéristiques des 3 procédés de production de l'acide phosphorique par voie humide.....	30
<u>Tableau 3</u> : Composition d'un acide phosphorique marocain à 30% en P ₂ O ₅ produit par voie humide.....	30
<u>Tableau 4</u> : Caractéristiques des techniques de récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique.....	33
<u>Tableau 5</u> : Les différents types d'extraction liquide-liquide.....	35
<u>Tableau 6</u> : Les différents modèles d'enthalpie libre d'excès.....	42
<u>Tableau 7</u> : Les équations d'état cubiques.....	49
<u>Tableau 8</u> : Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques de (E1) dans la littérature.....	58
<u>Tableau 9</u> : Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques de (E2) dans la littérature.....	59
<u>Tableau 10</u> : Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques de (E3) dans la littérature.....	60
<u>Tableau 11</u> : Equilibres et constantes de formation apparentes (I = 3 mol/L) donnés par Ferroni ^[113]	63
<u>Tableau 12</u> : Récapitulatif des dimères décrits dans la littérature.....	64
<u>Tableau 13</u> : Comparaison des différents modèles utilisés pour décrire le système H ₃ PO ₄ -H ₂ O.....	65
<u>Tableau 14</u> : Equilibres choisis dans le milieu phosphorique.....	68
<u>Tableau 15</u> : Données spectroscopiques obtenues par Scapolan <i>et al.</i> ^[130] et par Moulin <i>et al.</i> ^[131]	76
<u>Tableau 16</u> : Données spectroscopiques obtenues par Bonhoure <i>et al.</i> ^[132]	76
<u>Tableau 17</u> : Récapitulatif des constantes de formation des différents complexes par auteur.....	77
<u>Tableau 18</u> : Récapitulatif des différents complexes observés dans la littérature.....	79
<u>Tableau 19</u> : Equilibres choisis dans le milieu phosphorique en présence d'uranium(VI).....	84
<u>Tableau 20</u> : Valeurs des constantes caractéristiques du D2EHPA rapportée dans la littérature.....	85
<u>Tableau 21</u> : Valeurs des constantes de formation des agrégats D2EHPA-TOPO.....	88
<u>Tableau 22</u> : Equilibres choisis en phase organique sans extraction d'uranium(VI).....	88
<u>Tableau 23</u> : Valeurs des constantes d'extraction de l'uranium(VI) données par Beltrami <i>et al.</i> ^[32]	91

Chapitre 2

<u>Tableau 1</u> : Pics observés sur le spectre de l'acide phosphorique à 25°C.....	105
<u>Tableau 2</u> : Coefficients de réponse de H_3PO_4 et H_2PO_4^- à 889 et 990 cm^{-1}	110
<u>Tableau 3</u> : pH des solutions d'acide phosphorique après dissolution du diuranate de sodium	112
<u>Tableau 4</u> : Sommes des écarts sur C au carré obtenues pour chaque essai.....	124
<u>Tableau 5</u> : Récapitulatif des paramètres utilisés dans la relation d'Hildebrand-Scott.....	129
<u>Tableau 6</u> : Signal VPO obtenu pour les différentes solutions de D2EHPA/TOPO dans le pentane à 25°C.....	135
<u>Tableau 7</u> : Molalités en D2EHPA monomère libre et en TOPO libre dans nos solutions calculées avec les constantes d'équilibre de Beltrami <i>et al.</i> ^[12]	137
<u>Tableau 8</u> : Composition et activité d'eau des phases aqueuses préparées pour cette étude..	146
<u>Tableau 9</u> : Activités d'eau et de H_3PO_4 des phases aqueuses préparées pour cette étude.....	150
<u>Tableau 10</u> : Equilibres d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA et le TOPO.....	156
<u>Tableau 11</u> : Constantes apparente et thermodynamique d'extraction de l'eau par le D2EHPA.....	157
<u>Tableau 12</u> : Constantes apparente et thermodynamique d'extraction de l'acide phosphorique par le D2EHPA.....	158

Chapitre 3

<u>Tableau 1</u> : Données d'équilibre utilisées dans le cas du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sans dimère..	165
<u>Tableau 2</u> : Paramètres du modèle pour le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sans dimère.....	167
<u>Tableau 3</u> : Résultats de la représentation des aires IR par le modèle pour le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sans dimère.....	168
<u>Tableau 4</u> : Données utilisées pour paramétrer le modèle pour le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avec dimère.....	169
<u>Tableau 5</u> : Paramètres du modèle pour le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avec dimère.....	170
<u>Tableau 6</u> : Résultats de la représentation des aires IR par le modèle pour le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avec dimère.....	170
<u>Tableau 7</u> : Comparaison des constantes thermodynamiques issues de notre modélisation avec celles trouvées dans la littérature.....	172
<u>Tableau 8</u> : Données utilisées pour paramétrer le modèle pour le système $\text{U(VI)-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	175
<u>Tableau 9</u> : Paramètres du modèle pour $\text{U(VI)-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ajustés sur les données de la littérature.....	176
<u>Tableau 10</u> : Résultats de la représentation des aires IR par le modèle pour $\text{U(VI)-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	178

<u>Tableau 11</u> : Paramètres du modèle pour U(VI)-H ₃ PO ₄ -H ₂ O ajustés sur nos données expérimentales.....	179
<u>Tableau 12</u> : Comparaison des constantes thermodynamiques issues de notre modélisation avec celles sélectionnées dans la littérature.....	180
<u>Tableau 13</u> : Données utiles au couplage phase aqueuse – phase organique.....	183
<u>Tableau 14</u> : Equilibres considérés dans le modèle de Beltrami <i>et al.</i> ^[1]	184
<u>Tableau 15</u> : Données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle de Beltrami <i>et al.</i> ^[1] ..	186
<u>Tableau 16</u> : Paramètres du modèle de Beltrami <i>et al.</i> ^[1]	186
<u>Tableau 17</u> : Rappel des équilibres d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA et le TOPO.....	190
<u>Tableau 18</u> : Données d'entrée et paramètres du modèle utilisés dans cette partie.....	191

Introduction générale

Avec l'explosion attendue de la démographie mondiale, la production d'électricité à bas coût va devenir un des enjeux majeurs pour les années à venir. La technologie nucléaire peut relever ce défi à condition que le prix de la matière première utilisée, l'uranium, reste abordable. Pour cela, il est nécessaire de diversifier la production de ce métal en exploitant, en plus des gisements existants, de nouvelles ressources. Parmi ces dernières, l'acide phosphorique demeure particulièrement intéressant. En effet, les minerais de phosphates contiennent divers métaux dont de l'uranium en faibles quantités. Cet uranium se retrouve, après lixiviation des minerais par l'acide sulfurique et précipitation du phosphogypse, dans le produit final parfois à hauteur de plusieurs centaines de ppm. L'acide phosphorique est ensuite plus ou moins purifié selon l'utilisation désirée : un acide de qualité pharmaceutique ou alimentaire aura été débarrassé de tous les métaux restants tandis qu'un acide dévolu à la fabrication d'engrais contiendra encore des impuretés. Ainsi, la récupération sélective de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique revêt deux intérêts : abaisser la quantité de ce métal dans les produits fertilisants afin d'anticiper la réglementation européenne (qui sera vraisemblablement amenée à fixer des seuils*) et valoriser cet élément principalement sous forme de combustible nucléaire. Etant donné les tonnages importants associés à la production d'acide phosphorique, une extraction systématique de l'uranium pourrait couvrir environ 20% des besoins actuels. Il faut cependant disposer d'un procédé de récupération performant. Plusieurs techniques ont été envisagées, les plus efficaces étant l'extraction par solvant et l'échange d'ions. Dans ce travail, nous avons décidé de traiter uniquement l'extraction par solvant. Les paramètres qui peuvent avoir une influence significative sur le coefficient de distribution du métal (c'est-à-dire sur l'efficacité de l'opération) sont sa spéciation, les éventuelles réactions d'extraction compétitives ainsi que les écarts à l'idéalité tant en phase aqueuse qu'organique.

Ainsi, le but de cette thèse est d'étudier la spéciation de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique, de quantifier les écarts à l'idéalité associés et de proposer, *in fine*, un modèle d'extraction de l'uranium(VI) valable dans une gamme de concentrations d'acide phosphorique allant de 1 à 7 mol/L. Un modèle chimique décrivant la spéciation de la phase organique, mais ignorant la spéciation en phase aqueuse, a été précédemment proposé par Beltrami *et al.* pour une concentration donnée d'acide phosphorique (*i.e.*, 5,3 mol/L). Par suite, notre travail se focalisera d'abord sur l'étude des propriétés des solutions d'acide phosphorique de 1 à 7 mol/L, puis nous utiliserons ces résultats pour essayer d'étendre la validité du modèle d'extraction proposé par Beltrami *et al.* à cette large gamme de concentrations d'acide phosphorique. De plus, nous affinerons ce modèle en prenant en compte les réactions d'extraction compétitives de l'eau et de l'acide ignorées par Beltrami *et al.*.

La première partie de la thèse sera consacrée aux méthodes de mesure et surtout d'estimation des écarts à l'idéalité. Les modèles thermodynamiques utilisés dans la suite du travail seront présentés en détails. Une revue de la littérature sur le milieu phosphorique sans et avec uranium(VI) sera également réalisée afin de sélectionner les espèces les plus probablement présentes et ainsi de proposer une spéciation théorique de la phase aqueuse. La spéciation de

la phase organique (mélange synergique D2EHPA-TOPO dilué dans un hydrocarbure aliphatique) sans et en présence d'uranium sera quant à elle brièvement décrite.

La deuxième partie traitera des expérimentations réalisées dans le cadre de ce travail. Tout d'abord, des investigations seront menées par spectroscopie ATR-IR afin d'acquérir des données brutes (aires de pics) pouvant confirmer ou infirmer la spéciation théorique proposée à la fin du chapitre 1. Des mesures relatives à l'association des extractants seront aussi entreprises afin de vérifier que le modèle construit par Beltrami *et al.* repose sur des hypothèses réalistes. La technique analytique utilisée dans ce cas est l'osmométrie à pression de vapeur (VPO). Enfin, l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA-TOPO sera étudiée au moyen de méthodes potentiométriques. Des constantes apparentes d'extraction, extrapolées en constantes thermodynamiques dans le cas du D2EHPA, seront calculées.

La troisième et dernière partie constitue le cœur de l'étude. Dans ce chapitre, un modèle fondé sur une équation d'état d'électrolytes sera construit pour représenter la thermodynamique de l'uranium(VI) en milieu phosphorique. Il reprendra les hypothèses du chapitre 1 sur la spéciation de l'uranium et sera validé sur les données d'aires collectées dans le chapitre 2. Une fois la spéciation et les coefficients d'activité générés par ce modèle, ceux-ci seront introduits dans le modèle d'extraction afin de représenter l'isotherme d'extraction de l'uranium(VI) en fonction de la concentration en acide phosphorique. Le modèle d'extraction sera ensuite affiné pour prendre en compte l'extraction de l'eau et de l'acide. Il convient de noter que les écarts à l'idéalité dans cette phase n'ont pas été estimés dans ce travail (on négligera l'influence des coefficients d'activités en phase organique sur la constante d'extraction).

Pour finir, une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus dans cette étude. Nous serons également amenés à décrire les travaux qui pourraient être entrepris afin de compléter celle-ci.

* : Lück, T., Pétition présentée devant le Parlement Européen,
www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/peti/cm/922/922967/922967fr.pdf,
2012

Chapitre 1 : Contexte de l'étude

1) Récupération de l'uranium des phosphates naturels : un enjeu pour demain

1) L'énergie nucléaire

L'approvisionnement des populations en énergie est un des défis majeurs du XXI^{ème} siècle. De nombreux pays ont ainsi vu leurs besoins exploser ces 10 dernières années et la tendance est encore à l'augmentation comme le montrent les projections présentées sur la figure 1. La demande mondiale en électricité aura selon toute vraisemblance doublé entre 2002 et 2030.

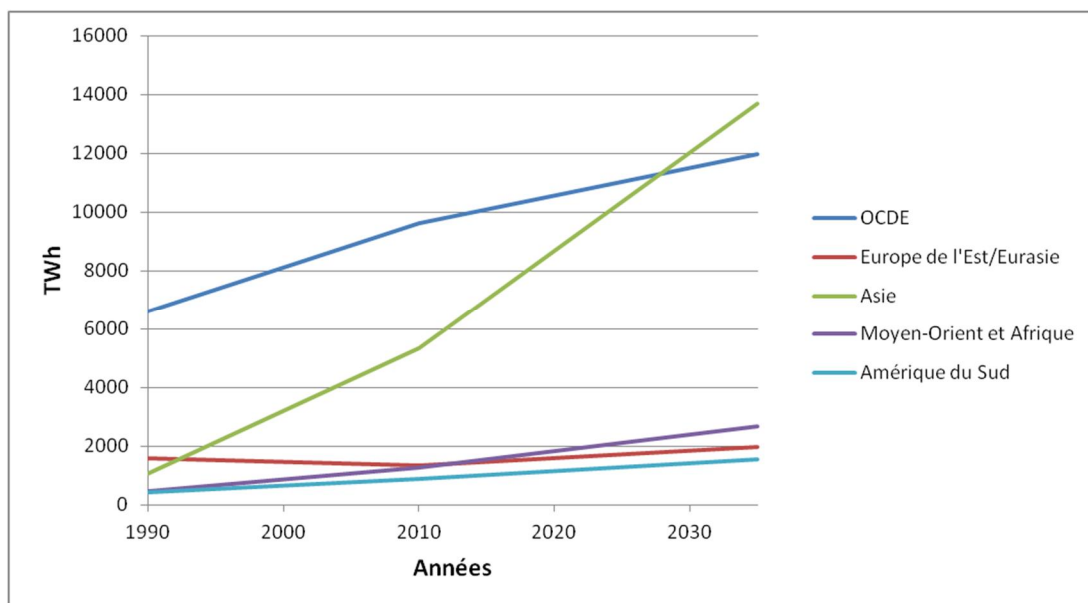


Figure 1 : Consommation d'électricité réelle et attendue par région du monde sur la période 1990 – 2035^[1]

La technologie nucléaire civile, développée au début des années 1950, est une réponse envisageable pour satisfaire de tels besoins. Elle possède trois avantages de poids :

- Elle est compétitive. En effet, le rapport « Energies 2050 »^[2] remis en février 2012 au ministre français chargé de l'industrie a montré que même si son coût d'investissement est nettement plus élevé que celui inhérent à la technologie thermique au gaz naturel ou au charbon, le prix du kWh électrique nucléaire reste inférieur (5,6 centimes d'euros pour 1 kWh « nucléaire » contre 6,7 pour 1 kWh « charbon » et 6,9 pour 1 kWh « gaz », à titre d'exemple, 1 kWh « éolien » coûte 7,3 centimes et 1 kWh « solaire photovoltaïque » coûte 15 centimes). Qui plus est, l'évolution du marché des combustibles fossiles ainsi que les mesures de taxation des industries polluantes entreprises par certains pays rendront encore moins rentable l'électricité issue des ressources fossiles. La forte compétitivité de la technologie nucléaire est principalement due au faible coût de sa matière première, à savoir l'uranium naturel.

- Elle ne produit pratiquement pas de gaz à effet de serre, ce qui est loin d'être une caractéristique à négliger quand on connaît les ravages du réchauffement climatique. Plus précisément, le dioxyde de carbone est responsable d'au moins 60% de l'augmentation de l'effet de serre induit par les activités humaines. Or la production mondiale d'électricité est une des principales sources de CO₂ (elle est à l'origine des rejets de 40% du CO₂, soit 9,5 milliard de tonnes annuelles à l'échelle planétaire). Le diagramme suivant donne les masses minimales et maximales de CO₂ produites pour 1 kWh obtenu au moyen des technologies actuelles.

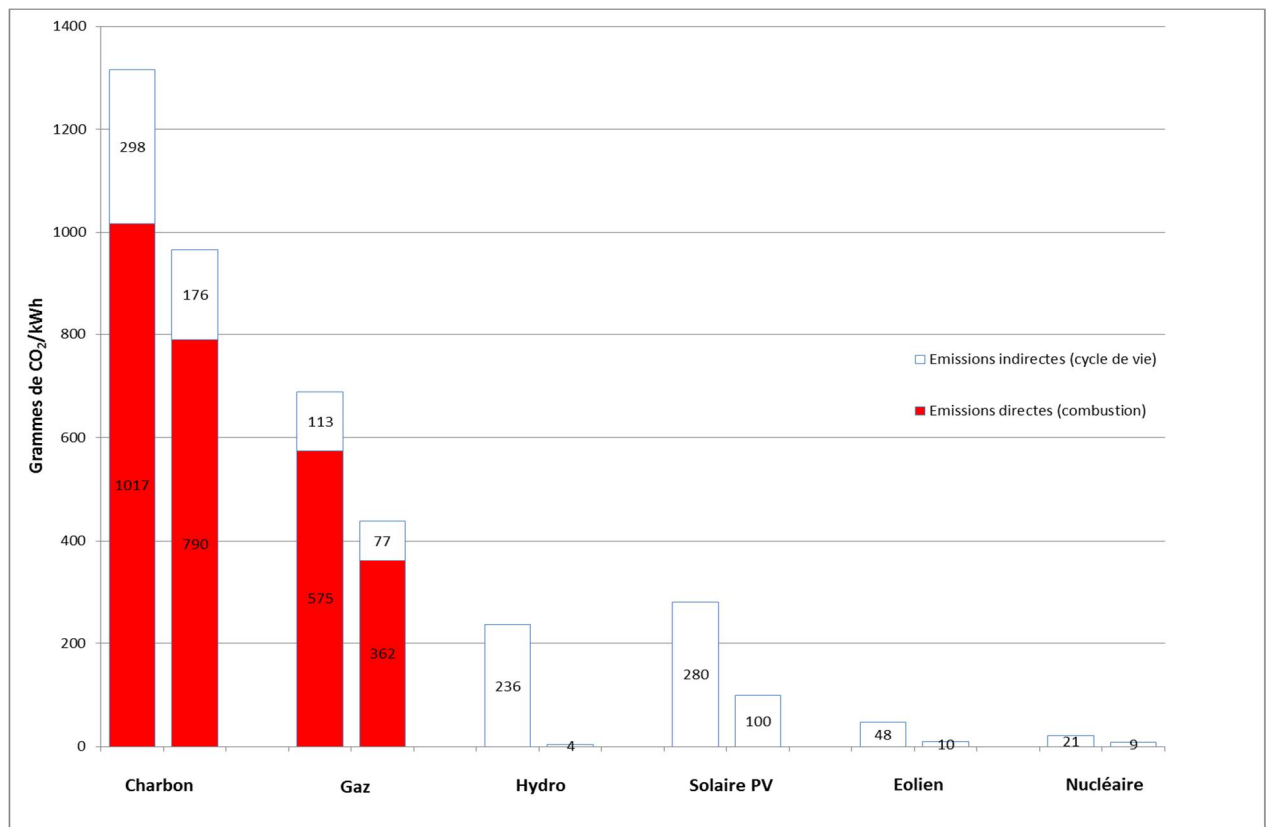


Figure 2 : Masses de CO₂ rejetées par kWh d'électricité produit par les technologies les plus répandues en 2000^[3] (les barres doubles indiquent la gamme)

Ceci vient donc souligner l'intérêt du nucléaire qui produit, pour 1 kWh d'électricité, entre 9 et 21 g de CO₂ et ce uniquement à cause du cycle de vie du combustible. Malgré tout, le problème de la gestion des déchets ne permet pas de classer l'énergie nucléaire parmi les énergies dites « propres » ou « vertes » même si elle est à l'origine de nettement moins de déchets que l'énergie thermique et qu'une partie de ces déchets peut être réutilisée.

- Elle est sûre. Même si les accidents de Three Mile Island en 1979, de Tchernobyl en 1986 et de Fukushima en 2011 resteront gravés dans les mémoires, des statistiques établies par l'Institut Paul Scherrer en Suisse révèlent que, sur la période 1970 - 2005, la technologie nucléaire est à l'origine de 31 décès directs, soit bien moins que les autres méthodes de production d'électricité^[4]. Elle est en effet loin derrière les

technologies hydroélectrique (ruptures de barrages : environ 30000 morts) et thermique au charbon (intoxications, effondrement de mines et « coups de grisou » : près de 32000 morts). Cependant, ce chiffre de 31 morts est à nuancer car les décès indirects dus aux radiations sont difficilement quantifiables (en 2005, l'Agence Internationale à l'Energie Atomique estimait ainsi à 4000 morts le bilan total de la catastrophe de Tchernobyl^[5]).

Fin 2010, la technologie nucléaire fournissait un peu moins de 13% de l'électricité mondiale.

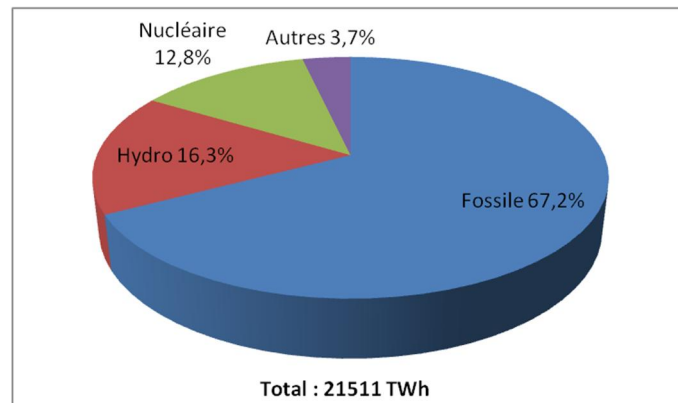


Figure 3 : Parts des différentes industries dans la production d'électricité en 2010^[6]

On comptait au total 440 réacteurs en fonctionnement dans 31 pays (58 rien qu'en France), ce qui représente une puissance nette de 375 GW, soit une consommation annuelle d'environ 63875 tonnes d'uranium. Malgré les politiques entreprises par certains pays (Japon, Allemagne, Belgique, etc.) après l'accident de Fukushima, l'AIEA table sur une puissance nucléaire mondiale en 2035 de 540 GW dans l'hypothèse basse et de 746 GW dans l'hypothèse haute, soit une augmentation comprise entre 44 et 99% et ce principalement en Asie de l'Est et en Europe hors UE. Les besoins annuels mondiaux en uranium des centrales nucléaires devraient ainsi se situer entre 97645 et 136385 tonnes en 2035^[7].

2) Les sources d'uranium

Les 63875 tonnes d'uranium consommées en 2010 provenait à 85% de la production mondiale (soit 54670 tonnes, 6% de plus qu'en 2009 et 25% de plus qu'en 2008), les 15% restant ayant été couverts avec de l'uranium déjà extrait (sources dites « secondaires » telles que les stocks publics et privés excédentaires, la conversion de l'uranium hautement enrichi de qualité militaire en uranium faiblement enrichi, le réenrichissement de résidus d'uranium appauvri et le retraitement du combustible usé). Cette année-là, 22 pays se sont déclarés producteurs d'uranium mais 8 d'entre eux produisaient à eux seuls 93% de l'uranium mondial. Il s'agit du Kazakhstan (33%), du Canada (18%), de l'Australie (11%), de la Namibie (8%), du Niger (8%, avec notamment les mines d'Arlit exploitées par AREVA qui sont les principales pourvoyeuses de l'uranium français), de la Russie (7%), de l'Ouzbékistan (5%) et des USA (3%).

Selon l'AIEA^[7], les ressources conventionnelles en uranium (primaires et secondaires) seront plus que suffisantes pour satisfaire les besoins des centrales nucléaires jusqu'en 2035 dans le cas de l'hypothèse haute. Cependant, même si certains facteurs contribuent actuellement à une baisse du prix de l'uranium (politiques de sortie du nucléaire consécutives à l'accident de Fukushima, découvertes de gisements de gaz naturel bon marché, climat financier peu propice aux investissements, etc.), il devrait remonter sous peu du fait de l'augmentation des coûts de production et de la forte demande des pays émergents.

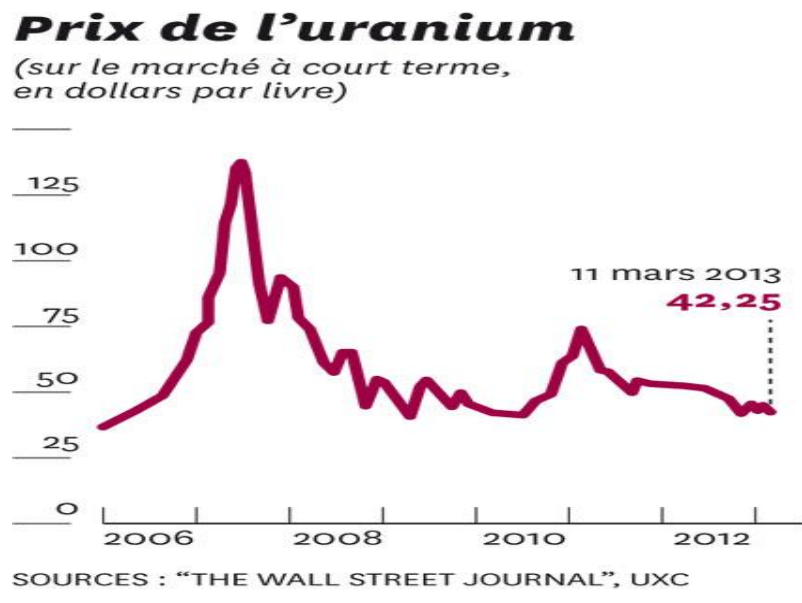


Figure 4 : Evolution du prix de la livre d'uranium entre 2006 et 2013^[8]

Pour diminuer cette pression qui s'exercerait presque totalement sur les mines du fait de la diminution des stocks militaires, il paraît essentiel de diversifier les apports d'uranium. Les ressources dites « non conventionnelles » pourraient ainsi devenir rentables dans les années à venir. On peut en distinguer quatre types :

- Les minerais de phosphate^[7] : historiquement, c'est la seule ressource non conventionnelle à partir de laquelle de l'uranium a déjà été exploité industriellement. Ainsi, la Belgique produisit, à partir de phosphates marocains, 686 tonnes d'uranium entre 1975 et 1999. Durant la période 1954 – 1962, en pleine guerre froide, les USA parvinrent à récupérer 17150 tonnes d'uranium à partir de phosphates provenant de Floride. Cet uranium était très largement destiné à un usage militaire. Dix ans plus tard commença une seconde vague de production à partir des phosphates, cette fois-ci affectée à un usage civil. Le Kazakhstan aurait également extrait près de 40000 tonnes d'uranium à partir de phosphates issus de dépôts organiques marins. Dans les années 1990, l'extraction de l'uranium à partir des phosphates fut arrêtée faute d'une rentabilité suffisante. Actuellement, seul le Brésil prévoit d'investir dans ce secteur. Sa première usine devrait être inaugurée en 2015 et devrait pouvoir produire 970 tonnes

d'uranium par an. Selon Hilton *et al.*^[9], au maximum 11000 tonnes d'uranium par an (ce qui représente environ 20% de la production actuelle) pourraient être extraites mondialement de l'acide phosphorique en équipant les usines le produisant avec des dispositifs d'extraction par solvant.

- Les schistes noirs (ampélites)^[7] : en Finlande, des minerais à basses teneurs en sulfures polymétalliques contiendraient environ 0,0017% d'uranium. Alors que le nickel, le zinc, le cuivre et le cobalt sont extraits après biolixiviation des minerais, rien n'est actuellement prévu pour l'uranium. Pour remédier à cela, la compagnie qui exploite le site prévoit de rajouter un circuit d'extraction par solvant. A terme, le dispositif pourrait produire 350 tonnes d'uranium par an. En Suède, de l'uranium (jusqu'à 0,014%) a été détecté dans des schistes alumineux, ce qui représenterait au total une réserve de près de 600000 tonnes de métal. Cet uranium pourrait commencer à être extrait dans un avenir proche.
- L'eau de mer^[7] : ressource contenant des quantités d'uranium gigantesques (plus de 4 milliards de tonnes), son exploitation reste délicate du fait des faibles concentrations de métal à récupérer (entre 3 et 4 ppb). Entre 1950 et 1980, l'Allemagne, l'Italie, le Royaume-Uni, le Japon et les USA menèrent des recherches sur le sujet. A l'heure actuelle, seuls les deux derniers poursuivent leurs investigations. Le Japon a par exemple mis au point une installation capable de produire 1200 tonnes d'uranium par an par adsorption de l'eau de mer sur un polymère mais son coût d'exploitation reste trop élevé pour être rentable.
- Les autres sources^[7] : trois compagnies (Gold One, Gold Fields et Harmony Gold) ont récemment développé des programmes de recherche afin de récupérer l'uranium présent dans les résidus (stériles) issus des mines d'or d'Afrique du Sud. Deux autres entreprises (Sparton Resources et Holgoun) tentent également de traiter les cendres de charbon afin d'en retirer l'uranium. Chacune de ces méthodes pourrait fournir quelques centaines de tonnes d'uranium par an.

Comme nous pouvons le constater, la source non conventionnelle qui paraît la plus intéressante tant au niveau des tonnages obtenus que de la facilité de mise en œuvre de la méthode d'extraction est l'acide phosphorique. Nous allons donc maintenant nous pencher plus en détails sur la production et les principales utilisations de cet acide. Nous chercherons notamment à comprendre comment l'uranium contenu dans les minerais initiaux se retrouve dans le produit final et quelles sont les conséquences d'une telle présence.

3) L'acide phosphorique : production et utilisations

L'acide phosphorique est produit à partir de minéraux du groupe des apatites et principalement à partir de la fluoroapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Ces roches contiennent de

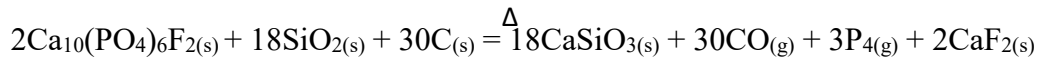
nombreuses impuretés métalliques dont de l'uranium entre 30 et 300 ppm. Ces impuretés sont récapitulées dans le tableau 1 pour des minerais d'origines diverses :

Tableau 1 : Composition de diverses roches phosphatées^[10](NC : Non Communiqué)

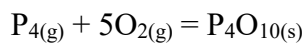
<u>Composés</u>	<u>Russie</u>	<u>Afrique du Sud</u>	<u>Maroc</u>	<u>USA</u>	<u>Sénégal</u>	<u>Togo</u>
<i>Composition (en % massiques)</i>						
P_2O_5	38,9	36,8	33,4	34,3	36,7	36,7
CaO	50,5	52,1	50,6	49,8	50,0	51,2
SiO_2	1,1	2,6	1,9	3,7	5,0	4,5
F	3,3	2,2	4,0	3,9	3,7	3,8
CO_2	0,2	3,5	4,5	3,1	1,8	1,6
Al_2O_3	0,4	0,2	0,4	1,1	1,1	1,0
Fe_2O_3	0,3	0,3	0,2	1,1	0,9	1,0
MgO	0,1	1,1	0,3	0,3	0,1	0,1
SrO	2,9	0,3	0,1	NC	NC	NC
<i>Composition (en ppm)</i>						
<i>Terres rares</i>	6200	4800	900	600	NC	NC
U_3O_8	11	134	185	101	124	NC
As	10	13	13	11	18	12
Cd	1,2	1,3	15	9	53	53
Cr	19	1	200	60	6	NC
Cu	37	102	40	13	NC	NC
Hg	33	0,1	0,1	0,02	0,2	0,6
Ni	2	2	35	28	NC	NC
Pb	NC	11	10	17	5	NC
Zn	20	6	200 - 400	70	NC	NC

Il existe deux procédés permettant de transformer le minerai brut en acide phosphorique :

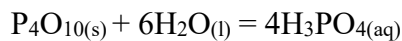
- Le procédé thermique : les phosphates sont ici réduits en présence de silice et de coke dans un four à une température d'environ 1500°C selon l'équilibre :



Le phosphore blanc gazeux produit se consume à l'air pour donner de l'oxyde phosphore(V) P_4O_{10} :

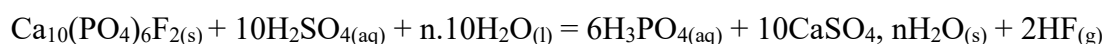


Cet oxyde est ensuite hydrolysé en acide phosphorique :



Ce procédé donne un acide de haute pureté mais est peu à peu abandonné au profit du procédé par voie humide qui intègre une étape de lixiviation suivie d'étapes de purification notamment par extraction liquide-liquide^[11]. Seul 5% de la production mondiale d'acide phosphorique est issue du procédé thermique car la voie humide reste la plus rentable et la plus adaptée.

- Le procédé par voie humide : il consiste en l'attaque des roches phosphatées par un acide minéral fort tel l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Ce dernier est le seul acide à former un précipité insoluble avec le calcium initialement présent (le phosphogypse $\text{CaSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$), le chlorure et le nitrate de calcium étant tous deux solubles dans le milieu réactionnel, ce qui nécessite l'ajout d'une étape supplémentaire au procédé afin de les éliminer (par extraction par solvant, échange d'ion ou précipitation^[12]). Actuellement, l'acide sulfurique est utilisé pour lixivier 75% des phosphates extraits et ce suivant l'équilibre:



Il convient de noter que pour produire 1 tonne d'acide phosphorique à 54% en P_2O_5 , il faut en moyenne 3 tonnes de minerai et 2,7 tonnes d'acide sulfurique pur, 5 tonnes de phosphogypse étant également formées durant l'opération. L'acide fluorhydrique produit réagit en partie avec la silice présente dans le minerai pour former du tétrafluorure de silicium gazeux SiF_4 . Ce dernier est récupéré avec l'excès de HF pour éviter toute pollution. Il peut également réagir avec l'eau pour former l'acide hexafluorosilicique H_2SiF_6 . Celui-ci peut alors précipiter sous forme de fluorosilicates

de sodium et de potassium qui encrassent les installations mais qui peuvent être valorisés (fluorination de l'eau, verres, cryolithes, ...). Le schéma de principe du procédé est le suivant :

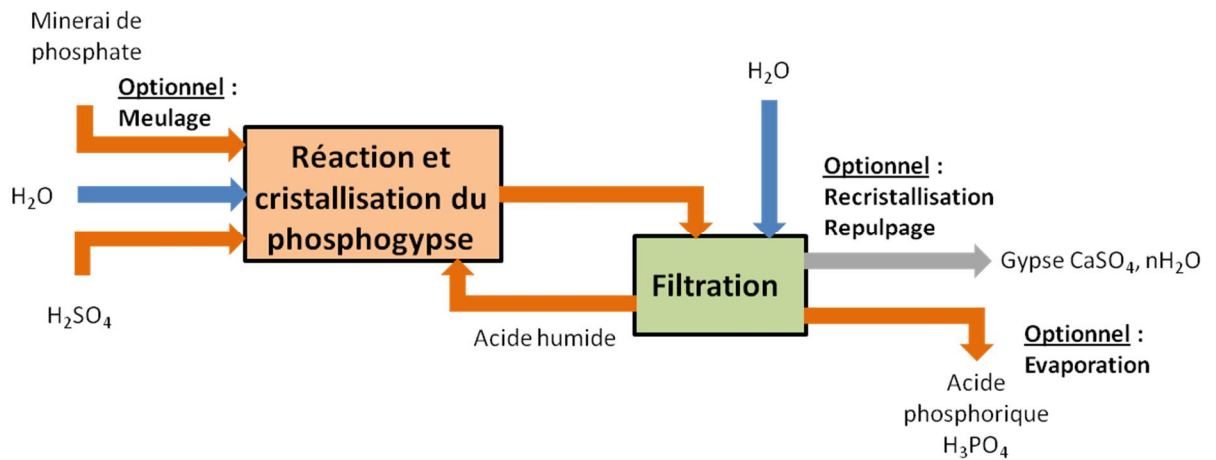


Figure 5 : Schéma de principe du procédé de production de l'acide phosphorique par voie humide^[13]

Le phosphogypse formé possède une structure cristalline différente (c'est-à-dire un nombre de molécules d'eau associées n différent) selon la température de travail, la composition des minerais utilisés (% de P_2O_5) et la concentration de l'acide sulfurique utilisé^[10].

On peut ainsi distinguer 3 sous-catégories du procédé par voie humide selon le phosphogypse formé :

1. Le procédé dihydrate : c'est le procédé le plus courant (Rhône-Poulenc, Prayon, etc.). Le minerai est d'abord broyé puis attaqué par de l'acide sulfurique à 98,5%. Une filtration à l'aide d'un filtre rotatif permet ensuite de séparer l'acide phosphorique du phosphogypse. L'acide obtenu est relativement peu concentré même s'il est produit avec un très bon rendement.
2. Le procédé hémihydrate donne de l'acide très concentré et ne nécessite pas de broyage préalable du minerai du fait de conditions de réaction plus dures que dans le cas du procédé dihydrate. Il est en revanche plus difficile à maîtriser car le phosphogypse a tendance à se réhydrater. L'acide obtenu est concentré mais son rendement est légèrement plus faible que celui du procédé dihydrate (le phosphogypse contient donc plus de P_2O_5).
3. Le procédé anhydre qui n'est actuellement plus utilisé à l'échelle industrielle principalement à cause de sa température de consigne trop élevée qui entraînait une rapide corrosion des installations et un coût énergétique supérieur.

Le tableau suivant présente les différentes caractéristiques de ces 3 procédés :

Tableau 2 : Caractéristiques des 3 procédés de production de l'acide phosphorique par voie humide

<u>Procédé</u>	<u>CaSO₄, nH₂O</u>	<u>Température de travail (°C)</u>	<u>Concentration de l'acide obtenu (%P₂O₅)</u>	<u>Rendement global en phosphates</u>
Dihydrate	n = 2	70 - 80	26 - 32	94 - 96
Hémihydrate	n = 1/2	90 - 110	40 - 46	90 - 94
Anhydre	n = 0	120 - 130	50 – 55	> 90

La production mondiale de P₂O₅ sous forme d'acide phosphorique s'élevait à près de 39,9 millions de tonnes en 2010. Le principal producteur était alors la Chine devant les USA, le Maroc, la Russie et la Tunisie. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, les roches phosphatées contiennent divers métaux dont du fer, de l'aluminium et du magnésium en quantités significatives. Ils contiennent également de l'uranium et du cadmium en quantités faibles mais non-négligeables. La majeure partie de ces métaux est dissoute par l'acide sulfurique lors de l'étape de lixiviation des minerais et se retrouve donc dans l'acide phosphorique. On considère par exemple qu'au moins 80% de l'uranium présent dans la roche se retrouve dans l'acide. Ce dernier doit alors subir une purification plus ou moins poussée suivant le produit désiré (alimentaire, pharmaceutique ou fertilisant). Pour illustrer ce fait, voici la composition d'un acide phosphorique marocain à 30% P₂O₅ fourni par l'Office Chérifien des Phosphates (le plus gros exportateur mondial d'acide phosphorique) et analysé par AREVA Mines. Cet acide a été produit par voie humide (procédé dihydrate) et n'a pas été purifié :

Tableau 3 : Composition d'un acide phosphorique marocain à 30% en P₂O₅ produit par voie humide

<u>Eléments</u>	<u>Teneur (mg/L)</u>	<u>Eléments</u>	<u>Teneur (mg/L)</u>	<u>Eléments</u>	<u>Teneur (mg/L)</u>
Al	1840	Mg	2800	U	144
As	17,9	Mo	3,52	Nb	0,310
Cd	20,4	Ti	45,6	Nd	9,34
Cr	258	V	221	Y	93,7
Fe	2170	Th	4,25	Zr	28,8

Les usages dévolus aux acides phosphoriques dépendent donc de leurs puretés. La figure suivante montre ainsi que l'acide phosphorique produit par voie humide sans étape de purification servira plutôt à la fabrication d'engrais (devenir de 90% de l'acide phosphorique

mondial qui est transformé en phosphate d'ammonium monoammonique, diammonique ou en superphosphate triple) alors que celui qui a été purifié ou produit par voie thermique sera utilisé dans les industries agroalimentaire et pharmaceutique.

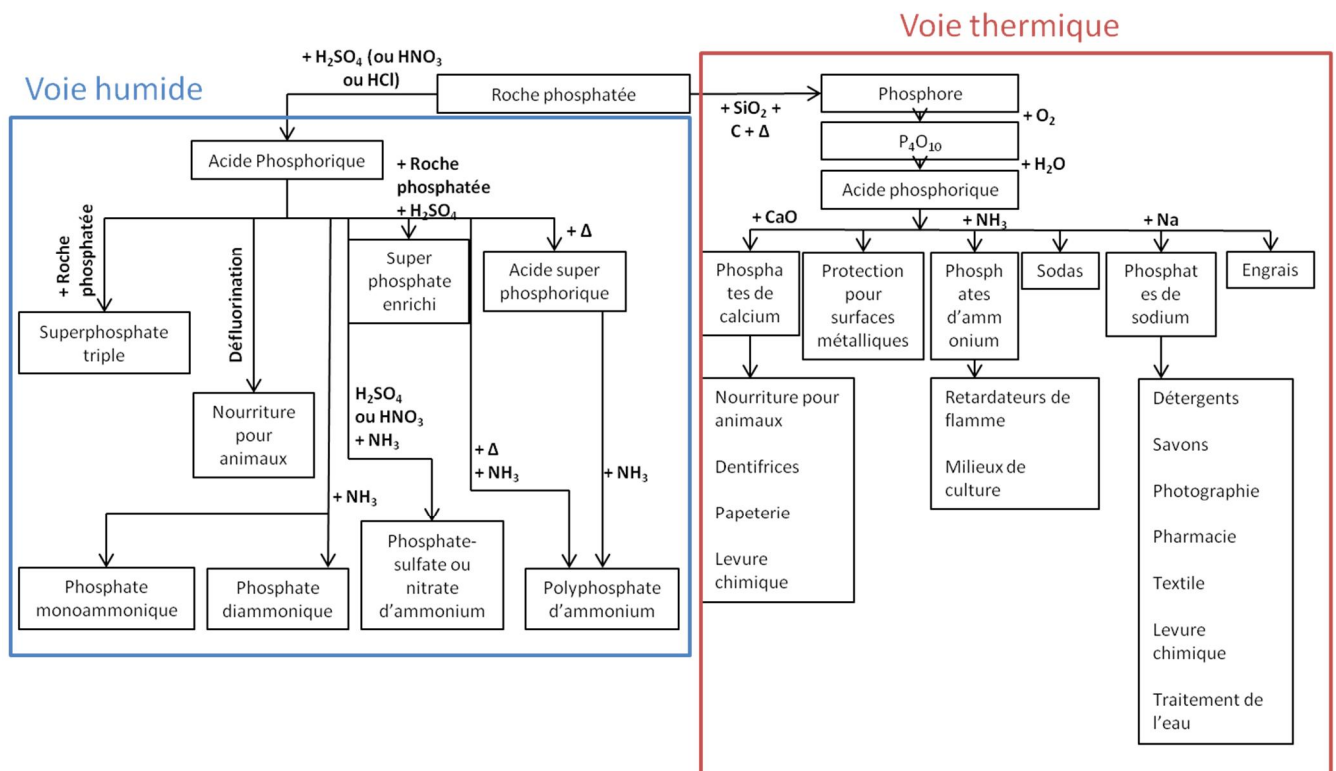


Figure 6 : Utilisations de l'acide phosphorique suivant le procédé de production^[14]

Nous avons donc vu comment était produit l'acide phosphorique et les différents usages que l'on peut en faire dans l'industrie. Il apparaît que la récupération de l'uranium (ainsi que des autres métaux lourds tel le cadmium) à partir de cet acide est à la fois un enjeu économique (valorisation de ces impuretés) et un enjeu sanitaire (les métaux se retrouvant ensuite dans les engrais phosphatés). L'évolution attendue de la réglementation européenne concernant la pollution des sols rend aujourd'hui nécessaire l'extraction de l'uranium présent l'acide phosphorique (le phosphogypse est également à traiter car il contient des radionucléides insolubles dans l'acide comme le radium par exemple^[14]).

4) Récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique

Plusieurs techniques furent envisagées. Elles sont présentées ci-dessous :

- L'extraction par solvant, qui fut la seule technique utilisée à l'échelle industrielle. Elle présente en effet des avantages conséquents : c'est une opération unitaire dont la technologie est mature et elle ne nécessite pas d'équipements très coûteux tout en étant facile à mettre en œuvre en continu. En revanche, elle nécessite une étape préliminaire de conditionnement de l'acide visant notamment à optimiser sa température et son potentiel redox ainsi qu'à éliminer toute trace de solide et de matière organique pour

éviter la formation de crasses. Les coûts d'investissement et d'exploitation relatifs à cette étape sont assez élevés. Qui plus est, l'acide phosphorique ainsi traité peut contenir des traces de solvants organiques et la rentabilité du procédé est intimement liée à la quantité d'uranium dissoute dans l'acide. Une fois l'uranium transféré en phase organique à l'aide d'un extractant ou d'un mélange d'extractants, celui-ci est désextrait puis précipité sous forme de carbonates mixtes de sodium ou d'ammonium et d'uranyle.

- Les résines échangeuses d'ions : cette technologie connut un franc succès au début des années 1980 non seulement pour traiter l'acide phosphorique mais également l'acide sulfurique. Comparée à l'extraction par solvant, elle possède en effet certains avantages : elle peut traiter de l'acide phosphorique même pauvre en uranium pour des coûts faibles, elle ne contamine pas l'acide et elle est peu affectée par la concentration en acide et par sa température. Cependant, même si certaines résines polymères imprégnées d'extractants ou possédant des groupes fonctionnels amino-phosphoniques se révèlent efficaces^{[15]-[19]}, leurs faibles capacité et sélectivité vis-à-vis de l'uranium ne permettent pas leur utilisation industrielle. Une fois l'uranium fixé par ces résines, il peut être désorbé/désextrait au moyen d'un éluant acide ou basique. Autre inconvénient : il n'existe à l'heure actuelle aucun procédé continu utilisant cette technologie, la densité des résines étant trop faible comparée à celle de l'acide phosphorique pour permettre la formation d'un lit fluidisé.
- La précipitation : ce fut la première méthode utilisée industriellement pour récupérer l'uranium de l'acide phosphorique. En effet, au début des années 1950, The Blockson Chemical Company développa un procédé dans lequel l'uranium(VI) était réduit et précipité sous forme de dioxyde d'uranium UO_2 par ajout de dithionite de sodium. Le précipité obtenu était ensuite lavé et redissous dans de l'acide sulfurique dans des conditions oxydantes. Le carbonate de sodium était alors utilisé pour obtenir un nouveau précipité contenant entre 40 et 60% de U_3O_8 ^[20]. Une méthode alternative consistait à faire coprecipiter l'uranium au degré d'oxydation +IV avec le phosphogypse, à lixivier ce dernier avec un acide minéral et à récupérer l'uranium (extraction par solvant, échange d'ions ou précipitation au fluorure d'ammonium)^{[21]-[24]}. Ces procédés présentaient certains points forts : ils étaient applicables pour une large gamme de concentration en H_3PO_4 et on ne risquait pas de contaminer l'acide avec des solvants organiques. Leur efficacité était en revanche intimement liée à la nature du minerai car les phénomènes de précipitation sont fortement affectés par la concentration et la nature des ions présents dans le milieu.

Le tableau suivant regroupe les principales caractéristiques des techniques présentées ci-dessus dans le cadre de notre étude :

*Tableau 4 : Caractéristiques des techniques de récupération de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique
(0 : faible, + : moyen et ++ : élevé)*

<u>Techniques</u>	<u>Coût</u>	<u>Efficacité d'extraction</u>	<u>Sélectivité</u>	<u>Capacité de traitement</u>
<i>Extraction par solvant</i>	++	++	++	++
<i>Echange d'ions</i>	+	++	+	+
<i>Précipitation</i>	++	+	0	++

Nous pouvons donc conclure que, compte tenu des différences résumées dans le tableau 4, les techniques les plus prometteuses pour récupérer l'uranium(VI) à partir de l'acide phosphorique concentré sont l'extraction par solvant et les résines échangeuses d'ions. En effet, ce sont des technologies matures mais qui nécessitent toutes deux une description fine de la spéciation des métaux en solution afin d'être mises en œuvre de façon optimale. Dans ce travail, nous avons fait le choix de nous focaliser sur l'extraction par solvant. Nous allons donc maintenant présenter la théorie qui lui est associée en mettant l'accent sur les paramètres à maîtriser pour réussir une extraction optimale.

II) L'extraction par solvant : généralités et définitions

1) Utilisations

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire de fractionnement qui demeure très utilisée dans l'industrie et ce depuis des années 1940. Elle intervient dans des secteurs aussi variés que l'hydrométallurgie, la pétrochimie, l'industrie nucléaire, l'agroalimentaire ou encore la pharmacie et l'industrie cosmétique. Son principe est très simple mais, comme nous allons le voir dans cette partie, son efficacité est liée à un grand nombre de phénomènes physico-chimiques plus ou moins complexes. Il consiste en la mise en contact d'une solution dite d'alimentation qui contient les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide, pratiquement non miscible dans la première, appelée solvant. Le solvant est formulé de telle façon qu'il extrait sélectivement un ou plusieurs solutés. Le solvant enrichi en soluté(s) est appelé extrait alors que la solution d'alimentation appauvrie en soluté(s) est quant à elle appelée raffinat. Sous l'action de la gravité (parfois assistée par d'autres forces comme la force centrifuge ou un champ électrique), l'extrait et le raffinat peuvent être ensuite séparés. La figure suivante présente un schéma de principe du procédé.

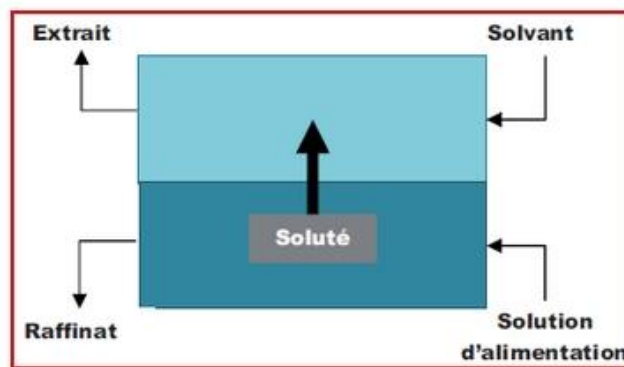


Figure 7 : Schéma de principe du procédé d'extraction liquide-liquide

Industriellement, l'extraction liquide-liquide s'est imposée comme une alternative à la distillation. Elle est plus particulièrement utilisée dans les cas suivants :

- Séparation de composés de températures d'ébullition voisines (certains hydrocarbures)
- Séparation de composés de températures d'ébullition élevées (nécessitant un chauffage et/ou un vide trop important)
- Séparation d'azéotropes
- Séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques, vitamines, etc.)
- Concentration et purification de solutions aqueuses (hydrométallurgie)

2) Les différents types d'extraction

Il existe ainsi 3 types de systèmes biphasiques dans lesquels l'extraction liquide-liquide peut être mise en œuvre : les systèmes « phase aqueuse/phase aqueuse » (séparations de protéines par exemple), les systèmes « phase organique/phase organique » (répandus pour séparer des hydrocarbures de températures d'ébullition proches) et les systèmes « phase aqueuse/phase organique ». Ce sont ces derniers systèmes qui sont mis en œuvre en hydrométallurgie.

Dans ces systèmes, le solvant organique utilisé contient le plus souvent différents constituants : un diluant, présent en très large excès par rapport aux autres constituants, un ou plusieurs extractants, principaux responsables du transfert du ou des solutés, et un ou plusieurs modificateurs chargés de contrôler certaines propriétés du système (densité, viscosité, tension interfaciale, solubilité du ou des extractant(s), etc.). Tous les solvants contiennent au moins un diluant.

Les systèmes d'extraction liquide-liquide « phase aqueuse/phase organique » peuvent être divisés en deux classes :

- Les extractions dites « non compensées » pour lesquelles il y a transfert d'une phase à l'autre d'une molécule ou d'un agrégat d'ions globalement neutre, l'alimentation ne faisant ici que s'appauvrir.

- Les extractions dites « par échanges d'ions ». Dans ce cas, l'alimentation s'appauvrit en soluté(s) mais reçoit en retour une nouvelle espèce ou s'enrichit en une espèce déjà présente.

Ces deux classes peuvent être divisées à leur tour en plusieurs sous-classes qui sont récapitulées dans le tableau suivant (le surlignage indique qu'une espèce se trouve en phase organique, l'absence de surlignage qu'elle est en phase aqueuse) :

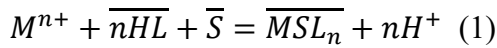
*Tableau 5 : Les différents types d'extraction liquide-liquide, * : TBP = Tributylphosphate, MIBC = Méthylisobutylcétone, HDNNS = Acide dinonylnaphtalène sulfonique, D2EHPA = Acide bis(2-ethylhexyl)phosphorique, TOPO : Oxyde de trioctylphosphine*

<u>Classes</u>	<u>Réactions types</u>	<u>Exemples</u>
<i>Extractions non compensées</i>		
<u>Extraction simple de molécules</u>	Purement physique	Extraction de la caféine en milieu aqueux par l'acétate d'éthyle ^[25]
<u>Extraction simple d'agrégats d'ion</u>	$M^{n+} + nCD^- = \overline{M(CD)_n}$	Extraction du césium en milieux aqueux par le tétraphénylborate de sodium ^[26]
<u>Extraction de sel ou d'acides à l'aide d'extractants solvatants</u>	$M^{n+} + nX^- + \overline{S} = \overline{MX_nS}$ $H^+ + A^- + \overline{S} = \overline{HAS}$	Extraction de l'uranium en milieu nitrique par le TBP* ^[27] Extraction de l'acide phosphorique par la MIBC* ^[28]
<u>Extraction d'acide à l'aide d'extractants basiques</u>	$H^+ + A^- + \overline{B} = \overline{BH^+}, A^-$	Extraction de l'acide sulfurique par des amines ^[29]
<i>Extraction par échange d'ions</i>		
<u>Extraction par échange de cations (simple, avec formation de chélates ou avec un mélange synergique)</u>	$M^{n+} + n(\overline{H^+}, \overline{L^-}) = \overline{M^{n+}, nL^-} + nH^+$ $M^{n+} + n\overline{HL} = \overline{ML_n} + nH^+$ $M^{n+} + n\overline{HL} + \overline{S} = \overline{MSL_n} + nH^+$	Extraction du zirconium par le HDNNS* ^[30] Extraction du zinc par le D2EHPA* ^[31] Extraction de l'uranium en milieu phosphorique par le mélange D2EHPA-TOPO* ^[32]

Extraction par échange d'anions	$MX^- + \overline{(Q^+, P^-)} = P^- + \overline{Q^+}MX^-$	Extraction de l'uranium en milieu chlorhydrique par la trioctylamine ^[33]
---------------------------------	---	--

3) Grandeurs caractéristiques

Nous allons maintenant définir les grandeurs caractéristiques associées à l'opération d'extraction par solvant. Considérons la réaction globale d'extraction suivante (il s'agit d'une réaction d'extraction par échange de cations en présence d'un mélange synergique, cas qui sera illustré dans la suite de ce travail) :



On définit la constante d'extraction thermodynamique K_{ex}° associée à (1) :

$$K_{ex}^\circ = \frac{(aH^+)^n \cdot \overline{aMSL_n}}{aM^{n+} \cdot (\overline{aHL})^n \cdot \overline{aS}}$$

où les a_i désignent les activités des espèces impliquées dans la réaction. En pratique, on utilise souvent une constante apparente K_{ex} définie par la relation suivante :

$$K_{ex} = \frac{[H^+]^n [\overline{MSL_n}]}{[M^{n+}] [\overline{HL}]^n [\overline{S}]}$$

où les valeurs entre crochets peuvent être des concentrations molaires, des molalités ou des fractions molaires.

Les constantes K_{ex}° et K_{ex} sont reliées par l'équation suivante :

$$K_{ex}^\circ = K_{ex} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^n \cdot \overline{\gamma_{MSL_n}}}{\gamma_{M^{n+}} \cdot \overline{\gamma_{HL}}^n \cdot \overline{\gamma_S}}$$

où les γ_i sont les coefficients d'activités des différentes espèces (dans l'échelle des concentrations molaires, des molalités ou des fractions molaires).

On définit également le coefficient de distribution D_M comme étant le rapport de la concentration totale du soluté M dans la phase organique (indépendamment de sa forme chimique) et de la concentration totale de ce même soluté dans la phase aqueuse. Il s'agit d'un paramètre déterminé expérimentalement qui donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases. Il permet donc de quantifier l'efficacité du système d'extraction utilisé. Dans le cas de l'extraction de M selon l'équation (1) et en l'absence d'ions complexants en phase aqueuse, il vient :

$$D_M = \frac{[\overline{M}]}{[M]} = \frac{[\overline{MSL_n}]}{[M^{n+}]} = K_{ex} \cdot \frac{[\overline{HL}]^n [\overline{S}]}{[H^+]^n} = \underbrace{K_{ex}^\circ}_A \cdot \underbrace{\frac{\gamma_{M^{n+}} \cdot \overline{\gamma_{HL}}^n \cdot \overline{\gamma_S}}{\gamma_{H^+}^n \cdot \overline{\gamma_{MSL_n}}}}_B \cdot \underbrace{\frac{[\overline{HL}]^n [\overline{S}]}{[H^+]^n}}_C \quad (2)$$

On peut alors définir le rendement d'extraction en % :

$$R = \frac{[\overline{M}]}{[M] + [\overline{M}]} = \frac{D_M}{1 + D_M}$$

Le facteur de sélectivité $\alpha_{M/N}$ est quant à lui défini comme étant le quotient des coefficients de distribution d'un soluté M et d'un soluté N pris dans les mêmes conditions. Il nous renseigne donc sur la sélectivité du système d'extraction mis en œuvre.

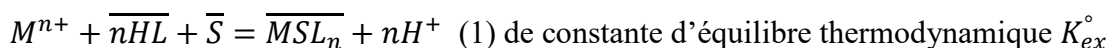
$$\alpha_{M/N} = \frac{D_M}{D_N}$$

4) Influences des écarts à l'idéalité et de la spéciation

Comme nous pouvons le constater dans l'expression (2), le coefficient de distribution dépend de plusieurs facteurs :

- La température du système par l'intermédiaire de K_{ex}° et des coefficients γ (termes A et B)
- Les écarts à l'idéalité dans les phases aqueuse et organique, représentés par le terme B de l'expression
- Les concentrations en extractant et en co-extractant, ainsi que l'acidité de la phase aqueuse, à-travers le terme C . Il est à noter ici que l'extractant et/ou le co-extractant peuvent subir des réactions d'auto-association (par exemple formation de dimères) et/ou d'agrégation (association extractant - co-extractant) susceptibles d'affecter les concentrations de ces derniers figurant dans le terme C
- L'existence de réactions « parasites » de la réaction (1) comme l'extraction d'impuretés qui consomment une partie des extractants et impactent ainsi le terme C
- L'existence de réactions « compétitives » par exemple en présence d'ions complexants en phase aqueuse capables d'y retenir M sous la forme de complexes

Les deux cas de réactions défavorables à l'extraction de M les plus fréquemment rencontrés pour les équilibres de la forme de (1) sont les réactions de complexation en phase aqueuse et d'association des extractants en phase organique. En effet, comme nous l'avons vu précédemment pour l'uranium, les minerais sont souvent lixiviés au moyen d'acides forts tels que HNO_3 , HCl ou encore H_2SO_4 . Ainsi, la phase aqueuse obtenue possède un pH très bas et le soluté métallique M que l'on souhaite récupérer s'y trouve rarement sous forme cationique M^{n+} mais plutôt lié à un ou plusieurs ligands minéraux (Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , etc.). Considérons qu'une réaction de complexation en phase aqueuse ait lieu en parallèle de la réaction d'extraction (1). Le système contient donc les deux équilibres suivant :



$M^{n+} + mA^- = MA_m^{n-m}$ (3) de constante d'équilibre thermodynamique β_m°

Le coefficient de distribution D_M s'écrit alors :

$$D_M = \frac{[M]}{[M]} = \frac{[MSL_n]}{[M^{n+}] + [MA_m^{n-m}]} = \frac{[MSL_n]}{[M^{n+}] \cdot \left(1 + \beta_m^\circ \cdot \frac{\gamma_{M^{n+}} \gamma_{A^-}^m}{\gamma_{MA_m^{n-m}}} [A^-]^m\right)} =$$

$$K_{ex}^\circ \cdot \frac{\gamma_{M^{n+}} \gamma_{HL}^n \gamma_S}{\gamma_{H^+}^n \gamma_{MSLn}} \cdot \frac{[HL]^n [S]}{[H^+]^n} \cdot \frac{1}{\left(1 + \beta_m^\circ \cdot \frac{\gamma_{M^{n+}} \gamma_{A^-}^m}{\gamma_{MA_m^{n-m}}} [A^-]^m\right)} \quad (4)$$

On voit ici clairement l'influence de la complexation sur le coefficient de distribution. En effet, plus la constante β_m° est grande et plus la concentration en ligand A^- est élevée, plus la réaction (1) est défavorisée et donc plus le coefficient de distribution D_M est faible.

Certains extractants couramment utilisés dans l'industrie ont la particularité de former des agrégats en phase organique. Ils peuvent ainsi s'auto-associer et/ou constituer des agrégats mixtes avec un éventuel co-extractant (cas des mélanges synergiques). Considérons maintenant qu'une réaction d'auto-association en phase organique se produise en parallèle de la réaction d'extraction (1). Le système contient donc les deux équilibres suivant :

$M^{n+} + nHL + \bar{S} = \overline{MSL_n} + nH^+$ (1) de constante d'équilibre thermodynamique K_{ex}°

$m\overline{HL} = \overline{(HL)_m}$ (5) de constante d'équilibre thermodynamique K_m°

Le coefficient de distribution D_M devient :

$$D_M = \frac{[M]}{[M]} = \frac{[MSL_n]}{[M^{n+}]} = K_{ex}^\circ \cdot \frac{\gamma_{M^{n+}} \gamma_{HL}^n \gamma_S}{\gamma_{H^+}^n \gamma_{MSLn}} \cdot \frac{\left(m \sqrt{\frac{[(HL)_m] \gamma_{(HL)_m}}{K_m^\circ \gamma_{HL}^m}} \right)^n \cdot [S]}{[H^+]^n} \quad (6)$$

Ainsi, plus la constante d'association K_m° est grande, moins il y a de molécules d'extractant HL disponibles pour participer à (1) et donc plus D_M est faible.

Nous pouvons donc conclure qu'il est primordial de tenir compte à la fois des diverses réactions susceptibles d'affecter directement ou indirectement l'extraction du soluté d'intérêt et des écarts à l'idéalité qui impactent les équilibres chimiques. Nous allons maintenant examiner plus en détails les moyens théoriques et expérimentaux qui pourraient nous permettre de déterminer ces écarts.

III) Les écarts à l'idéalité

1) Activité dans les mélanges

Dans un mélange, l'activité chimique a_i d'un constituant i est définie par rapport à un état de référence du potentiel chimique μ_i de i :

$$\mu_i - \mu_i^{ref} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{ref}} \quad (7)$$

Avec :

R la constante des gaz parfaits (en J/(K.mol))

T la température (en K)

f_i la fugacité de i , l'indice ref correspondant à l'état de référence choisi

Pour les solutés présents dans nos systèmes, nous choisissons comme état de référence l'état infiniment dilué dans le solvant considéré (convention asymétrique). Pour ce dernier, l'état de référence sera le corps pur à l'état liquide à la pression et à la température de l'équilibre.

On écrit alors :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{ref}} \quad (8)$$

D'où il vient :

$$\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i \quad (9)$$

2) Les coefficients d'activité : estimation et mesure

On appelle « grandeurs d'excès » toute fonction thermodynamique décrivant l'écart entre les propriétés d'une solution réelle et les propriétés d'une solution idéale. On peut ainsi écrire, pour l'enthalpie libre G d'une solution réelle:

$$G^E = G - G^{id} \quad (10)$$

Avec G^E l'enthalpie libre d'excès et G^{id} l'enthalpie libre de la solution idéale associée.

Sachant que : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$, on a, d'après (9) :

$$G = \sum_i n_i \mu_i^{ref} + \sum_i n_i RT \ln a_i \quad (11)$$

Et

$$G^{id} = \sum_i n_i \mu_i^{ref} + \sum_i n_i RT \ln x_i \quad (12)$$

Avec n_i le nombre de moles du constituant i et x_i sa fraction molaire.

D'où :

$$G^E = \sum_i n_i RT \ln \frac{a_i}{x_i} \quad (13)$$

En introduisant le coefficient d'activité $\gamma_{i,x}$ de i dans l'échelle des fractions molaires défini par :

$$\gamma_{i,x} = \frac{a_i}{x_i} \quad (14)$$

Il vient :

$$G^E = \sum_i n_i RT \ln \gamma_{i,x} \quad (15)$$

Nous avons donc ici la relation entre l'enthalpie libre d'excès d'un mélange et les coefficients d'activité de ses différents constituants. Il convient de noter que ces coefficients d'activité sont dans l'échelle des fractions molaires et non dans l'échelle des concentrations molaires comme ceux qui apparaissent dans (2). Ainsi, pour modéliser un coefficient de distribution, il nous faudra convertir ces coefficients (voir Annexe 1).

On peut aussi obtenir les coefficients d'activité à l'aide de la relation :

$$RT \ln \gamma_{i,x} = \mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (16)$$

Cette relation permet notamment de déterminer les coefficients d'activité des différents constituants d'un mélange à partir des modèles thermodynamique dits « d'enthalpie libre d'excès » ou plus simplement de « G^E ».

Par ailleurs, on définit le coefficient de fugacité d'un constituant i d'un mélange de la manière suivante :

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P x_i} \quad (17)$$

Avec P la pression (en Pa)

Or on a, par définition :

$$f_i = f_i^{ref} \gamma_{i,x} x_i = f_i^{id} \gamma_{i,x} \quad (18)$$

où f_i^{id} est la fugacité de i dans la solution idéale associée

En posant $\varphi_i^{ref} = \frac{f_i^{ref}}{P}$, il vient :

$$\varphi_i = \gamma_{i,x} \cdot \varphi_i^{ref} \quad (19)$$

On peut exprimer très simplement le coefficient de fugacité de i à partir de l'énergie libre résiduelle A^{res} du mélange définie par :

$$A^{res}(T, V, x_i) = A(T, V, x_i) - A^\#(T, V, x_i) \quad (18)$$

Où $^\#$ indique la propriété à l'état de gaz parfait et V le volume total du mélange (en m³).

On a ainsi la relation :

$$\ln \varphi_i = \ln \gamma_{i,x} \cdot \varphi_i^{ref} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^{res}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln(Z) \quad (19)$$

Avec Z le facteur de compressibilité, $Z = \frac{PV}{nRT}$ où n est le nombre total de moles dans le mélange ($n = \sum_i n_i$)

Nous obtenons ainsi la relation entre l'énergie libre d'Helmoltz résiduelle d'un mélange et les coefficients d'activités de ses constituants dans l'échelle des fractions molaires. C'est cette relation qui permet de calculer les coefficients d'activité de chaque constituant à partir des modèles dits « d'équation d'état ». Cependant, certains de ces modèles, comme nous le verrons dans le sous-chapitre 1-III)-4)-b), se présentent sous la forme d'expressions mathématiques du type $P = f(T, v)$ avec $v = \frac{V}{n}$ le volume molaire du mélange en m^3/mol . Il est alors plus pratique d'utiliser la relation suivante pour déduire directement les coefficients d'activité de la pression P :

$$\ln \varphi_i = \ln \gamma_{i,x} \cdot \varphi_i^{\text{réf}} = \int_{\infty}^V \left(-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \frac{1}{V} \right) dV - \ln(Z) \quad (20)$$

Dans certains cas, ces coefficients d'activité peuvent être déterminés expérimentalement à l'aide des méthodes suivantes :

- Abaissement du point de cristallisation (cryoscopie)
- Elévation du point d'ébullition (ébulliométrie)
- Abaissement de la tension de vapeur (tonométrie)
- Equilibre entre deux phases liquides par l'intermédiaire d'une phase gazeuse (méthode isopiétique)
- Mesure de force électromotrice avec ou sans jonction liquide
- Etude de solubilité
- Diffusion

3) Particularités des électrolytes

Dans une solution électrolytique telle la solution d'alimentation d'un système d'extraction par solvant, la présence de cations implique nécessairement la présence d'anions pour assurer l'électroneutralité. Expérimentalement, il est impossible d'atteindre séparément le coefficient d'activité de l'anion et celui du cation qui lui est associé. Il a donc été introduit la notion de coefficient d'activité moyen γ_{\pm} . Ainsi, pour un électrolyte fort (totalement dissocié) $A_p B_q$ dans un solvant s , on a :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^q \gamma_-^p)^{\frac{1}{p+q}} \quad (21)$$

L'activité du solvant est quant à elle couramment exprimée à l'aide d'une autre grandeur appelée coefficient osmotique ϕ . Il est défini par :

$$\phi = -\frac{x_s \ln a_s}{\sum_j x_j} \quad (22)$$

Avec :

x_s la fraction molaire du solvant s

a_s l'activité du solvant s

x_j la fraction molaire de l'ion j

Il est possible, dans le cas d'un binaire du type $A_p B_q - s$, de déterminer le coefficient d'activité moyen à partir du coefficient osmotique et ce grâce à la formule suivante, tirée de la relation de Gibbs-Duhem :

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^x (\phi - 1) d \ln x \quad (23)$$

Avec $x = 1 - x_s$

Néanmoins, dans le cas d'une solution aqueuse contenant plusieurs sels, comme cela est quasiment toujours le cas en hydrométallurgie, il n'est pas possible d'obtenir par l'expérience les coefficients d'activité moyens. Il nous faut alors estimer ces coefficients au moyen de modèles thermodynamiques.

4) Les modèles thermodynamiques

Comme nous l'avons vu précédemment, deux types de relations peuvent nous permettre de remonter aux coefficients d'activité que l'on soit en milieu aqueux ou organique : la relation (16) mettant en jeu l'enthalpie libre d'excès G^E et les relations (19) et (20) utilisant respectivement l'énergie libre d'Helmoltz A et la pression P . Ainsi, deux types de modèles pourront être distingués : les modèles « d'enthalpie libre d'excès » (ou de « G^E ») et les équations d'état. Nous allons maintenant présenter brièvement ces modèles et nous choisirons ensuite deux d'entre eux (un premier pour décrire la phase organique et un second pour la phase aqueuse) pour mener à bien ce travail.

a) *Les modèles d'enthalpie libre d'excès*

Le tableau suivant présente une sélection des modèles de « G^E » permettant d'estimer les coefficients d'activité des différents constituants d'un mélange :

Tableau 6 : Les différents modèles d'enthalpie libre d'excès, * : TBP = Tributylphosphate

<u>Modèle</u>	<u>Expression</u>	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>	<u>Domaine d'utilisation</u>	<u>Exemple</u>
Debye-Hückel et polynômes dérivés					
Debye-Hückel ^[34] (DH) et ses extensions ^{[35]-[37]}	$\ln(\gamma_i) = -\frac{A^{DH} \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I_m}}{1 + B^{DH} \cdot a \cdot \sqrt{I_m}}$ $I_m = \frac{1}{2} \cdot \sum_i m_i Z_i^2$ la force ionique de la solution (mol/kg) A^{DH} et B^{DH} deux constantes dépendant de la nature du solvant et de la température a le diamètre effectif de l'ion i (Å)	Simple Prédictifs	Domaines d'application très limités	Electrolytes de force ionique inférieure à 0,1 mol/kg	Thermodynamique de l'uranium(VI) en milieu dihydrogénophosphate ^[38]
Brönsted-Guggenheim-Scatchard (Specific ion Interaction Theory, ou SIT) ^{[39]-[41]}	$\ln(\gamma_i) = f^{DH}(I_m) + \sum_j \varepsilon_{i,j} m_j$ $f^{DH}(I_m)$ une fonction de Debye-Hückel de I_m $\varepsilon_{i,j}$ un paramètre binaire ajustable	Simple Peu de paramètres à ajuster	Limité en force ionique Non applicable aux systèmes contenant d'autres molécules que celles du solvant	Electrolytes de force ionique de l'ordre de quelques mol/kg	Thermodynamique de l'uranium(VI) en milieu sulfate ^[42]
Pitzer ^[43]	$\frac{G^E}{RTn_w M_w} = F^{DH}(I_m) + \sum_{ij} \lambda_{i,j} m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k$ $n_w M_w$ la masse totale de solvant eau (kg) $\lambda_{i,j}$ un paramètre binaire ajustable $\mu_{i,j,k}$ un paramètre ternaire ajustable	Simple Précis Flexible (nombre de paramètres modulable) Beaucoup de paramètres publiés	Limité en force ionique Peu adapté aux systèmes contenant d'autres molécules que celles du solvant	Electrolytes de force ionique inférieure à 6 mol/kg	Modélisation des propriétés d'équilibre du système H ₃ PO ₄ -H ₂ O ^[44]
Théorie des solutions régulières					
Scatchard-Hildebrand ^{[45]-[46]}	$\ln \gamma_i = \frac{v_i^*}{RT} \cdot (\delta_i - \bar{\delta})^2$	Simple Prédictif	Ne représente pas les	Mélanges de composés	Coefficients d'activité des complexes nitrate

	v_i^* le volume molaire de i (cm ³ /mol) δ_i un paramètre ajustable appelé paramètre de solubilité d'Hildebrand de i (MPa ^{1/2}) $\bar{\delta} = \sum_i \phi_i \delta_i$ $\phi_i = \frac{x_i v_i^*}{\bar{v}}$ $\bar{v} = \sum_i x_i v_i^*$ x_i la fraction molaire de i		interactions électrostatiques Peu précis lorsque les constituants d'un mélange ont des comportements (donc des δ_i) proches	apolaires	d'uranyle-TBP* dans divers hydrocarbures ^[47]
Modèles de composition locale					
Wilson ^[48]	$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j \Lambda_{i,j} x_j \right) - \sum_k \frac{x_k \cdot \Lambda_{k,i}}{\sum_j x_k \cdot \Lambda_{k,j}}$ $\Lambda_{i,j}$ un paramètre ajustable	Applicable qu'il y ait ou non des ions Prise en compte des interactions entre les molécules Pas de limitation due aux molalités ou aux concentrations (travail en fraction molaire)	Manque de signification physique Pas de prise en compte des effets de la pression Ne peut représenter les démixtions liquide-liquide	Tout mélange	Thermodynamique de l'échange d'ions entre des résines acides et des solutions de chlorure de nickel et de cuivre ^[49]
Non-Random Two Liquids : NRTL ^[50] (et extension pour	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \cdot \tau_{j,i} \cdot \exp(-\alpha_{j,i} \cdot \tau_{j,i})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{k,i} \cdot \tau_{k,i})} + (g^E)^{DH}$	Applicable qu'il y ait ou non des ions	Manque de signification physique	Tout mélange	Modélisation des propriétés d'excès et d'équilibre liquide-

électrolytes e-NRTL ^[51])	$\alpha_{j,i} = \alpha_{i,j}$ $\tau_{i,j}$, $\tau_{j,i}$ et $\alpha_{i,j}$ des paramètres ajustables En pratique, on prend souvent $\alpha_{i,j}$ constant (sa valeur dépend de la nature des espèces présentes dans le système étudié)	Prise en compte des interactions entre les molécules Pas de limitation due aux molalités ou aux concentrations (travail en fraction molaire)	Pas de prise en compte des effets de la pression		vapeur du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[52]
UNIQUAC ^[53] (et extension pour électrolytes ^[54])	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}$ $- \sum_i x_i \cdot q_i \cdot \ln \left(\sum_j \theta_j \psi_{j,i} \right)$ $+ \left(\frac{g^E}{RT} \right)^{DH}$ $\theta_i = \frac{x_i q_i^*}{\sum_j x_j q_j^*}$ $\phi_i = \frac{x_i r_i^*}{\sum_j x_j r_j^*}$ Z le nombre de coordination (nombre de molécules en interaction avec une molécule centrale, en pratique souvent fixé à 10) r_i^* et q_i^* des paramètres de taille du corps pur correspondant respectivement au volume et à la surface	Applicable qu'il y ait ou non des ions Prise en compte des interactions entre les molécules Pas de limitation due aux molalités ou aux concentrations (travail en fraction molaire) Prédictif quand les paramètres	Manque de signification physique Pas de prise en compte des effets de la pression Plus de paramètres ajustables que les autres modèles de composition locale	Tout mélange	Modélisation des équilibres vapeur-liquide-solide dans des solutions aqueuses acides ^[55]

	$\psi_{i,j}$ et $\psi_{j,i}$ deux paramètres ajustables	ajustables sont calculés par une méthode de contribution de groupe (UNIFAC ^[56])			
--	---	--	--	--	--

Comme nous pouvons le constater dans le tableau ci-dessus, plusieurs modèles d'enthalpie libre d'excès pourraient nous permettre de décrire précisément notre phase aqueuse. Cependant, les plus simples d'entre eux demeurent limités en termes de force ionique et les autres nécessitent l'ajustement de nombreux paramètres et ne possèdent pas de sens physique. Nous avons donc décidé d'estimer les écarts à l'idéalité dans la phase aqueuse de notre système d'extraction au moyen d'une équation d'état pour électrolytes.

Concernant les écarts à l'idéalité dans la phase organique, la théorie des solutions régulières de Scatchard-Hildebrand^{[45], [46]} nous paraît particulièrement intéressante. En effet, elle est très simple d'utilisation (peu de paramètres à ajuster et nombre d'entre eux ont déjà été publiés) et permet de prédire avec une bonne précision les différents coefficients d'activité d'un mélange de composés apolaires ou peu polaires (ce qui est le cas du D2EHPA et du TBP par exemple, mais pas du TOPO). Elle est fondée sur l'approximation qu'un mélange isotherme de plusieurs composés sans apport d'entropie aura un volume égal à la somme des volumes de ses différents composés pris séparément.

Par ailleurs, elle a déjà été utilisée dans des systèmes d'extraction liquide-liquide pour calculer par exemple les coefficients d'activité des complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_2\text{-TBP}^{[47]}$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-TBP}^{[57]}$ dans divers hydrocarbures. Comme nous l'avons vu dans le tableau précédent, le coefficient d'activité d'un constituant i d'un mélange s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^*}{RT} \cdot (\delta_i - \bar{\delta})^2 \quad (24)$$

Avec :

v_i^* le volume molaire de i en cm^3/mol

δ_i le paramètre de solubilité d'Hildebrand de i dépendant de la température (la différence $\delta_i - \bar{\delta}$ ne dépend quant à elle que très peu de la température) en $\text{MPa}^{1/2}$

$\bar{\delta}$ le paramètre de solubilité moyen du mélange défini par :

$$\bar{\delta} = \sum_i \phi_i \delta_i$$

Où :

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^*}{\bar{v}}$$

$$\bar{v} = \sum_i x_i v_i^*$$

Avec x_i la fraction molaire de i

La relation (24) fut ensuite modifiée par Scott^[58] qui y inclut les corrections de volume de Flory-Huggins :

$$Ln \gamma_i = \frac{v_i^*}{RT} \cdot (\delta_i - \bar{\delta})^2 + Ln \left(\frac{v_i^*}{v} \right) + 1 - \frac{v_i^*}{v} \quad (25)$$

C'est cette relation, dite « relation d'Hildebrand-Scott », que nous utiliserons dans la suite de ce travail pour estimer les écarts à l'idéalité en phase organique dans les systèmes $H_2O/D2EHPA/Dodécane$ et $H_3PO_4/H_2O/D2EHPA/Dodécane$. Nous aurons alors accès aux constantes thermodynamiques d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par l'acide bis(2-ethylhexyl)phosphorique (D2EHPA). Cette relation a déjà été employée dans le cas de l'extraction du zinc en milieu chlorhydrique par le TBP^[59] et en milieu sulfate par le D2EHPA^[60].

b) Les équations d'état

Une équation d'état est une expression mathématique liant la pression P d'un système fermé et à l'équilibre à sa température T , à son volume V et à sa composition. On a ainsi :

$$P = P(T, v, x_i)$$

Avec $v = \frac{V}{n}$ le volume molaire du mélange en m^3/mol et n le nombre total de moles dans le mélange.

Une équation d'état peut également s'exprimer en fonction de l'énergie libre de Helmholtz A (parfois notée F) du mélange :

$$A = A(T, v, x_i)$$

Il est alors courant d'écrire l'équation d'état par rapport à l'énergie libre de Helmholtz résiduelle A^{res} :

$$\frac{A^{res}}{nRT} = \frac{a^{res}}{RT} = \frac{a - a^\#}{RT}$$

En posant $a = \frac{A}{n}$ et où $a^\#$ est l'énergie libre associée à un mélange de gaz idéaux de même composition, volume molaire et température que le mélange réel.

Contrairement aux modèles d'enthalpie libre d'excès, une équation d'état peut permettre, au moins dans le cas de certains modèles, de prédire les volumes molaires des phases et de déterminer des points critiques liquide-vapeur. Elle permet en théorie de restituer toutes les propriétés thermodynamiques résiduelles (potentiels chimiques, entropie, énergie interne, énergie libre, enthalpie, etc.) d'un corps pur ou d'un mélange alors qu'un modèle de « G^E » ne peut prédire que les équilibres de phases, les enthalpies et les entropies d'excès, à basse pression et loin des points critiques. En pratique, elles sont surtout utilisées pour modéliser les équilibres liquide-vapeur des mélanges.

Les équations d'état peuvent être divisées en trois classes :

- Les équations dérivées d'un développement du viriel, de forme générale :

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (26)$$

Où B et C sont des paramètres ajustables

Ces équations nécessitent un nombre infini de termes pour représenter convenablement un fluide dense. En pratique, on les tronque (ce qui les limite à l'étude des fluides de faibles densités) et/ou on leur adjoint un terme empirique qui étend leur domaine de validité. C'est par exemple le cas de l'équation de Benedict-Webb-Rubin (BWR), très utilisée pour décrire les hydrocarbures légers. Au-delà de leur limitation en densité, ce type d'équations d'état est difficilement applicable aux mélanges. Cependant, ce modèle, limité aux premiers coefficients, est souvent utilisé pour la modélisation des phases vapeurs à pression modérée.

- Les équations issues de la théorie de Van der Waals. Elles sont sous la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+ubv+wb^2} \quad (27)$$

Avec :

$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$ le covolume (volume molaire à pression infinie) en m³/mol

$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega)$

$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$

P_c, T_c la pression et la température critique

$T_r = \frac{T}{T_c}$ la température réduite

ω le facteur acentrique de Pitzer qui indique la déviation à la sphéricité d'une molécule

Ω_a, Ω_b, u et w des paramètres dépendant de l'équation utilisée, tout comme la fonction α . Ils sont récapitulés dans le tableau suivant

Tableau 7 : Les équations d'état cubiques

Equation	u	w	Ω_a	Ω_b	α	m
<i>Van der Waals (VdW)</i>	0	0	$\frac{27}{64}$	$\frac{1}{8}$	0	0
<i>Redlich-Kwong (RK)</i>	1	0	$\frac{1}{9(2^{\frac{1}{3}} - 1)}$	$\frac{(2^{\frac{1}{3}} - 1)}{3}$	$\frac{1}{\sqrt{T_r}}$	0

<i>Soave-Redlich-Kwong (SRK)</i>	1	0	$\frac{1}{9(2^{\frac{1}{3}} - 1)}$	$\frac{(2^{\frac{1}{3}} - 1)}{3}$	$\left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$	$0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$
<i>Peng-Robinson (PR)</i>	2	-1	0,45724	0,07780	$\left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$	$0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$

Toutes ces équations possèdent un terme de répulsion (premier terme de l'équation (27)) et un terme d'attraction (second terme de (27)). Des termes supplémentaires peuvent leur être ajoutés pour prendre en compte les interactions inhérentes aux électrolytes (électrostatique et solvation). On obtient alors des équations adaptées à la description des électrolytes contenant des molécules autres que le solvant (exemple de l'équation Cubic Plus Association, CPA^[61], ou de l'équation de Fürst et Renon^[62] décrite plus loin). L'équation VdW représente mal les volumes molaires et les tensions de vapeur. L'équation RK décrit mieux les volumes mais pas les pressions de vapeur. Les équations plus récentes (SRK et PR) modélisent quant à elles convenablement ces deux grandeurs. Ce type d'équation peut se mettre sous la forme :

$$Z^3 + AZ^2 + BZ + C = 0 \quad (28)$$

C'est pour cela qu'elles sont souvent nommées « équations d'état cubiques ».

- Les équations construites dans le cadre de la Statistical Associating Fluid Theory (SAFT).

La partie physique de ces équations est composée de trois termes distincts :

$$\left(\frac{a-a^0}{RT}\right) = \left(\frac{a-a^0}{RT}\right)_{Seg} + \left(\frac{a-a^0}{RT}\right)_{Chaîne} + \left(\frac{a-a^0}{RT}\right)_{Assoc} \quad (29)$$

Le premier terme (*Seg*) découpe les molécules en segments et traduit les interactions entre ces segments (attraction/répulsion), le deuxième terme (*Chaîne*) témoigne du fait que plusieurs segments peuvent s'assembler pour former des chaînes tandis que le troisième terme (*Assoc*) témoigne de la formation de liaisons associatives entre les segments telles que les liaisons hydrogène. On peut ensuite ajouter à cette partie un ou plusieurs termes afin de tenir compte des interactions dues à la présence d'ions. Un terme représentant leurs interactions à longue distance (électrostatique) doit dans ce cas encore être utilisé. L'ajout d'un terme de solvation est moins systématique car celle-ci peut être incluse dans terme de segment ou dans le terme associatif.

Ces équations modernes sont de plus en plus utilisées industriellement du fait de leur bonne précision et de leur large champ d'application (fluides pétroliers, solutions d'électrolytes, de polymères, etc.).

Parmi toutes ces modèles, l'équation pour électrolytes de Fürst et Renon^[62], qui dérive de l'équation SRK, nous semble particulièrement adaptée à la représentation des propriétés thermodynamiques de la phase aqueuse de notre système d'extraction. En effet, comme indiqué par Liddell^[63] dans sa revue, cette équation donne des résultats en très bon accord avec les valeurs expérimentales et ce pour un grand nombre de systèmes dans de larges gammes de concentrations. Qui plus est, elle ne nécessite souvent l'ajustement que de peu de paramètres (certains pouvant au besoin être calculés indépendamment) et peut parfois même se montrer prédictive. Nous allons donc maintenant décrire plus en détails ce modèle.

C'est une somme de 4 termes qui s'écrit comme il suit :

$$\left(\frac{a - a^0}{RT}\right) = \left(\frac{a - a^0}{RT}\right)_{RF} + \left(\frac{a - a^0}{RT}\right)_{SR1} + \left(\frac{a - a^0}{RT}\right)_{SR2} + \left(\frac{a - a^0}{RT}\right)_{LR} \quad (30)$$

Les deux premiers termes traduisent la contribution du solvant dans le système étudié. Le premier terme provient, comme nous l'avons vu, de l'équation SRK et est associé aux forces de répulsion:

$$\left(\frac{a - a^0}{RT}\right)_{RF} = \sum_k x_k \ln \left(\frac{x_k RT}{P_0(v - b)} \right) \quad (31)$$

Où b est le covolume, la somme s'effectuant sur tous les composés (ioniques et moléculaires)

Le second terme, attractif, décrit quant à lui les interactions à courte distance entre les molécules. Il est tiré lui aussi de l'équation SRK mais inclut également les contributions de Péneloux *et al.*^[64] (translation de volume) et de Schwartzentruber *et al.*^[65] (paramètre énergétique) :

$$\left(\frac{a - a^0}{RT}\right)_{SR1} = \frac{a^{SR}}{RT(b + c)} \ln \frac{v + c}{v + b + 2c} \quad (32)$$

Avec a^{SR} le paramètre énergétique et c le paramètre de translation de volume.

Nous avons :

$$b = b_{mol} + b_{ion}$$

$$a^{SR} = a_{mol}^{SR}$$

$$c = c_{mol}$$

Où *mol* fait référence aux espèces moléculaires et *ion* aux ions. Il est ainsi admis que ces derniers n'ont pas d'influence sur les paramètres a^{SR} et c .

Dans toute la suite de ce travail, on prendra :

$$b_{ion} = \sum_i x_i b_i \text{ avec } i \text{ un ion.}$$

$$c_{mol} = x_s c_s \text{ avec } s \text{ le solvant.}$$

Les paramètres b_{mol} et a_{mol}^{SR} sont quant à eux calculés différemment selon le nombre d'espèces moléculaires présentes dans le système étudié :

1. Si le système n'en contient qu'une seule, à savoir le solvant, on a alors :

$$b_{mol} = b_s = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \times \frac{RT_{c,s}}{P_{c,s}} \quad (33)$$

$$a_{mol}^{SR} = a_s^{SR} = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \times \frac{(RT_{c,s})^2}{P_{c,s}} \times \alpha(T_r, \omega) \quad (34)$$

$$\text{Avec } \sqrt{\alpha(T_r, \omega)} = 1 + m(\omega)(1 - \sqrt{T_r}) - p_1(1 - T_r)(1 + p_2 T_r + p_3 T_r^2) \quad (35)$$

p_1, p_2 et p_3 sont trois paramètres polaires tirés du travail de Schwartzentruber *et al.*^[65].

$$\text{Et nous avons : } m(\omega) = 0.48508 + 1.55191\omega - 0.15613\omega^2 \quad (36)$$

avec ω le facteur acentrique de Pitzer de s et $T_r = \frac{T}{T_{c,s}}$ la température réduite.

Les expressions de b_s et a_s^{SR} sont toutes deux issues de l'équation SRK.

Les p_i sont ajustés sur des données de pression de vapeur et c_s est ajusté sur des densités de liquide. Dans cette étude, les données expérimentales utilisées proviendront du travail de Lide^[66]. Les pressions et températures critiques ainsi que les facteurs acentriques de Pitzer seront quant à eux issus de la base de données du logiciel Aspen 11 réalisée par Daubert *et al.*^[67].

2. Si plusieurs espèces moléculaires coexistent dans le système (ce qui sera le cas avec l'eau et l'acide phosphorique), il convient de prendre en compte l'influence mutuelle de ces composés lors du calcul des paramètres b_{mol} et a_{mol}^{SR} . Des relations mathématiques ont ainsi été mises au point pour calculer ces paramètres à partir des paramètres de corps pur : ce sont les règles de mélange.

La règle de mélange choisie dans ce travail est la règle de mélange de Wong-Sandler^[68] car elle permet une représentation convenable des mélanges de composés polaires. Elle s'écrit :

$$b_{mol} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a^{SR}}{RT} \right)_{i,j}}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{b_i}{a_i^{SR}}}{RT} - \frac{g^E}{Ln(2)RT} \right)} \quad (37)$$

$$b_{mol} - a_{mol}^{SR} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a^{SR}}{RT} \right)_{i,j} \quad (38)$$

$$\text{Où } \left(b - \frac{a^{SR}}{RT} \right)_{i,j} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i^{SR}}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j^{SR}}{RT} \right) \right] \cdot (1 - l_{i,j}) \quad (39)$$

Avec $l_{i,j}$ un paramètre d'interaction binaire ajustable et b_i et a_i^{SR} respectivement le covolume et le paramètre énergétique de l'espèce moléculaire i prise pure. Ils peuvent être estimés à l'aide des relations (33) et (34) de la même manière que précédemment pour le solvant.

On notera qu'il faut d'abord déterminer b_{mol} avant de pouvoir accéder à a_{mol}^{SR} . Par ailleurs, l'équation (37) fait intervenir l'enthalpie libre d'excès g^E du mélange. Celle-ci doit être calculée au moyen d'un modèle d'enthalpie libre d'excès. Dans ce travail, c'est le modèle NRTL^[50] tel qu'il est décrit dans le tableau 6 qui sera utilisé à cet effet :

$$g^E = RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \cdot \tau_{j,i} \cdot \exp(-\alpha_{j,i} \cdot \tau_{j,i})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{k,i} \cdot \tau_{k,i})} \quad (40)$$

Au final, les paramètres ajustables présents dans ces deux premiers termes sont les covolumes b_i des ions et les paramètres liés à la règle de mélange, à savoir les l_{ij} ainsi que les τ_{ij} du modèle NRTL (on fixera dans toute la suite les $\alpha_{i,j}$ à 0,2 comme recommandé dans la publication originale de Renon et Prausnitz^[50]).

Les deux derniers termes décrivent les interactions entre les ions (et les molécules polaires considérées comme des solutés non chargés) et entre les ions et le solvant. Le second terme d'interactions à courte distance est une version modifiée de celui utilisé par Planche et Renon^[69] et par Ball et al.^[70]. Il correspond aux interactions de solvation entre les ions et le solvant mais tient aussi compte des interactions entre les ions. Il s'écrit de la manière suivante :

$$\left(\frac{a - a^0}{RT} \right)_{SR2} = - \sum_k \sum_l \frac{x_k x_l W_{k,l}}{v(1 - \xi_3)} \quad (41)$$

Où au moins une des deux espèces k et l est un ion.

Nous avons:

$$\xi_3 = \frac{N\pi}{6} \times \sum_k \frac{x_k \sigma_k^3}{v} \quad (42)$$

Où k peut être n'importe quelle espèce en solution.

Il est intéressant de noter que ce terme contient deux types de paramètres : les paramètres d'interactions $W_{k,l}$ et les diamètres des espèces solvatées σ_k .

Le dernier terme est le terme longue distance de Ball *et al.*^[70]. Il est issu de la théorie de la Mean Spherical Association (MSA) et quantifie les interactions électrostatiques dans la solution électrolytique :

$$\left(\frac{a - a^0}{RT} \right)_{LR} = -\frac{\alpha_{LR}^2}{4\pi} \times \sum_i \left(\frac{x_i Z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{\Gamma^3 v}{3\pi N} \right) \quad (43)$$

Où i est un ion et N le nombre d'Avogadro.

$$\Gamma \text{ est le paramètre d'écran calculé par : } 4\Gamma^2 = \alpha_{LR}^2 N \times \sum_i \frac{x_i}{v} \left(\frac{Z_i^2}{1 + \Gamma \sigma_i} \right)^2 \quad (44)$$

Et nous avons :

$$\alpha_{LR}^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 D R T} \quad (45)$$

D est la constante diélectrique de la solution. La loi de Pottel permet de définir l'évolution de la constante diélectrique avec la concentration en ions :

$$D = 1 + (D_s - 1) \left(\frac{1 - \xi_3''}{1 + \frac{\xi_3''}{2}} \right) \quad (46)$$

Où ξ_3'' est défini comme ξ_3 dans l'équation (42) mais, dans ce cas, seuls les ions sont considérés. D_s est la constante diélectrique du solvant et provient de l'étude de Hamer^[71].

Ce dernier terme contient donc lui aussi les diamètres solvatés des ions σ_i .

Nous pouvons donc en conclure que ce modèle contient trois types de paramètre ajustables :

- Les covolumes b_i des espèces non moléculaires
- Les diamètres solvatés σ_i des espèces non moléculaires (ceux des espèces moléculaires sont connus)

- Les paramètres binaires d'interaction W_{ij} où au moins un des deux composés i et j est un ion

Pour réduire le nombre de ces paramètres qui peut paraître rédhibitoire, nous pouvons faire certaines hypothèses :

1. Les paramètres binaires d'interaction entre deux anions et deux cations sont négligeables du fait des effets de répulsion induits par la charge
2. La relation suivante permet de relier les covolumes des ions à leurs diamètres :

$$\sigma_i = \sqrt[3]{\frac{6b_i}{N\pi}} \quad (47)$$

De plus, Fürst et Renon^[62] ont étudié un grand nombre d'électrolytes et ont montré que les paramètres b_i et W_{ij} peuvent être corrélés aux diamètres caractéristiques des ions à dilution infinie dans l'eau. Les covolumes des cations sont ainsi calculables par la relation suivante à partir des diamètres de Stokes σ_c^S :

$$b_c = \lambda_1 (\sigma_c^S)^3 + \lambda_2 \quad (48)$$

La solvation des anions étant moindre que celle des cations, la relation précédente peut être transposée aux anions en utilisant les diamètres de Pauling σ_a^P :

$$b_a = \lambda_1 (\sigma_a^P)^3 + \lambda_2 \quad (49)$$

D'autres corrélations ont été obtenues pour $W_{c,w}$, $W_{a,w}$ et $W_{c,a}$ où w fait référence à l'eau :

$$W_{c,w} = \lambda_3 \sigma_c^S + \lambda_4 \quad (50)$$

$$W_{a,w} = \lambda_3 \sigma_a^P + \lambda_4 \quad (51)$$

$$W_{c,a} = \lambda_5 (\sigma_c^S + \sigma_a^P)^4 + \lambda_6 \quad (52)$$

Les valeurs des paramètres de corrélations λ ont été ajustées par régression sur les coefficients osmotiques de nombreux électrolytes forts. Ces coefficients étaient issus du travail de Robinson et Stokes^[72]. Il est important de noter que λ_5 et λ_6 dépendent de la nature de l'anion mis en jeu. Ces corrélations permettent ainsi au modèle d'être, dans certains cas, prédictif avec une bonne précision.

La relation (19) présentée précédemment permet de dériver les coefficients d'activité de chaque constituant du mélange à partir de l'énergie libre résiduelle calculée à partir de cette équation d'état. C'est de cette manière que nous estimerons les écarts à l'idéalité dans la phase aqueuse de notre système d'extraction de l'uranium(VI).

c) Les modèles empiriques

Des modèles autres que les modèles d'enthalpie libre d'excès et que les équations d'état sont parfois utilisés pour déterminer les propriétés thermodynamiques (et notamment les coefficients d'activité) des espèces présentes dans les deux phases d'un système liquide-liquide.

Nous ne citerons ici que les modèles dits « d'hydratation ». Ils font intervenir des termes traduisant la formation d'une couche d'hydratation autour des ions. On peut par exemple citer la théorie des solutions simples^{[73]-[75]} qui repose sur l'idée que le paramètre essentiel pour la modélisation est l'activité d'eau. Ainsi, il a été observé expérimentalement que, dans certains cas, il est possible d'écrire :

$$\gamma_i = \frac{f_i(a_{H_2O})}{\sum_i c_i} \quad (53)$$

Avec :

γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i (ionique ou moléculaire autre que l'eau) dans l'échelle des concentrations

f_i la fonction d'hydratation caractéristique de i

a_{H_2O} l'activité d'eau de la solution

C_i la concentration de l'espèce i

Cette approche a été utilisée pour modéliser l'extraction liquide-liquide de l'uranium(VI)^[76] et du plutonium(IV)^[77] en milieu nitrique car les espèces présentes dans les mélanges ternaires mis en jeu obéissent à la relation (53). De plus, les données de binaires nécessaires à la modélisation sont disponibles dans la littérature.

Cependant, dans le cas qui nous intéresse, à savoir l'uranium en milieu phosphorique, rien ne nous dit que ce comportement « simple » existe. Qui plus est, les données relatives au système $H_3PO_4-H_2O$ sont, comme nous le verrons dans la suite à ce travail, soumises à controverse.

La théorie des solutions simples a aussi été mise à profit en phase organique. Ainsi, le coefficient d'activité $\overline{\gamma}_i$ d'un constituant i d'un mélange organique en équilibre avec une phase aqueuse d'activité d'eau a_{H_2O} peut ainsi être calculé à l'aide de la relation de Sergievskii^[78] modifiée par Dannus^[79] :

$$\overline{\gamma}_i = \overline{\gamma}_i^* \cdot \exp[\overline{s}_i^*(1 - a_{H_2O})] \quad (54)$$

Avec :

$\overline{\gamma}_i^*$ le coefficient d'activité de i dans la même phase organique mais en équilibre avec de l'eau pure ($a_{H_2O} = 1$)

\overline{s}_i^* le nombre de molécules d'eau solubilisées par i en phase organique pour une activité d'eau de 1

\overline{s}_i^* peut être déterminé expérimentalement en mesurant la quantité d'eau présente en phase organique. En revanche, $\overline{\gamma}_i^*$ n'est pas accessible, ce qui fait que les constantes d'extraction calculées au moyen de cette méthode ne sont que des constantes « effectives ». Elle reste quand même relativement simple à mettre en œuvre, ce qui lui vaut un certain succès.

Nous allons maintenant recenser les données de la littérature qui vont nous permettre de modéliser l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique au moyen des deux modèles précédemment décrits. Nous nous focaliserons notamment sur les équilibres chimiques à prendre en compte.

IV) Base de données pour la modélisation de l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique

L'objectif de ce dernier sous-chapitre est d'exposer les travaux ayant déjà fait l'objet de publications et ce afin de dégager les informations utiles à la modélisation de l'extraction de l'uranium de l'acide phosphorique. Nous nous intéresserons d'abord au milieu phosphorique sans uranium avant de nous focaliser sur les complexes uranium(VI)-phosphates. Nous présenterons ensuite les différents systèmes d'extraction de l'uranium(VI), choisirons celui qui nous semble le plus intéressant et insisterons sur les réactions d'association pouvant se produire entre les extractants mis en œuvre. Pour finir, nous nous intéresserons aux complexes de l'uranium en phase organique (complexes uranium-extractants).

1) Le milieu phosphorique : spéciation et modélisation

Les solutions aqueuses d'acide phosphorique peuvent être le siège de plusieurs types de réactions chimiques : des réactions de dissociation, bien connues, et des réactions de dimérisation, plus controversées. Nous allons maintenant nous pencher plus en détails sur ces réactions. Leurs constantes d'équilibres seront toutes exprimées, sauf indication contraire, dans l'échelle des concentrations molaires.

La première dissociation de l'acide phosphorique a fait l'objet de nombreux travaux. Elle s'écrit:



Sa constante d'équilibre thermodynamique se note donc:

$$K_1^\circ = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \times \frac{\gamma_{H_2PO_4^-} \times \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_3PO_4}}$$

Avec:

[] : concentration molaire d'une espèce (en mol/L)

γ_i : coefficient d'activité en échelle de concentrations de l'espèce i

Nous ne nous intéresserons dans ce chapitre qu'aux constantes déterminées à 25°C et en solution idéale ($\gamma = 1$), ce qui est le cas à force ionique nulle. Les valeurs de $pK_1^\circ = -\log(K_1^\circ)$ publiées dans la littérature sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau 8 : Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques de (E1) dans la littérature

pK_1°	<u>Auteurs</u>	<u>Méthodes</u>
1,99	Abbott et Bray ^[80] (recalculé à 25°C par Goldberg et al. ^[81])	Conductimétrie
2,16	Bjerrum et Unmack ^[82]	Potentiométrie avec jonction liquide
2,12	Lugg ^[83] (recalculé à 25°C par Goldberg et al. ^[81])	Conductimétrie
2,124	Nims ^[84]	Potentiométrie sans jonction liquide
2,126	Mason et Culvern ^[85]	Conductimétrie
2,148	Bates ^[86]	Potentiométrie sans jonction liquide
2,12	Beukenkamp <i>et al.</i> ^[87]	Potentiométrie à électrode de verre
2,06	Elliot <i>et al.</i> ^[88] (recalculé à 25°C par Goldberg <i>et al.</i> ^[81])	Potentiométrie à électrode de verre
2,15	Ellis et Anderson ^[89]	Conductimétrie
2,145	Salomaa <i>et al.</i> ^[90]	Potentiométrie à électrode de verre
2,151	Mesmer et Baes ^[91]	Potentiométrie avec jonction liquide
2,138	Monk et Amira ^[92]	Potentiométrie à électrode de verre
2,148	Read ^[93]	Conductimétrie
2,28	Dasgupta et Nara ^[94] (recalculé à 25°C par Goldberg et al. ^[81])	Conductimétrie
2,147	Daniele <i>et al.</i> ^[95]	Potentiométrie à électrode de verre
2,138	Rudolph ^[96]	Spectroscopie Raman

Une bonne valeur de la constante de première dissociation de l'acide phosphorique semble être:

$$K_1^\circ = 10^{-2,14} = 7,24.10^{-3}$$

C'est la valeur sélectionnée par Grenthe *et al.*^[97] dans leur rapport pour la Nuclear Energy Agency. Cette valeur est également très proche ($K_1^\circ = 7,11.10^{-3}$, provenant de l'étude de Bates^[86]) de celle choisie par Goldberg *et al.*^[81] dans leur base de données thermodynamiques.

La deuxième dissociation de l'acide phosphorique a également été très étudiée. Elle s'écrit:



Sa constante d'équilibre se note donc:

$$K_2^\circ = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} \times \frac{\gamma_{HPO_4^{2-}} \times \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_2PO_4^-}}$$

Nous ne nous intéresserons à nouveau qu'aux constantes déterminées à 25°C et à force ionique nulle. Les valeurs de pK_2° issues de la littérature sont consignées dans le tableau qui suit:

Tableau 9 : Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques de (E2) dans la littérature

pK_2°	<u>Auteurs</u>	<u>Methodes</u>
6,69	Abbott et Bray ^[80] (recalculé à 25°C par Goldberg et al. ^[81])	Conductimétrie
6,09	Blanc ^[98]	Conductimétrie
7,14	Cohn ^[99] (recalculé à 25°C par Goldberg <i>et al.</i> ^[81])	Potentiométrie avec jonction liquide
7,207	Bjerrum et Unmack ^[82]	Potentiométrie avec jonction liquide
7,206	Nims ^[100]	Potentiométrie sans jonction liquide
7,224	Guggenheim et Schindler ^[101]	Potentiométrie avec jonction liquide
7,190	Rule et LaMer ^[102]	Potentiométrie sans jonction liquide
7,198	Bates et Acree ^[103]	Potentiométrie sans jonction liquide
7,22	Beukenkamp <i>et al.</i> ^[87]	Potentiométrie à électrode de verre
7,199	Ender <i>et al.</i> ^[104]	Potentiométrie sans jonction liquide
7,22	Elliot <i>et al.</i> ^[88] (recalculé à	Potentiométrie à électrode de

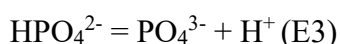
	25°C par Goldberg <i>et al.</i> ^[81]	verre
7,200	Grzybowski ^[105]	Potentiométrie sans jonction liquide
7,18	Phillips <i>et al.</i> ^[106]	Potentiométrie à électrode de verre
7,05	Salomaa <i>et al.</i> ^[90]	Potentiométrie à électrode de verre
7,203	Mesmer et Baes ^[91]	Potentiométrie avec jonction liquide
7,22	Dasgupta et Nara ^[94] (recalculé à 25°C par Goldberg <i>et al.</i> ^[81])	Conductimétrie
7,20	Daniele <i>et al.</i> ^[95]	Potentiométrie à électrode de verre
7,24	Fukada et Takahashi ^[107]	Potentiométrie avec jonction liquide

Ici, une valeur réaliste de la constante de deuxième dissociation de l'acide phosphorique semble être :

$$K_2^\circ = 10^{-7,21} = 6,17 \cdot 10^{-8}$$

Il s'agit là de la valeur sélectionnée par Grenthe *et al.*^[97] ($K_2^\circ = 10^{-7,211}$), qui demeure par ailleurs très proche de celle retenue par Goldberg *et al.*^[81] ($K_2^\circ = 10^{-7,198}$).

La troisième dissociation de l'acide phosphorique fait plus rarement l'objet d'articles que les deux précédentes. Elle demeure en effet plus difficilement observable du fait, comme nous allons le voir, de sa très faible constante d'équilibre. On la note:



Sa constante d'équilibre s'écrit donc:

$$K_3^\circ = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \times \frac{\gamma_{\text{PO}_4^{3-}} \times \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

Les valeurs de pK_3° à 25°C et à force ionique nulle provenant de la littérature sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau 10 : Valeurs des constantes d'équilibre thermodynamiques de (E3) dans la littérature

pK_3°	<u>Auteurs</u>	<u>Méthodes</u>
12,37	Abbott et Bray ^[80] (recalculé à 25°C par Goldberg et	Conductimétrie

	al. ^[81])	
11,64	Blanc ^[101]	Conductimétrie
12,325	Bjerrum et Unmack ^[82]	Electrométrie avec jonction liquide
12,36	Beukenkamp <i>et al.</i> ^[87]	Potentiométrie à électrode de verre
12,30	Elliot <i>et al.</i> ^[88] (recalculé à 25°C par Goldberg <i>et al.</i> ^[81])	Potentiométrie à électrode de verre
12,0	Phillips <i>et al.</i> ^[106]	Potentiométrie à électrode de verre
12,15	Salomaa <i>et al.</i> ^[90]	Potentiométrie à électrode de verre
12,20	Dasgupta et Nara ^[94] (recalculé à 25°C par Goldberg <i>et al.</i> ^[81])	Conductimétrie
12,33	Daniele <i>et al.</i> ^[95]	Potentiométrie à électrode de verre

Une valeur convenable de la constante K_3° semble ici être:

$$K_3^\circ = 10^{-12,35} = 4,47.10^{-13}$$

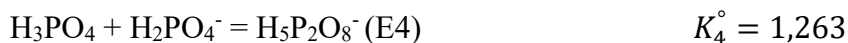
C'est en effet la valeur choisie à la fois par Grenthe *et al.*^[97] (qui se basent en partie sur les résultats de Bjerrum et Unmack^[82]) et par Goldberg *et al.*^[81].

A haute température et/ou à haute concentration, des polyphosphates sont susceptibles de se former dans notre milieu d'étude. La littérature fait principalement état de la présence de dimères. Parmi eux, les pyrophosphates n'apparaissent qu'à des températures élevées (de l'ordre de 200°C). Ils ne seront pas traités dans ce chapitre étant donné que nos travaux sont réalisés à 25°C. Les autres dimères seront quant à eux décrits et les méthodes mises en œuvre pour les caractériser seront comparées et critiquées.

Preston et Adams^[108] ont déterminé par spectrométrie Raman le taux de dissociation de l'acide phosphorique pour des concentrations totales allant de 5×10^{-3} à 4 mol/L. Ils n'ont rien décelé qui puisse témoigner de la présence d'un quelconque dimère. Ils en concluent donc que si certains dimères peuvent être formés, ils ne le sont qu'en quantité négligeables. Cette hypothèse se traduit sur leurs résultats par un taux de dissociation quasi-constant au-delà d'une concentration apparente en acide phosphorique de 1 mol/L.

Les travaux d'Elmore *et al.*^[109] traitant de ce même taux de dissociation sont eux aussi menés sur une large gamme de concentrations en H_3PO_4 (entre 0,1 et 6,7 mol/L). Les auteurs utilisent à la fois des mesures de conductivité et de potentiométrie pour déterminer la spéciation du milieu. Ils admettent quant à eux l'existence du dimère $H_6P_2O_8$ et de son produit

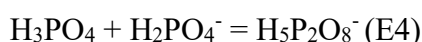
de dissociation $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$, ce qui leur permet d'expliquer une anomalie apparaissant lors de l'étude conductimétrique de l'acide. Ils donnent ainsi la constante thermodynamique de l'équilibre suivant:



Il convient cependant de noter que le calcul de cette constante est réalisé en faisant appel à de nombreuses approximations. Les auteurs considèrent notamment que les coefficients d'activités de H_2PO_4^- et de $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ sont égaux, tout comme ceux de H_3PO_4 et de $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$. La constante et, par voie de conséquence, les taux de dissociation obtenus sont donc à utiliser avec la plus grande réserve. Nous remarquons enfin que, contrairement à l'étude de Preston et Adams, le taux de dissociation de l'acide augmente avec la concentration apparente en H_3PO_4 .

Selvaratnam et Spiro^[110] observent eux aussi une anomalie au niveau de la variation de la conductance du milieu. Tout comme Elmore *et al.*^[110], ils imputent celle-ci à la présence du dimère $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ et de son produit de dissociation $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$. Leur étude est cependant réalisée sur un domaine de concentrations en acide phosphorique beaucoup plus restreint (entre 0,02 et 0,1 mol/L) et la constante thermodynamique qu'ils attribuent à la formation de $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ demeure plus élevée que celle calculée précédemment bien que les approximations sur les coefficients d'activité demeurent les mêmes. Elle vaut en effet ici: $K_4^\circ = 3$

L'étude de Childs^[111] met en jeu un titrage potentiométrique avec une solution d'hydroxyde de potassium de solutions de H_3PO_4 de concentrations apparentes comprises entre 0,002 et 0,012 mol/L. Leurs résultats confirment la présence du dimère $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ mais témoignent aussi de l'existence des anions $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ et $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$. Les équilibres suivants, accompagnés de leurs constantes thermodynamiques à 37°C (sauf pour (E4) où les auteurs la considèrent comme trop sensible), sont donc à considérer:



Nous pouvons constater que ces constantes sont entachées de lourdes incertitudes, ce qui est probablement dû au fait que de très faibles quantités de phosphates sont ici mises en jeu. Par ailleurs, Childs^[111] affirme que la prise en compte de l'équilibre de dimérisation de H_3PO_4 en $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ ne permet pas d'améliorer la modélisation de sa courbe de titrage. S'il introduit malgré tout cet équilibre dans son modèle, des problèmes de convergence dans le calcul de la constante de formation du dimère moléculaire apparaissent dans certains cas.

Ivakin et Voronava^[112] ont également utilisé la méthode du titrage potentiométrique pour étudier la spéciation de l'acide phosphorique. Ils sont parvenus pour leur part à mettre en

évidence la présence des ions $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ mais n'ont pas obtenu suffisamment d'indices pour confirmer l'existence de $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$.

Ferroni^[113] a étudié lui aussi la composition du milieu phosphorique par titrage potentiométrique à la potasse. Des solutions de H_3PO_4 de concentrations comprises entre 0,05 et 1 mol/L et contenant toutes 3 mol/L de KCl ont été analysées. Le tableau suivant regroupe les différents équilibres identifiés par l'auteur ainsi que leurs constantes apparentes respectives qui ont été obtenues par régression non linéaire à partir des bilans de masse et de charge:

Tableau 11 : Equilibres et constantes de formation apparentes ($I = 3 \text{ mol/L}$) donnés par Ferroni^[113]

<u>Equilibres</u>	<u>Constantes apparentes</u>
$2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$	$0,41 \pm 0,28 \text{ L/mol}$
$\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8 = \text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^- + \text{H}^+$	$2,42 \pm 0,20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-} + \text{H}^+$	$2,76 \pm 0,76 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
$2\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$	$0,42 \pm 0,04 \text{ L/mol}$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-} = \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-} + \text{H}^+$	$1,05 \pm 0,04 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$
$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-} + \text{H}^+$	$4,75 \pm 0,93 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$
$2\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$	$0,17 \pm 0,02 \text{ L/mol}$

Les spectres Raman de solutions d'acide phosphorique de concentrations apparentes comprises entre 0,3 et 9,7 mol/L ont été enregistrés puis analysés par Cherif *et al.*^[114]. Ils ont ainsi pu en déduire le taux de dissociation de l'acide en considérant tout d'abord que seules les espèces H_3PO_4 , H_2PO_4^- et H^+ coexistaient dans le milieu. Leurs résultats sont alors très proches de ceux obtenus par Preston et Adams^[108]. Cependant, les auteurs remarquent qu'ils ne parviennent pas à modéliser correctement le pic situé à 892 cm^{-1} s'ils se basent sur l'hypothèse d'une double contribution (celle d' H_3PO_4 et d' H_2PO_4^-). Le pic en question est en fait bien mieux représenté si une troisième contribution est prise en compte. Les auteurs attribuent cette nouvelle contribution au dimère $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ en accord avec Elmore *et al.*^[109]. Ils recalculent alors le taux de dissociation de l'acide phosphorique. Les valeurs obtenues demeurent plus élevées que celles d'Elmore *et al.*^[109] pour des concentrations apparentes supérieures à 2 mol/L. Cherif *et al.*^[114] donnent deux éléments pour expliquer cette différence: la prise en compte par Elmore *et al.*^[109] du dimère moléculaire $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ et les approximations réalisées par ces derniers sur les coefficients d'activité.

Deux publications récentes de Rudolph^[96] traitent de la première dissociation de l'acide phosphorique à différentes molalités ($9 \cdot 10^{-3}$ à 1,6 mol/kg) et températures (5 à 301°C). L'auteur s'appuie sur des résultats de spectroscopie Raman. Il affirme n'avoir aucune preuve concrète de l'existence d'un quelconque dimère (que ce soit $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ ou $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$). Il va ainsi à l'encontre de l'étude de Cherif *et al.*^[114] pourtant réalisée avec la même technique analytique. Plus précisément, l'auteur montre qu'en solution diluée (dans sa gamme de molalités), l'ion dihydrogénophosphate est l'espèce majoritaire et qu'aucun dimère ne peut être détecté. Dans le cas de solutions plus concentrées, il attribue l'aspect dissymétrique et le déplacement vers

de plus hautes longueurs d'onde du pic situé vers 890 cm^{-1} à la présence de clusters de l'acide phosphorique (clusters contenant également des molécules d'eau). Ce sont donc ces clusters qui seraient à l'origine des problèmes de modélisation rencontrés par Cherif *et al.*^[114], Rudolph^[96] précisant que le pic à 892 cm^{-1} est seulement issu de la double contribution de H_3PO_4 et de H_2PO_4^- .

Baril *et al.*^[115] ont obtenu le diagramme de distribution en fonction du pH des quatre espèces phosphoriques connues au moyen d'un titrage par l'hydroxyde de sodium suivi par spectroscopie infrarouge. Les spectres ont été exploités à l'aide de la méthode de l'analyse par facteurs pour en tirer le maximum d'informations. Les auteurs observent ainsi trois dimères présents en faibles quantités: $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ (pour des pH compris entre 0 et 4), $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$ (pH entre 4 et 9) et $\text{HP}_2\text{O}_8^{5-}$ (pH entre 9 et 14). Les constantes apparentes des équilibres impliqués dans leurs formations sont les suivantes:



Notons que la constante K_7 est entachée d'une forte incertitude. Les auteurs sont cependant les premiers à décrire l'équilibre qui lui est associé.

Nous pouvons maintenant dresser le bilan suivant:

Tableau 12 : Récapitulatif des dimères décrits dans la littérature, (E7) : $2\text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$

<u>Dimères (équilibres)</u>	<u>Auteurs</u>	<u>log(K)</u>	<u>Remarques</u>
$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^- \text{ (E4)}$	Elmore <i>et al.</i> ^[109]	0,101	
	Selvaratnam et Spiro ^[110]	0,477	
	Ferroni ^[113]	-0,025	I = 3 mol/L
	Baril <i>et al.</i> ^[115]	-0,187	I non déterminée
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-} \text{ (E5)}$	Childs ^[111]	0,748	T = 37°C
	Ferroni ^[113]	-0,377	I = 3 mol/L
$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-} \text{ (E6)}$	Childs ^[111]	0,431	T = 37°C
	Baril <i>et al.</i> ^[115]	-0,201	I non déterminée
	Ferroni ^[113]	-4,59	I = 3 mol/L
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-} \text{ (E7)}$	Ferroni ^[113]	-0,770	I = 3 mol/L
$\text{HP}_2\text{O}_8^{5-} \text{ (E8)}$	Baril <i>et al.</i> ^[115]	-0,398	I non déterminée

La majorité des auteurs cités dans ce chapitre s'accordent sur l'existence en solution du complexe $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$. Nous en ferons donc de même dans notre étude. Concernant sa constante de formation, nous choisirons de la considérer comme un paramètre ajustable de

modélisation. En effet, nous ne disposons ici que de valeurs déterminées à force ionique non nulle (Ferroni^[113] et Baril *et al.*^[115]) ou bien entachées d'approximations sur les coefficients d'activité (Elmore *et al.*^[109] et Selvaratnam et Spiro^[110]).

Plusieurs auteurs ont également modélisé les propriétés thermodynamiques de l'acide phosphorique aqueux. On peut ainsi citer les travaux de Pitzer et Silvester^[116], Rumpf et Maurer^[117], Jiang^[118] et Cherif *et al.*^[44] qui ont mis en œuvre le modèle de Pitzer (ou ses dérivés) pour représenter les équilibres impliqués dans le système $H_3PO_4-H_2O$. Haghtalab et Nosrati^[119], Messnaoui et Bounahmidi^[52] et Christensen et Thomsen^[55] utilisèrent quant à eux des modèles basés sur le concept de composition locale pour obtenir le même type de représentation. Dans toutes ces études, où les modèles sont fondés sur des expressions plus ou moins complexes de l'enthalpie libre d'excès, des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur et parfois de composition de la phase liquide sont utilisées pour déterminer les paramètres ajustables. Les différents modèles mis en œuvre ainsi que leurs principales caractéristiques sont récapitulées dans le tableau qui suit :

*Tableau 13 : Comparaison des différents modèles utilisés pour décrire le système $H_3PO_4-H_2O$, * : écart absolu, ** : (9) correspond à l'équilibre $2H_3PO_4 = H^+ + H_5P_2O_8^-$, *** : NTBP signifie température du point d'ébullition à pression normale*

<u>Auteur</u>	<u>Modèle thermodynamique</u>	<u>Nombre de paramètres ajustables</u>	<u>Equilibres chimiques</u>	<u>Molalités maximum (mol/kg)</u>	<u>Gamme de température (K)</u>	<u>Type de données utilisées</u>	<u>Ecart relatif (%)</u>
Messnaoui and Bounahmidi ^[52]							
Modèle sans dimère	Electrolyte-NRTL	6 + 2 (dépendance en température)	(1)	36	298,15	Coefficient osmotique	1,63
				>36	293-373	Pression de vapeur	2,50
				>36	373-430	NTBP***	0,43
				10	298,15	pH	16,2
				36	298,15	Activité de l'acide phosphorique	2,10
				5	298,15	Spéciation	5,40
Modèle avec dimère	Electrolyte-NRTL	6	(1) et (4)	36	298,15	Coefficient osmotique	0,60
				>36	293-373	Pression de vapeur	0,46
				10	298,15	pH	5,20
				36	298,15	Activité de l'acide phosphorique	1,93

				8,5	298,15	Spéciation	8,92
Christensen and Thomsen ^[55]	UNIQUAC étendu	16 (et 2 fixés)	(1) et (2)	9,9	273-298,15	Coefficient osmotique	5,20
				5	298,15	Spéciation	0,06*
Cherif et al. ^[44]	Pitzer	6 et K_4° ajustée	(1) et (4)	9,0	298,15	Coefficient osmotique	1,32
				8,75	298,15	Spéciation	4,76
Haghtalab and Nosrati ^[119]	NRTL-NRF	4 (et 2 fixés)	(1) et (9)**	18,5	298,15	Coefficient osmotique	1,05
						pH	5,47
Jiang ^[118]	Pitzer	6	(1) et (4)	23,52	298,15	Activité d'eau	1,99
					298,15	Activité de l'acide phosphorique	12,10
Rumpf et Maurer ^[117]	Pitzer modifié par Edwards	4	(1), (2), (3) and (4)	18,5	298,15	Activité d'eau	1,05
Pitzer et Silvester ^[116]	Pitzer	4 et K_1° ajustée	(1)	6	298,15	Coefficient osmotique	0,005*
				Inconnue	298,15	Potentiel de cellule	0.0002V*
				6	298,15	Activité de l'acide phosphorique	1,21
				5	298,15	Spéciation	5,12

Comme nous pouvons le constater dans le tableau ci-dessus, les modèles thermodynamiques utilisés pour représenter le binaire $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ne prennent la plupart du temps en compte que deux équilibres chimiques : la première dissociation de l'acide (E1) et la formation de $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ (E4). Cette observation vient donc appuyer la décision de considérer uniquement les équilibres (E1) et (E4) dans notre démarche de modélisation, les équilibres (E2) et (E3) ne modifiant pas significativement, vu les valeurs de leurs constantes, la composition du milieu dans notre gamme de concentrations apparentes en acide (1-7 mol/L).

Le tableau suivant récapitule les équilibres choisis à l'issue de cette première étude. Dans notre modèle, les constantes d'équilibres seront ajustées puis comparées aux valeurs retenues. Comme indiqué ci-dessous, la valeur de K_4° ajustée par Cherif et al.^[44] nous servira de référence pour l'équilibre (E4).

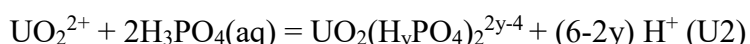
Tableau 14 : Equilibres choisis dans le milieu phosphorique

Equilibre	K° (à comparer)	Référence
$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ (E1)	$K_1^\circ = 7,24.10^{-3}$	Grenthe <i>et al.</i> ^[97]
$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ (E4)	$K_4^\circ = 2,57.10^{-1}$	Cherif et al. ^[44]

2) Spéciation de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique

En solution aqueuse non complexante, l'uranium hexavalent se présente sous la forme d'ion uranyle UO_2^{2+} . Cet ion est, d'après la littérature, capable d'être complexé par les phosphates libres présents en solution. L'objectif de ce chapitre est de recenser, dans un premier temps, tous les complexes existants. Dans un deuxième temps, nous nous concentrerons sur ceux susceptibles de se former dans une solution d'acide phosphorique « industrielle », c'est-à-dire à la fois concentrée en H_3PO_4 (au-delà de 1 mol/L) et contenant une faible quantité d'uranium (de l'ordre de 10^{-3} mol/L). Lorsque cela est possible, nous discuterons des valeurs des constantes de formation associées à ces complexes. Dans tout ce chapitre, ces constantes seront de nouveau exprimées, sauf indication contraire, dans l'échelle des concentrations molaires.

Baes Jr^[120] a étudié la complexation de l'ion uranyle dans des solutions d'acide phosphorique de concentrations variables (entre 10^{-3} et 1 mol/L) mais à acidité constante, cette valeur étant fixée à 0,1 mol/L et 1 mol/L par HClO_4 . Toutes les mesures ont été faites à la température de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Les équilibres suivant ont été décrits pour des concentrations en uranium(VI) allant de $9,43.10^{-4}$ à $1,37.10^{-1}$ mol/L:



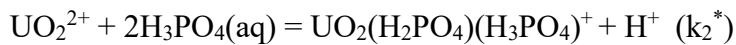
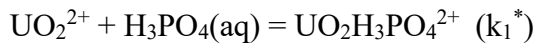
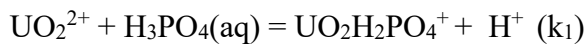
$\text{UO}_2\text{H}_r\text{PO}_4^{r-1}$ représente l'ensemble des complexes ne contenant qu'un seul ligand phosphoré alors que $\text{UO}_2(\text{H}_y\text{PO}_4)_2^{2y-4}$ correspond aux complexes en possédant deux. Baes Jr^[120] a déterminé par une méthode graphique découlant des résultats d'une étude spectrophotométrique les constantes d'équilibre associées à (U1) et (U2). Elles valent

respectivement, dans le milieu HClO₄ 1 mol/L: $K_1 = 11 \pm 2$ L/mol et $K_2 = 24 \pm 5$ L²/mol², et dans le milieu HClO₄ 0,1 mol/L/NaClO₄ 0,9 mol/L: $K_1 = 58 \pm 4$ L/mol et $K_2 = 470 \pm 20$ L²/mol². Des valeurs de r et y ont également été proposées: r vaudrait 1 ou 2 et y vaudrait 4 ou 5. Les constantes peuvent alors être exprimées de la manière suivante:

$$K_1 = \frac{k_1}{[H^+]} + k_1^*$$

$$K_2 = \frac{k_2}{[H^+]^2} + \frac{k_2^*}{[H^+]}$$

Où k_1 , k_1^* , k_2 et k_2^* correspondent respectivement aux constantes des équilibres de complexation suivants:



Grenthe *et al.*^[97] ont calculé, à partir des valeurs de K_1 et de K_2 données par Baes Jr^[120], les valeurs de ces constantes qui valent, à $I = 1$ mol/L:

$$k_1 = 10^{0,72 \pm 0,04} = 5,2 \pm 0,5$$

$$k_1^* = 10^{0,76 \pm 0,15} = 5,8 \pm 2 \text{ L/mol}$$

$$k_2 = 10^{0,41 \pm 0,10} = 2,56 \pm 0,6$$

$$k_2^* = 10^{1,33 \pm 0,10} = 21,4 \pm 5 \text{ L/mol}$$

Ces auteurs ont utilisé la théorie de l'interaction ionique spécifique (plus connue sous le nom abrégé de méthode SIT) pour calculer les valeurs de ces constantes à $I = 0$. Leurs résultats sont les suivants:

$$k_1^\circ = 10^{1,12 \pm 0,06} = 13,2 \pm 1,1$$

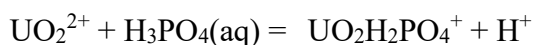
$$k_1^{*\circ} = 10^{0,76 \pm 0,15} = 5,8 \pm 1,4$$

$$k_2^\circ = 10^{0,64 \pm 0,11} = 4,4 \pm 1,3$$

$$k_2^{*\circ} = 10^{1,65 \pm 0,11} = 44,7 \pm 1,3$$

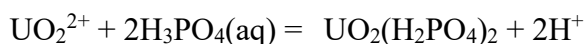
L'étude de Baes Jr, Schreyer et Lesser^[121] contient des données spectrophotométriques supplémentaires ainsi que des informations quantitatives sur l'équilibre de formation de $UO_2H_rPO_4^{r-1}$ dans le milieu HClO₄ 1 mol/L. Les calculs présentés sont cependant moins précis que ceux menés par Baes Jr^[120] du fait de la non prise en compte des complexes de forme $UO_2(H_yPO_4)_2^{y-4}$.

Thamer^[122] a quant à lui mené ses investigations à 25°C dans deux milieux différents: un premier milieu dont la concentration en ion H⁺ est fixée à 1,004 mol/L et la force ionique à 1,06 mol/L par HClO₄, et un second milieu dont la concentration en H⁺ est maintenue à 0,510 mol/L et la force ionique à 1,07 mol/L par le système HClO₄-NaClO₄. Dans les deux cas, la concentration en uranium(VI) est fixée à 0,02 mol/L et celle de l'acide phosphorique est comprise entre 10⁻¹ et 7,5 mol/L (ce qui doit entraîner de fortes variations de l'activité d'eau du milieu et donc des coefficients d'activité, et ce même si la force ionique est fixée). La constante k₁ de la réaction suivante a été déterminée:

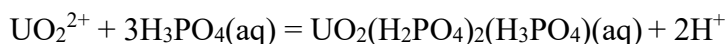


Cette constante vaut, à I = 1,06 - 1,07 mol/L, k₁ = 15,5 ± 1,6. Elle a été obtenue graphiquement à partir de l'exploitation de résultats de spectrophotométrie différentielle (mesure de la différence de densité optique entre une solution contenant seulement de l'uranium et les échantillons contenant à la fois de l'uranium et de l'acide phosphorique). Thamer^[122] n'admet pas l'existence d'un mélange de UO₂H₂PO₄⁺ et de UO₂H₃PO₄²⁺ contrairement à Baes Jr^[120]. Pour lui, H₃PO₄ seul ne peut être un ligand de l'ion uranyle. Cependant, sa valeur de k₁ demeure du même ordre de grandeur que la valeur de k₁ déterminée par Baes Jr^[120].

Par extraction liquide – liquide (la phase organique étant constituée de kérosène et de dibutylphosphate, qui est ici l'extractant, et la phase aqueuse étant composée d'acide phosphorique, d'uranium à 0,01 mol/L et de perchlorate), il a également déterminé la constante d'équilibre k₂ de la réaction:



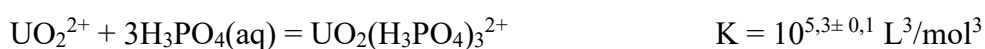
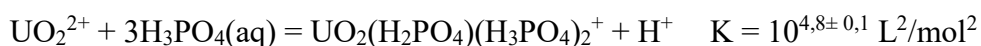
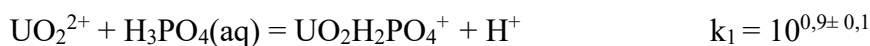
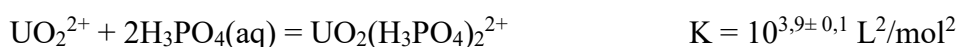
Cette constante vaut selon lui 21,8 ± 2, valeur environ 10 fois plus grande que celle de Baes Jr^[123] dans un milieu de force ionique égale à 1 mol/L. De plus, il considère que l'ion UO₂(H₂PO₄)(H₃PO₄)⁺ précédemment décrit par Baes Jr^[120] est en quantités négligeables devant UO₂(H₂PO₄)₂(aq). Cependant, pour des concentrations d'acide phosphorique supérieures à 0,5 mol/L, Thamer^[122] a mis en évidence l'existence du complexe UO₂(H₂PO₄)₂(H₃PO₄) formé par la réaction:



La constante d'équilibre k₃ de cette réaction a été estimée à 10,2 ± 0,5 L/mol dans un milieu pour lequel I = 1,06 – 1,07 mol/L. Il convient de préciser que, dans cette étude par extraction liquide – liquide des complexes de l'uranium(VI), la détermination des coefficients de partage et donc des concentrations en uranium(VI) dans les deux phases a été faite par dosage. La méthode consiste à réduire l'uranium(VI) en uranium(IV) dans chacune des deux phases par un réducteur de Jones puis le réducteur est dosé en retour par une solution de dichromate afin de déterminer la répartition exacte de l'uranium(VI) dans chacune des phases.

Marcus^[123] confirme, quant à lui, partiellement les résultats de Baes Jr^[120] à 25°C et, à l'aide d'une méthode d'échange anionique, montre que H₃PO₄ peut très bien être un ligand de UO₂²⁺. Cependant, il affirme, contrairement aux trois études décrites précédemment, que des

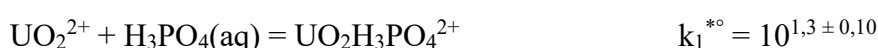
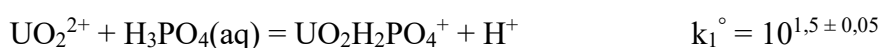
complexes possédant plus de trois ligands phosphatés par atome d'uranium peuvent exister. Il décrit ainsi les équilibres suivants (il convient de noter que la force ionique du milieu varie ici au cours de l'étude, qui est menée avec 8.10^{-4} mol/L d'ion uranyle environ et une concentration d'acide phosphorique comprise entre 0,1 et 4 mol/L):



La méthode utilisée par Marcus^[123] nécessite une estimation des coefficients d'activités des réactifs et des produits à la fois dans la phase liquide (aqueuse) et dans la phase solide (résine). Les constantes de formation sont ici « inhomogènes », Marcus^[123] associant en effet dans ses calculs des valeurs d'activités pour les espèces phosphatées et des concentrations pour les espèces contenant l'élément uranium.

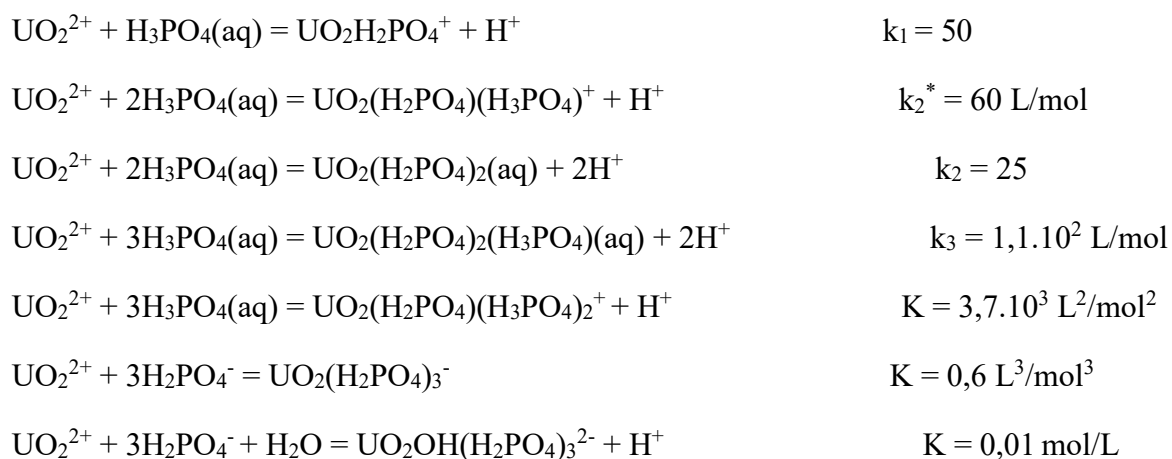
Bunus *et al.*^[124] affirment, quant à eux, que les espèces prédominantes dans une solution d'acide phosphorique contenant de l'uranium(VI) sont des complexes neutres ou anioniques. Ils ont ainsi mis en évidence en 1978 l'existence du complexe $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$ mais aussi celle de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$ et de toute une série de complexes du type $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_n^{2-n}$, avec $n > 3$. Ses résultats sont donc en grande partie en désaccord avec ceux des études précédentes qui tendent plutôt à prouver la prédominance de complexes cationiques.

Une étude de solubilité de UO_2HPO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$ et de $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$, $8\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée en 1981 par Markovic et Pavkovic^[125]. Elle a été menée à la température de 25°C et dans une gamme de forces ioniques allant de 3.10^{-3} à $3,9.10^{-2}$ mol/L. En mesurant la solubilité de UO_2HPO_4 , $4\text{H}_2\text{O}$ dans des solutions dont le pH était compris entre 1,41 et 2,49 et dont la concentration totale en phosphate variait de $4,5.10^{-3}$ mol/L à 0,111 mol/L, les auteurs ont proposé un modèle chimique complet mettant en jeu les différentes espèces solubles ainsi formées. Ils ont utilisé la polarographie pour déterminer la quantité totale d'uranium soluble ainsi que l'électrophorèse sur papier pour révéler la charge des complexes et la spectrophotométrie pour quantifier le phosphore total soluble. Markovic et Pavkovic^[125] rapporte l'existence des équilibres suivants:



Nous pouvons remarquer que les constantes de formations mesurées ici pour les trois premiers complexes sont plus élevées que les valeurs publiées par Baes Jr^[120]. Markovic et Pavkovic^[125] ont par ailleurs utilisé l'équation de Davies pour transformer leurs constantes de formation apparentes mesurées à force ionique faible en constantes de formation à force ionique nulle, ce qui est ici raisonnable vu le domaine de concentration en phosphates dans lequel ont été effectuées les mesures.

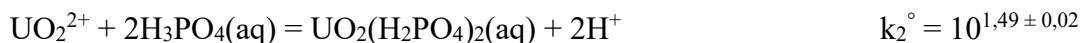
Elyahyaoui *et al.*^[126] ont publié quant à eux un article focalisé sur la spéciation de l'ion uranyle dans des solutions d'acide phosphorique concentrées (environ 4 mol/L). Ils identifient de nombreux complexes (dont quatre n'avaient pas été signalés par l'étude de Baes Jr^[120]) en étudiant le partage de ²³³U et de ²³⁰U à l'état de traces respectivement par spectrométrie α et γ dans le système liquide-liquide D2EHPA-C₆H₆/H₃PO₄. Ils ont déterminé également les constantes de formation de ces complexes à force ionique égale à 0,2 mol/L (fixée par le système HClO₄/LiOH):



Notons les faibles valeurs des deux dernières constantes de formations mesurées par Elyahyaoui *et al.*^[126] comparativement à celles des cinq autres. Cette étude souligne aussi la forte prédominance du complexe $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^+$ dans des conditions « industrielles » (concentration en H₃PO₄ environ égale à 4 mol/L et uranium sous forme de traces) qui engagerait 80 à 85% de l'uranium initialement présent. Ainsi, ces travaux revêtent une certaine importance à nos yeux compte tenu du fait que les concentrations considérées sont proches de celles du milieu industriel.

L'étude de Mathur^[38] donne des résultats relativement différents de ceux de Baes Jr^[120] concernant la mesure de la constante de formation de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$. Cette mesure a été effectuée par spectrométrie PERALS (Photon-Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation) après une étape de partage d'un traceur de ²³³U entre deux phases (une phase organique contenant le sel de sodium de l'acide dinonylnaphtalène sulfonique, de l'uranium et ainsi que du benzène, et une phase aqueuse composée d'acide phosphorique et de perchlorate). La concentration en acide phosphorique varie, dans leurs essais, entre 0 et 0,02 mol/L. Cette différence peut être en partie expliquée par le fait que Mathur^[38] utilise un modèle chimique incomplet en ne considérant que deux complexes : $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$. Il n'admet donc pas que l'acide phosphorique moléculaire puisse être un ligand potentiel. Ceci

est cohérent avec les résultats de son étude car, à pH constant, comme c'est le cas ici (pH = 2,5), il est impossible d'obtenir des informations relatives à la protonation des ligands phosphates. Il mesure les constantes de formations à différentes force ionique (entre 0,1 et 1 mol/L fixée par NaClO₄) avant de les calculer à force ionique nulle à l'aide d'une expression de Debye-Hückel étendue:



Dans la thèse de Sandino^[127], on retrouve, comme dans le cas de l'étude de Markovic et Pavkovic^[126], une analyse de la solubilité de (UO₂)₃(PO₄)₂.4H₂O dans les eaux souterraines et de surfaces, c'est-à-dire dans une gamme de pH allant de 6 à 9 et pour une concentration totale en phosphates égale à 0,01 mol/L. Il s'agit à ce jour de l'unique étude traitant de la complexation de l'ion uranyle par les phosphates dans un milieu de pH aussi élevé. Cependant, une poursuite de l'analyse de la solubilité de (UO₂)₃(PO₄)₂.4H₂O dans des milieux plus acides aurait pu nous permettre d'avoir accès à des informations tout aussi intéressantes. Sandino^[134] est parvenue à mettre en évidence la formation de deux complexes en solution aqueuse et à déterminer leurs constantes de formation à force ionique égale à 0,5 mol/L (fixée par NaClO₄) et à 25°C:



Grenthe *et al.*^[97] ont extrapolé ces valeurs à force ionique nulle à l'aide de la méthode SIT (et nous avons reformulé les équilibres) :



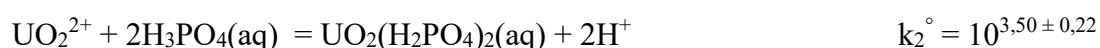
Sandino et Bruno^[128] complétèrent l'étude précédente en élargissant la gamme de pH étudiée. En considérant le domaine de pH 3 – 6, et en reprenant les mesures pour 6 < pH < 9, les valeurs des constantes de formation des complexes ont été recalculées sur la gamme de pH 3 – 9. Ces résultats sont quasi-identiques aux précédents:



Les valeurs de ces constantes de formation ont encore une fois été extrapolées à I = 0 par Grenthe *et al.*^[97] à l'aide de la méthode SIT (et les équilibres ont été reformulés) :



Brendler *et al.*^[129] ont, quant à eux, réalisé l'étude potentiométrique décrite ci-dessous en fixant la concentration en acide phosphorique à 10^{-3} mol/L et en faisant varier celle en uranium(VI) de $1,641 \cdot 10^{-5}$ à $8,071 \cdot 10^{-5}$ mol/L. L'ajout d'hydroxyde de sodium permet de faire varier le pH de 2,65 à 4,97 et la force ionique de $7,2$ à $9,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Avec ce protocole, Brendler *et al.*^[129] sont parvenus à identifier trois complexes différents: $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$, $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$. Leurs constantes de formation ont également été mesurées. Les corrections de la force ionique sont réalisées à l'aide de l'équation de Davies (ce qui est raisonnable ici car nous sommes face à de faibles concentrations):



La composition et les constantes d'équilibre dans cette étude potentiométrique sont obtenues par calcul de la concentration en ligands phosphatés libres, elle-même déduite de la concentration en ion hydrogène libre. La concentration totale en complexes est donc déterminée par la différence entre la concentration totale en phosphate et la somme de concentrations en $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Comme la concentration totale en uranium(VI) est de l'ordre de 10% de la concentration en phosphate totale, la précision sur la valeur de la concentration en complexe est ici faible. L'erreur est en réalité très importante pour des solutions de pH inférieur à 4. Pour cette raison, les valeurs obtenues ici sont peu fiables et demeurent d'ailleurs assez différentes des valeurs des constantes de formation de $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ et de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$ obtenues dans les études citées précédemment.

Par ailleurs, Brendler *et al.*^[129] ont réalisé, dans une second étude, un travail utilisant la Spectrofluorométrie Laser Résolue en Temps (SLRT). La situation est ici très différente de leurs précédents travaux puisque les concentrations en complexes sont cette fois mesurées directement. La concentration en ion phosphate est dans ce cas égale à 10^{-3} mol/L et celle en uranyle est de l'ordre de 10^{-5} mol/L, le pH et la force ionique avoisinant respectivement les valeurs de 3 et de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Trois espèces sont cette fois-ci détectées: UO_2^{2+} , $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq})$. Les constantes de formation des complexes ont encore une fois été déterminées. Les corrections de la force ionique sont de nouveau réalisées à l'aide de l'équation de Davies:



Ces valeurs sont globalement en accord avec celles obtenues à l'issue de l'étude potentiométrique mais la constante de formation de $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$ reste plus faible que les valeurs obtenues dans les autres études.

Scapolan *et al.*^[130] ont eux aussi réalisé une étude par SLRT, mais cette fois-ci couplée à l'électrophorèse capillaire. Leur objectif était de mieux comprendre la spéciation de l'ion uranyle dans le milieu sanguin afin de mettre au point sur le long terme des techniques de

décontamination. Ils ont pour cela fixé la concentration en ion uranyle à 10^{-7} mol/L et ont fait varier la concentration en H_3PO_4 entre 10^{-4} et 10^{-3} mol/L. L'ajout de soude leur a permis de balayer une gamme de pH extrêmement large, allant de 1,5 à 7,5. Ils sont parvenus à mettre en évidence la présence de trois espèces: $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2HPO_4(aq)$ et $UO_2PO_4^-$. Les données spectroscopiques obtenues par Scapolan *et al.*^[130] pour ces différents complexes ainsi que celles provenant de l'étude complémentaire de Moulin *et al.*^[131] pour UO_2^{2+} sont récapitulées dans le tableau suivant :

*Tableau 15: Données spectroscopiques obtenues par Scapolan *et al.*^[130] et par Moulin *et al.*^[131]*

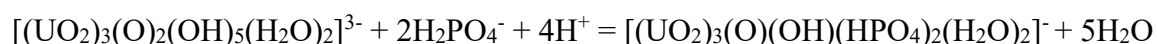
<u>Espèces</u>	<u>Longueurs d'onde (nm)</u>	<u>Largeurs à mi-hauteur (nm)</u>	<u>Temps de vie (µs)</u>
UO_2^{2+}	488-509-533-559	12-13-13-14	$2 \pm 0,1$
$UO_2H_2PO_4^+$	494-515-539-565	12-12-13-13	11 ± 1
$UO_2HPO_4(aq)$	497-519-543-570	13-12-13-13	$6 \pm 0,5$
$UO_2PO_4^-$	499-520-544-571	13-12-12-13	24 ± 2

Bonhoure *et al.*^[132] ont utilisé la SLRT ainsi que l'ICP-MS afin de quantifier le plus précisément possible l'uranium et les phosphates dans les solutions étudiées. Ils ont choisi de travailler à une concentration en ion uranyle de $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L et ont fait varier la concentration en acide phosphorique entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L. De plus, grâce au système $HClO_4$ -KOH, ils ont pu balayer une gamme de pH allant de 1 à 5 environ, la force ionique restant comprise entre $1,3 \cdot 10^{-2}$ mol/L et $2,1 \cdot 10^{-1}$ mol/L. Cinq espèces ont été détectées dans ce cas: $UO_2H_2PO_4^+$, $UO_2HPO_4(aq)$, $UO_2PO_4^-$, $UO_2(H_2PO_4)_2(aq)$ ainsi que UO_2^{2+} . Les données spectroscopiques obtenues par Bonhoure *et al.*^[136] pour ces espèces sont consignées dans le tableau suivant:

*Tableau 16: Données spectroscopiques obtenues par Bonhoure *et al.*^[132] *: la fiabilité de ce résultat est remise en cause par les auteurs*

<u>Espèces</u>	<u>Longueurs d'onde (nm)</u>	<u>Temps de vie (µs)</u>
UO_2^{2+}	488-510-533-560	$1,5 \pm 0,1$
$UO_2H_2PO_4^+$	494-515-539-566	14 ± 2
$UO_2HPO_4(aq)$	497-517-541-572	13
$UO_2PO_4^-$	502-524-548-574	1*
$UO_2(H_2PO_4)_2(aq)$	495-516-540-568	28 ± 5

Enfin, des investigations ont été menées par Sefiani^[133] dans sa thèse datant de 2007 par spectrophotométrie dite « indirecte »: le complexe uranium-phosphate étant incolore et donc non détectable, Sefiani^[133] a ainsi choisi de préparer un complexe sacrificiel coloré à partir d'uranyle et de chrome azurol S (CAS) et d'observer la diminution de l'absorbance consécutive à un ajout progressif de NaH₂PO₄, d'où l'appellation « indirecte ». Ses mesures menées dans des solutions faiblement acides (pH = 5 environ) lui permettent d'obtenir le rapport molaire uranium/phosphate dans le complexe qu'il trouve égal à 3/2. Il aboutit ainsi à la conclusion que le complexe majoritairement formé en présence d'uranyle est: [(UO₂)₃(O)(OH)(HPO₄)₂(H₂O)₂]⁻, et ce selon la réaction suivante:

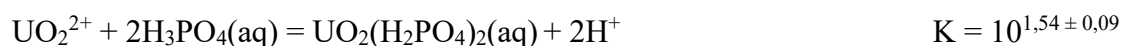


La constante de formation de ce complexe vaut selon lui 10^{21,38} L/mol à pH = 4,90 (il utilise pour déterminer cette constante un programme informatique de sa création). Il remarque également que cette constante de formation est d'autant plus élevée que le milieu est plus acide et que son évolution avec le pH est linéaire suivant une pente de -4, pente qui représente le nombre de protons mis en jeu lors de la réaction de complexation.

Sefiani^[133] confirme la structure de ce complexe par spectroscopies Raman et RMN-³¹P. Il émet également l'hypothèse que ce complexe pourrait exister dans un milieu plus acide. Il est cependant curieux que l'auteur considère qu'à pH = 4,90, l'uranium(VI) se trouve sous forme de [(UO₂)₃(O)₂(OH)₅(H₂O)₂]³⁻ et non de UO₂²⁺ alors qu'il n'y a que très peu d'anions hydroxyle dans le milieu (environ 7,9.10⁻¹⁰ mol/L). Qui plus est, il est le seul auteur à décrire un complexe possédant plus d'équivalents uranium que d'équivalents phosphate (c'est-à-dire un ratio U/P en faveur de l'uranium).

Plusieurs autres études de solubilités ont été réalisées sur le système ion uranyle – acide phosphorique. Schreyer et Baes^[134] ont mesuré les solubilités de (UO₂)₃(PO₄)₂.6H₂O(cr), UO₂HPO₄.4H₂O(cr) et UO₂(H₂PO₄)₂.3H₂O(cr) dans des solutions d'acide phosphorique de concentrations comprises entre 1.10⁻³ et 14 mol/L. L'augmentation de la solubilité des deux premières phases avec la concentration en acide phosphorique indique que des complexes avec deux ou plus de deux phosphates par uranyle se sont formés, tandis que la baisse de la solubilité de la troisième phase avec la concentration montre que des complexes avec trois ligands ou plus ne sont pas formés. Ainsi, seuls des complexes d'uranium avec deux ou trois ligands phosphatés semblent se former dans l'acide phosphorique, ce qui est partiellement en accord avec les études précédentes (qui décrivent souvent aussi la formation de UO₂H₂PO₄⁺).

Moskvin, Shelyakina et Perminov^[135] ont également fait une étude de solubilité et en déduisent qu'il y a formation des complexes UO₂HPO₄(aq), UO₂(HPO₄)₂²⁻ et UO₂(H₂PO₄)₂(aq). Leurs résultats sont critiqués par Grenthe *et al.*^[97] qui montrent que leur étude ne prouve en rien l'existence de complexes possédant l'anion hydrogénophosphate comme ligand. En effet, Grenthe *et al.*^[97] ont réinterprété les données obtenues par Moskvin, Shelyakina et Perminov^[135] et ont obtenu, à I = 0,5 mol/L (en milieu HNO₃), la constante de formation suivante:



Dongarra et Langmuir^[136] ont mis en évidence la présence de $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ et de UO_2PO_4^- dans le système uranyle – phosphates, se basant pour cela sur une étude potentiométrique réalisée à pH compris entre 4 et 5. Ils ont également déterminé la constante de formation de $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ à 25°C et à force ionique nulle. Celle-ci vaut: $K^\circ = 10^{18,3 \pm 0,2}$. Ces résultats sont cependant critiqués par Grenthe *et al.*^[97] qui affirment que le modèle chimique présenté par les auteurs et contenant $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ et UO_2PO_4^- est trop pauvre pour faire l'objet d'une nouvelle interprétation de leur part, même s'ils s'accordent avec eux sur le fait que $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ n'est pas le complexe prédominant.

Vesely *et al.*^[137] ont étudié eux la solubilité de $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tout comme Sandino et Bruno^[128], mais ont, en plus, mesuré la solubilité de $\text{UO}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Vesely *et al.*^[137] ont menés leurs travaux à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et en milieu NaNO_3 . Ils détectèrent ainsi les espèces $\text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq})$ et UO_2PO_4^- .

L'ensemble des constantes de formation citées par les auteurs dans ce chapitre sont récapitulées dans le tableau suivant:

Tableau 17: Récapitulatif des constantes de formation apparentes des différents complexes par auteur, NP: Non Précisé

<u>Auteurs</u>	<u>Equilibres</u>	<u>log(K)</u>	<u>Forces ioniques (mol/L)</u>	<u>Concentrations en H_3PO_4 (mol/L)</u>
Baes Jr ^[120] (+ Grenthe <i>et al.</i> ^[97])	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	1,12	0	$10^{-3} - 1$
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	0,76		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	0,64		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+ + \text{H}^+$	1,65		
Thamer ^[122]	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	1,19	1	0,1 – 7,5
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	1,34		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	1,01		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^{2+}$	3,9		

Marcus ^[123]	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	0,9	variable	0,1 - 4
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^- + 3\text{H}^+$	1,1		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	1,3		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^+ + \text{H}^+$	4,8		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^{2+}$	5,3		
Markovic et Pavkovic ^[125]	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	1,5	$3 \cdot 10^{-3} - 39 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3} - 111 \cdot 10^{-3}$
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	1,3		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	1,3		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	2,3		
Elyahyaoui et al. ^[126]	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	1,70	0,2	4
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+ + \text{H}^+$	1,78		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	1,40		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{aq}) + 2\text{H}$	2,04		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^+ + \text{H}^+$	3,57		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$	-0,22		
	$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^{2-} + \text{H}^+$	-2		

Mathur ^[38]	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	1,33	0	0 - 0,02
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	1,49		
Sandino ^[127] (+ Grenthe <i>et al.</i> ^[97])	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{PO}_4^- + 3\text{H}^+$	-8,47	0	0,01
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-2,11		
Sandino et Bruno ^[128] (+ Grenthe <i>et al.</i> ^[97])	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{PO}_4^- + 3\text{H}^+$	-8,45	0	0,01
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-2,07		
Brendler <i>et al.</i> ^[129]	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-1,83	$7,2 \cdot 10^{-3} - 9,9 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	0,61		
	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	3,50		
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-2,17	$1 \cdot 10^{-4}$	
	$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	0,61		
Sefiani ^[133]	$[(\text{UO}_2)_3(\text{O})_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{H}^+ = [(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- + 5\text{H}_2\text{O}$	21,38	NP	NP
Dongarra et Langmuir ^[136]	$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-} + 4\text{H}^+$	-0,4	0	NP

Le tableau suivant regroupe quant à lui les données relatives à chacun des complexes phosphatés de l'uranium(VI) identifié dans notre étude bibliographique:

Tableau 18: Récapitulatif des différents complexes observés dans la littérature

<u>Equilibres</u>	<u>Références</u>	<u>Méthodes</u>	<u>[H₃PO₄] (mol/L)</u>	<u>pH ou [H⁺]</u>	<u>log(K)</u>	<u>I (mol/L)</u>	<u>[UO₂²⁺] (mol/L)</u>	<u>Autres espèces en présence</u>
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	Baes Jr ^[120]	Spectrophotométrie UV-Visible	10 ⁻³ -1		1,12	0 (SIT)	9,43.10 ⁻⁴ - 0,137	NaClO ₄ /HClO ₄
	Thamer ^[122]	Spectrophotométrie UV-Visible	0,1-7,5	0,510 mol/L	1,19	1,07	0,1-0,15	NaClO ₄ /HClO ₄
	Marcus ^[123]	Echange anionique	0,1-4		0,9	Variable	8.10 ⁻⁴	
	Markovic et Pavkovic ^[125]	Solubilité	4,5.10 ⁻³ - 0,111	1,41- 2,49	1,5	0 (Davies)	3.10 ⁻³ - 39.10 ⁻³	
	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		1,70	0,2	Traceur	LiOH/HClO ₄
	Mathur ^[38]	Partage	0-0,02	2,5	1,33	0 (Debye- Hückel étendu)	Traceur	NaClO ₄ /HClO ₄
	Brendler <i>et al.</i> ^[129]	Potentiométrie	10 ⁻³	2,65- 4,97	0,61	0 (Davies)	1,641.10 ⁻⁵ - 8,071.10 ⁻⁵	NaOH
		SLRT	10 ⁻³	3	0,61	0 (Davies)	10 ⁻⁵	

$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	Baes Jr ^[120]	Spectrophotométrie UV-Visible	10^{-3} -1		0,76	0 (SIT)	$9,43 \cdot 10^{-4}$ - 0,137	NaClO ₄ /HClO ₄
	Markovic et Pavkovic ^[125]	Solubilité	$4,5 \cdot 10^{-3}$ - 0,111	1,41- 2,49	1,3	0 (Davies)	$3 \cdot 10^{-3}$ - $39 \cdot 10^{-3}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	Baes Jr ^[120]	Spectrophotométrie UV-Visible	10^{-3} -1		0,64	0 (SIT)	$9,43 \cdot 10^{-4}$ - 0,137	NaClO ₄ /HClO ₄
	Thamer ^[122]	Spectrophotométrie UV-Visible	0,1-7,5	0,510 mol/L	1,34	1,07	0,1-0,15	NaClO ₄ /HClO ₄
	Marcus ^[123]	Echange anionique	0,1-4		1,3	Variable	$8 \cdot 10^{-4}$	
	Markovic et Pavkovic ^[125]	Solubilité	$4,5 \cdot 10^{-3}$ - 0,111	1,41- 2,49	1,3	0 (Davies)	$3 \cdot 10^{-3}$ - $39 \cdot 10^{-3}$	
	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		1,40	0,2	Traceur	LiOH/HClO ₄
	Mathur ^[38]	Partage	0-0,02	2,5	1,49	0 (Debye- Hückel étendu)	Traceur	NaClO ₄ /HClO ₄
	Brendler <i>et al.</i> ^[129]	Potentiométrie	10^{-3}	2,65- 4,97	3,50	0 (Davies)	$1,641 \cdot 10^{-5}$ - $8,071 \cdot 10^{-5}$	NaOH

$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+ + \text{H}^+$	Baes Jr ^[120]	Spectrophotométrie UV-Visible	10^{-3} -1		1,65	0 (SIT)	$9,43 \cdot 10^{-4}$ - 0,137	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$
	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		1,78	0,2	Traceur	$\text{LiOH}/\text{HClO}_4$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	Thamer ^[122]	Spectrophotométrie	0,1-7,5	0,510 mol/L	1,01	1,07	0,1-0,15	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$
	Markovic et Pavkovic ^[125]	Solubilité	$4,5 \cdot 10^{-3}$ - 0,111	1,41- 2,49	2,3	0 (Davies)	$3 \cdot 10^{-3}$ - $39 \cdot 10^{-3}$	
	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		2,04	0,2	Traceur	$\text{LiOH}/\text{HClO}_4$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^+ + \text{H}^+$	Marcus ^[123]	Echange anionique	0,1-4		4,8	Variable	$8 \cdot 10^{-4}$	
	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		3,57	0,2	Traceur	$\text{LiOH}/\text{HClO}_4$
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_2^{2+}$	Marcus ^[123]	Echange anionique	0,1-4		3,9	Variable	$8 \cdot 10^{-4}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^- + 3\text{H}^+$	Marcus ^[123]	Echange anionique	0,1-4		1,1	Variable	$8 \cdot 10^{-4}$	
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^-$	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		-0,22	0,2	Traceur	$\text{LiOH}/\text{HClO}_4$
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) =$	Marcus ^[123]	Echange anionique	0,1-4		5,3	Variable	$8 \cdot 10^{-4}$	

$\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^{2+}$								
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3^{2-} + \text{H}^+$	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]	Partage	4		-2	0,2	Traceur	LiOH/HClO ₄
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{PO}_4^- + 3\text{H}^+$	Sandino ^[127]	Solubilité	0,01	6-9	-8,47	0 (SIT)		NaClO ₄
	Sandino et Bruno ^[128]	Solubilité	0,01	3-9	-8,45	0 (SIT)		NaClO ₄
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{HPO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	Sandino ^[127]	Solubilité	0,01	6-9	-2,11	0 (SIT)		NaClO ₄
	Sandino et Bruno ^[128]	Solubilité	0,01	3-9	-2,07	0 (SIT)		NaClO ₄
	Brendler <i>et al.</i> ^[129]	Potentiométrie	10^{-3}	2,65-4,97	-1,83	0 (Davies)	$1,641 \cdot 10^{-5}$ - $8,071 \cdot 10^{-5}$	NaOH
		SLRT	10^{-3}	3	-2,17	0 (Davies)	10^{-5}	
$[(\text{UO}_2)_3(\text{O})_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + 4\text{H}^+ = [(\text{UO}_2)_3(\text{O})(\text{OH})(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- + 5\text{H}_2\text{O}$	Sefiani ^[133]	Spectrophotométrie UV-Visible		4,90	21,38			
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-} + 4\text{H}^+$	Dongarra et Langmuir ^[136]	Potentiométrie		4-5	-0,4	0		

D'après le tableau ci-dessus, les complexes uranium-phosphates qui ont été le plus souvent décrits dans la littérature sont : $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Ces trois complexes ont été mentionnés dans les articles de Thamer^[122], Markovic et Pavkovic^[125] et de Elyahyaoui *et al.*^[126]. Les travaux de ces auteurs sont particulièrement pertinents dans le cadre de notre étude car ils mettent en jeu des solutions d'acide phosphorique parfois concentrées (au-delà de 4 mol/L). Or, industriellement, c'est de solutions d'acide concentrées qu'il est prévu de récupérer l'uranium(VI). Ce sont donc ces trois complexes que nous retiendrons dans notre travail de modélisation.

Qui plus est, les travaux de Thamer^[122] font intervenir deux méthodes d'étude de la spéciation différentes : la spectrophotométrie UV-Visible et le partage entre une phase aqueuse et une phase organique. Nous serons donc amenés, dans la suite de ce travail, à ne considérer que les espèces présentées dans cette étude. Cependant, nous choisirons les constantes de formation à force ionique proche de 0 déterminées Baes Jr^[120] et par Elyahyaoui *et al.*^[126] comme valeurs à comparer avec celles issues de notre modélisation. Elles sont regroupées dans le tableau suivant avec les espèces associées :

Tableau 19: Equilibres choisis dans le milieu phosphorique en présence d'uranium(VI)

<u>Equilibres</u>	<u>log(K) (retenus à partir de la littérature)</u>	<u>Référence</u>
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	1,12	Baes Jr ^[120]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	0,64	Baes Jr ^[120]
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	2,04	Elyahyaoui <i>et al.</i> ^[126]

3) Le mélange D2EHPA-TOPO pour extraire l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique

Les procédés de récupération de l'uranium(VI) depuis l'acide phosphorique concentré mettant en jeu l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA ou encore HDEHP) sont nombreux. Le plus utilisé d'entre eux fut le procédé dit « Oak Ridge » développé au laboratoire national d'Oak Ridge (ORNL), Tennessee, à la fin des années 1960. Une dizaine d'années plus tard, Azote et Produits Chimiques (APC) et la COGEMA simplifièrent ce procédé, le rendant du même coup plus économique. Il fut alors rebaptisé « procédé Urphos ». Ces procédés furent exploités jusqu'à ce que l'extraction de l'uranium depuis l'acide phosphorique ne soit plus rentable, à savoir la fin des années 1990. En plus du D2EHPA, ils utilisaient l'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (TOPO) comme co-extractant. Ce dernier étant relativement coûteux, il fut remplacé dans certaines études par d'autres agents de synergie tels le tri-*n*-butylphosphate

(TBP) ou le di-*n*-butylbutylphosphonate (DBBP). Ces agents de substitution se sont néanmoins avérés moins efficaces que le TOPO. Alors que le mélange D2EHPA-TOPO fut industriellement très utilisé, peu de travaux fondamentaux se sont focalisés sur les interactions entre ces deux extractants.

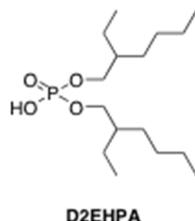


Figure 8 : Structure de la molécule de D2EHPA

Le D2EHPA pris seul, noté HL, possède lui-même une physico-chimie complexe qui est l'objet de désaccords dans la littérature. Trois grandeurs associées à des équilibres chimiques le caractérisent lorsqu'il est présent dans une phase organique contactée avec une phase aqueuse non miscible :

- L'équilibre de partage entre les deux phases :

$$HL = \overline{HL} \quad K_d = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]} \quad (\text{H1})$$

- L'équilibre acido-basique :

$$HL = L^- + H^+ \quad K_a = \frac{[L^-][H^+]}{[HL]} \quad (\text{H2})$$

- L'équilibre d'auto-association :

$$n\overline{HL} = \overline{(HL)_n} \quad K_n = \frac{[\overline{(HL)_n}]}{[\overline{HL}]^n} \quad (\text{H3})$$

Différentes valeurs de K_d , K_a et K_n dans l'échelle des concentrations molaires issues de la littérature sont regroupées dans le tableau suivant. Elles proviennent de la récente revue de Kolarik^[138] ainsi que des travaux de Buch *et al.*^{[139], [140]}. Dans le cadre de cette étude, seules les phases organiques contenant un diluant aliphatique sont considérées.

*Tableau 20 : Valeurs des constantes caractéristiques du D2EHPA rapportée dans la littérature, * : T.A = Température Ambiante*

Référence	Diluant	Phase aqueuse	T (°C)	Méthode de détermination	Log(K_a)	Log(K_d)	n	Log(K_n)
Buch <i>et al.</i> ^{[139], [140]}	Pentane	Aucune	24	VPO	Non déterminé	Non déterminé	2	2,27
							3	3,93
	Hexane	H ₂ O 1M (H, Na) ₂ SO ₄	? 20	Titrage Distribution	-1,35	3,5	2 2	4,33 4,48
	Heptane	0,1M (H, Na)NO ₃	25	Distribution	-1,51	3,20	2	4,50

Kolarik ^[13] 8]	Octane	0,1M (H, Na)ClO ₄	20	Distribution	-1,30	3,48	2	4,53
	Iso-octane	0,1M (H, Na)ClO ₄	20	Distribution	-1,30	3,37	2	4,59
	Dodécane	H ₂ O	T.A*	Titration	Non déterminé	Non sélectionné	2	4,33
	Kérosène	1M NaClO ₄	T.A*	Titration	-1,5	3,5	2	4,54
		0,1M (Na, H)Cl	T.A*	Distribution	-1,70	3,22	2	4,53
		0,5M (Na,H) ₂ SO ₄	T.A*	Distribution	-1,27	3,54	2	4,42
		0,33M Na ₂ SO ₄	T.A*	Titration	Non déterminé	Non sélectionné	2	4,33

Comme nous pouvons le constater dans le tableau ci-dessus, trois méthodes ont permis de décrire l'association du D2EHPA en milieu organique :

- La méthode dite de « distribution » ou de partage comme nous l'avons vu précédemment (utilisée par exemple par Komasa *et al.*^[141]) qui consiste en la mise en équilibre à température contrôlée de phases organiques contenant le D2EHPA et le diluant et de phases aqueuses acidifiées. Le D2EHPA présent dans les phases aqueuses peut ainsi être dosé (par spectrophotométrie UV-visible le plus souvent^[142]) et son coefficient de distribution calculé pour différentes concentrations en acide. Il est alors possible de déterminer graphiquement les différentes constantes d'équilibre caractéristiques du D2EHPA.
- La méthode de « titrage » (employée par Sella et Bauer^[143] par exemple) qui là encore est fondée sur la mise en équilibre d'une phase organique contenant le D2EHPA et d'une phase aqueuse saline. Cette dernière n'est en revanche pas acidifiée. On ajoute ensuite progressivement une base forte au système, ce qui permet de titrer le D2EHPA (qui est un acide faible). Une modélisation de la courbe pH-métrique de titrage permet alors d'avoir accès aux constantes des différents équilibres mis en jeu.
- L'osmométrie à pression de vapeur (utilisée par Buch *et al.*^{[139], [140]} ainsi que par Gannaz^[144]). Il convient cependant de noter que les mesures en VPO ont été réalisées le plus souvent en milieu anhydre et non en milieu saturé d'eau comme c'est le cas pour les deux autres méthodes (il n'y a pas ici de contact entre la phase organique étudiée et une phase aqueuse). Cette différence peut expliquer les écarts observés entre K_n déterminées par VPO et par les autres méthodes, le D2EHPA étant capable d'extraire l'eau (Darvishi *et al.*^[145] et Muller^[146]), phénomène susceptible, selon Gaonkar et Neuman^[147], d'augmenter la taille de ses agrégats. Cependant, Gannaz^[144] a montré que l'agrégation de l'acide di(*n*-hexyl)phosphorique (HDHP, de comportement *a priori* proche de celui du D2EHPA) dans le pentane n'était pas différente avant et après mise en contact avec une phase aqueuse. Il est donc

nécessaire de lever cette ambiguïté en analysant par VPO des phases organiques à la fois anhydres et saturées d'eau. Notons également que Buch *et al.*^{[139], [140]} ont considéré des dimères et des trimères du D2EHPA alors que toutes les autres études se sont contentées de dimères, ce qui peut là encore être à l'origine des différences observées au niveau des valeurs des constantes d'association.

L'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (TOPO) est quant à lui un co-extractant très stable. Assez cher, il restera un sujet d'études jusqu'au milieu des années 1970 où il sera commercialisé pour extraire, en mélange avec le D2EHPA, l'uranium(VI) présent dans l'acide phosphorique (Watson et Rickelton^[148]). Seul, il ne permet pas d'extraire l'uranium (comme le D2EHPA d'ailleurs) mais est en revanche capable, d'après Benjelloun^[149], d'extraire l'acide phosphorique, ce qui permet d'obtenir un composé de grande pureté. Il faudra donc tenir compte de l'extraction de l'acide phosphorique par le TOPO dans la suite de notre étude.

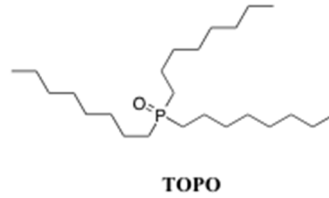


Figure 9 : Structure de la molécule de TOPO

Le TOPO possède une physico-chimie moins complexe que le D2EHPA dans le sens où il ne s'associe pas avec lui-même et ne se dissocie pas sous forme basique (il est neutre). Ainsi, nous avons :

- L'équilibre de partage entre les deux phases :

$$TOPO = \overline{TOPO} \quad K_d = \frac{[\overline{TOPO}]}{[TOPO]} \quad (H4)$$

Biswas *et al.*^[150] donne une constante de partage du TOPO dans l'échelle des concentrations molaires égale à 10^4 dans le kérosène. Par ailleurs, Kojima *et al.*^[151] ainsi que Klofutar *et al.*^[152] ont montré que le TOPO seul est lui aussi en mesure d'extraire l'eau (formation de $\overline{TOPO.H_2O}$).

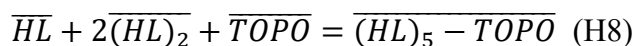
Enfin, les interactions entre D2EHPA et TOPO ont été étudiées par plusieurs auteurs (Baes^[153], Baker et Baes^[154], Brown *et al.*^[155] et Staszak et Prochaska^[156]), les méthodes utilisées étant les mesures isopiésthiques et la spectroscopie infra-rouge. Deux équilibres ont ainsi été proposés :

$$0,5(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = \overline{HL - TOPO} \quad (H5)$$

$$(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} = \overline{(HL)_2 - TOPO} \quad (H6)$$

Par ailleurs, Beltrami *et al.*^[32] ont cherché à modéliser l'évolution du coefficient de distribution de l'uranium(VI) avec la concentration des différents extractants. Leurs points

expérimentaux ont été obtenus après mise en contact d'une solution d'acide phosphorique concentré (à 5,3 mol/L) contenant de l'uranium avec le mélange D2EHPA-TOPO dilué dans un kérosène. Ils ont remarqué que leur modélisation n'était possible que s'ils considéraient, en plus de l'équilibre (H6), les équilibres suivants :



Le tableau 21 regroupe différentes valeurs des constantes apparentes associées aux équilibres (H5), (H6), (H7) et (H8) issues de la littérature (en échelle des concentrations molaires et à 25°C) :

Tableau 21 : Valeurs des constantes de formation des agrégats D2EHPA-TOPO

Constante	Equilibre	Source	Méthode	Valeur
k_{11}	(H5)	Baker et Baes ^[154]	Spectroscopie infra-rouge	25
k_{21}	(H6)	Baker et Baes ^[154]	Spectroscopie infra-rouge	100
		Beltrami <i>et al.</i> ^[32]	Modélisation	25
k_{22}	(H7)	Beltrami <i>et al.</i> ^[32]	Modélisation	150
k_{51}	(H8)	Beltrami <i>et al.</i> ^[32]	Modélisation	$5,5 \cdot 10^4$

Comme nous pouvons le voir dans le tableau ci-dessus, seulement deux études ont déterminé des constantes de formation pour les agrégats D2EHPA-TOPO. Qui plus est, le travail de Beltrami *et al.*^[32] est fondé sur un modèle chimique d'extraction de l'uranium(VI). Les constantes correspondant aux équilibres (H6), (H7) et (H8) ont ainsi été ajustées sur des données de coefficient de distribution. Il serait donc intéressant de voir si le modèle utilisé par ces auteurs peut être validé par l'expérience. Dans notre étude, ce modèle sera ainsi confronté à des mesures réalisées par VPO sur des mélanges D2EHPA-TOPO dans le pentane.

Le tableau suivant récapitule les différents équilibres à prendre en compte dans une phase organique contenant le mélange D2EHPA-TOPO et contactée avec de l'acide phosphorique aqueux. Certaines constantes doivent être mesurées car elles sont soit trop peu fiables soit inexistantes dans la littérature. D'autres enfin ont été déterminées au moyen d'une modélisation chimique et doivent être vérifiées expérimentalement.

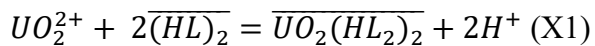
Tableau 22: Equilibres choisis en phase organique sans extraction d'uranium(VI)

Equilibres	K	Référence
$HL = \overline{HL}$ (H1)	Fixée à $3,47 \cdot 10^3$	Biswas <i>et al.</i> ^[150]

$HL = L^- + H^+$ (H2)	Fixée à $1,99.10^{-2}$	Biswas <i>et al.</i> ^[150]
$2\overline{HL} = \overline{(HL)_2}$ (H3)	A mesurer	
$\overline{(HL)_2} + H_2O = \overline{(HL)_2 \cdot (H_2O)}$	A mesurer	
$\overline{(HL)_2} + H_3PO_4 = \overline{(HL)_2 \cdot (H_3PO_4)}$	A mesurer	
$TOPO = \overline{TOPO}$ (H4)	Fixée à 10^4	Biswas <i>et al.</i> ^[150]
$\overline{T} + H_2O = \overline{T \cdot (H_2O)}$	A mesurer	
$\overline{T} + H_3PO_4 = \overline{T \cdot (H_3PO_4)}$	A mesurer	
$\overline{(HL)_2} + \overline{TOPO} = \overline{(HL)_2 - TOPO}$ (H6)	25 (A vérifier)	Beltrami <i>et al.</i> ^[32]
$\overline{(HL)_2} + 2\overline{TOPO} = \overline{(HL)_2 - (TOPO)_2}$ (H7)	150 (A vérifier)	Beltrami <i>et al.</i> ^[32]
$\overline{HL} + 2\overline{(HL)_2} + \overline{TOPO} = \overline{(HL)_5 - TOPO}$ (H8)	$5,5.10^4$ (A vérifier)	Beltrami <i>et al.</i> ^[32]

4) Les complexes uranium(VI)-extractants

Le D2EHPA seul n'extrait que très peu l'uranium se trouvant dans une solution d'acide phosphorique concentrée. L'équilibre d'extraction s'écrit :



En ce qui concerne la structure du complexe formé, Kennedy^[157] suggère que deux anions monomériques du D2EHPA chélatent l'uranium(VI) et que deux monomères neutres solvatent l'ensemble. Dans ce cas, le Nombre de Coordination NC du métal vaut 6. Baes^[153] propose quant à lui une structure différente dans laquelle les seuls ligands de l'uranium sont des dimères du D2EHPA. Le nombre de coordination du métal vaut alors 4.

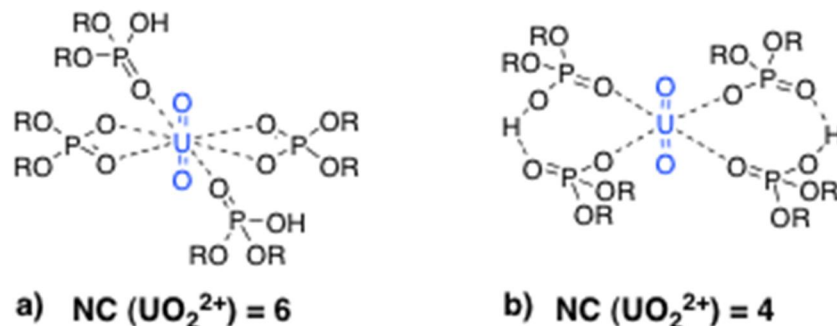
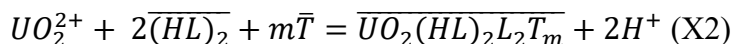


Figure 10 : Structures du complexe uranium(VI)-D2EHPA selon a) Kennedy^[157] et b) Baes^[153]

Lorsque l'on ajoute du TOPO (noté T dans la suite) à un solvant d'extraction contenant du D2EHPA, le coefficient de distribution de l'uranium(VI) augmente de façon significative. Le mélange D2EHPA/TOPO forme ainsi un mélange synergique. Le rapport molaire

D2EHPA/TOPO optimum est de l'ordre de 4/1 selon Hurst *et al.*^[158]. Bien que ce mélange ait été utilisé industriellement pour récupérer l'uranium contenu dans les jus phosphoriques, peu d'auteurs se sont intéressés à la spéciation de cet uranium dans la phase organique.

Bunus *et al.*^[124] proposèrent l'équilibre d'extraction suivant :



Le nombre m de molécules de TOPO engagées dans cet équilibre dépendrait de la concentration initiale en TOPO dans le solvant d'extraction (mais pas de la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse). Les auteurs observèrent ainsi que $m = 1$ lorsque la concentration initiale en TOPO est comprise entre 0,01 et 0,1 M, m étant inférieur ou égal à 1 pour des concentrations supérieures.

Ali *et al.*^[159], Baes^[153] et Zangen^[160] montrèrent que l'uranium présent en phase organique se trouve effectivement sous la forme $\overline{UO_2(HL)_2L_2T}$ même si, là encore, la structure du complexe reste controversée. En effet, d'après Baes^[153], ce sont deux dimères du D2EHPA et une molécule de TOPO qui complexent l'uranium(VI) (NC = 5 dans ce cas) alors que Zangen^[160] affirme que trois anions monomériques du D2EHPA chélatent le métal et qu'il se forme une paire d'ions avec un agrégat du D2EHPA et du TOPO (NC vaut alors 6).

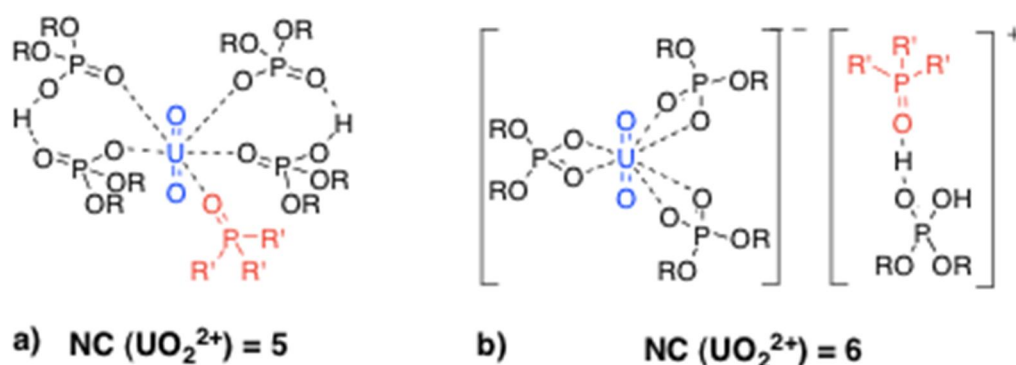
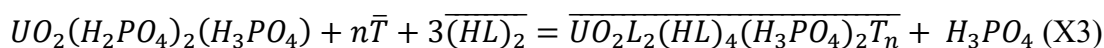
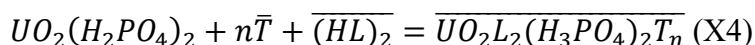


Figure 11 : Structures du complexe uranium(VI)-D2EHPA-TOPO selon a) Baes^[153] et b) Zangen^[160]

Girgin *et al.*^[161] décrivent quant à eux deux équilibres d'extraction différents suivant la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse. Ainsi, pour une concentration comprise entre 1,5 et 2,4 M, l'équilibre proposé est :

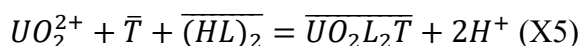


En revanche, lorsque la concentration en acide est supérieure à 2,4 M, l'uranium(VI) serait extrait suivant :



Notons que, dans cette étude, aucune valeur du coefficient stoechiométrique n associé au TOPO n'est donnée.

De leur côté, Abdel-Khalek *et al.*^[162] ont observé que l'espèce extraite par le mélange D2EHPA/DBBP (dibutylbutylphosphonate, structuellement proche du TOPO) serait UO_2L_2T . Il se produirait donc l'équilibre suivant :



Dans leur récent travail de modélisation de l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans de l'acide phosphorique à 5,3 mol/L par le mélange synergique D2EHPA/TOPO dilué dans un kérosène aliphatique, Beltrami *et al.*^[32] ont pris en compte les équilibres (X1), (X2) (avec $m = 1$) et (X5). Ils ont par la suite ajusté les constantes associées sur des données de coefficients de distribution et ont ainsi obtenus les valeurs suivantes :

Tableau 23 : Valeurs des constantes d'extraction de l'uranium(VI) données par Beltrami et al.^[32]

Equilibres	Valeurs des constantes
$UO_2^{2+} + 2(HL)_2 = \overline{UO_2(HL_2)_2} + 2H^+ \text{ (X1)}$	$\frac{K_{ex}^1}{\alpha} = 12,2$
$UO_2^{2+} + 2(HL)_2 + \bar{T} = \overline{UO_2(HL)_2L_2T} + 2H^+ \text{ (X2)}$	$\frac{K_{ex}^2}{\alpha} = 8,1 \times 10^4 \text{ L/mol}$
$UO_2^{2+} + \bar{T} + \overline{(HL)_2} = \overline{UO_2L_2T} + 2H^+ \text{ (X5)}$	$\frac{K_{ex}^5}{\alpha} = 7,2 \times 10^2 \text{ L}^2/\text{mol}^2$

Ces constantes sont déterminées à un facteur α près, appelé facteur de complexation, qui dépend de la composition de la phase aqueuse. Ce facteur est supposé constant tant que la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse demeure inchangée et que la concentration en uranium(VI) est faible. Comme nous pouvons le constater, l'uranium est principalement extrait suivant l'équilibre (X2).

L'un des objectifs de notre travail sera de déterminer pour plusieurs concentrations en acide phosphorique le facteur α afin d'observer l'influence de la spéciation de l'uranium(VI) en phase aqueuse sur l'efficacité de l'extraction. Il nous faudra donc tenir compte, dans notre démarche de modélisation, de ces trois nouveaux équilibres et en recalculer les constantes.

Nous allons maintenant présenter les mesures réalisées dans le cadre de ce travail. On peut les regrouper en 3 types :

- Les mesures de spéciation en phase aqueuse (acide phosphorique seul puis uranium(VI) dans l'acide phosphorique) menées à bien afin d'élargir la banque de données de notre premier modèle thermodynamique. La technique analytique utilisée est la spectroscopie infrarouge.
- Les mesures de spéciation en phase organique qui nous permettront de mieux comprendre les phénomènes d'interactions se produisant entre les deux extractants au sein d'un mélange synergique. Elles seront réalisées au moyen de l'osmométrie à pression de vapeur (VPO).
- Les mesures d'extraction d'eau et d'acide phosphorique (les mesures d'extraction d'uranium(VI) seront reprises du travail de Beltrami^[163]). Elles viendront compléter les mesures précédentes apportant ainsi plus de réalisme à notre second modèle. L'eau

sera titrée en phase organique par la méthode de Karl Fischer et la quantité d'acide sera déterminée par un dosage à la soude suivi par potentiométrie.

V) Bibliographie du chapitre 1

1. OECD/IEA World Energy Outlook 2012
2. Rapport « Energies 2050 », www.strategie.gouv.fr/content/rapport-energies-2050, 2012
3. Spider, J., Langlois, L., et Hamilton, B., IAEA Bulletin n°422, 2000
4. Burgherr, P., et Hirschberg, S., Comparative risk assessment of severe accidents in the energy sector, IDRC, 2008
5. Communiqué de presse, AIEA/OMS/ONU, www.iaea.org/newscenter/focus/chernobyl/pdfs/pr_fr.pdf, 2005
6. IEA Electricity Information, 2012
7. OECD/IAEA Uranium 2011: Resources, Production and Demand
8. Miller, J. W., The Wall Street Journal Europe, 2013
9. Hilton, J., Birky, B., Johnston, J., et Stana, R., IAEA Technical Document “Uranium Production from Phosphate Rocks”, 2012
10. EFMA, Production of phosphoric acid, fr.scribd.com/doc/31184364/PRODUCTION-OF-PHOSPHORIC-ACID, 2000
11. Davister, A., et Peeterbroeck, M., The Prayon process for wet acid purification, Prayon, Liège, Belgique, 1982
12. Pereira, F., Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2003
13. Commission européenne, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, grands volumes de produits chimique inorganiques ammoniac, acides et engrais, www.ineris.fr/ippc/sites/default/files/files/lvic_bref_1206_VF_0.pdf, 2007
14. Slack, A.V., Volume I: Phosphoric Acid, Part I, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968
15. Gonzalez-Luque, S., et Streat, M., Hydrometallurgy 11, 207, 1983
16. Gonzalez-Luque, S., et Streat, M., Hydrometallurgy 11, 227, 1983
17. Belfer, S., Korngold, E., et Egozy, Y., Proc. SCI Conf., Ion Exchange Technology, Ellis, Horwood, Chescherter (U.K), 1985
18. Sabharwal, K.N., Nandy, K.K., Srinivasan, T.G., et Vasudeva Rao, P.R., Solvent Extr. Ion Exch. 14, 1101, 1996
19. Kabay, N., Demircioglu, M., Yayli, S., Günay, E., Yüksel, M., Saglam, M. et Streat, M., Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1983, 1998
20. Stolz Jr., E.M., Proc. 2nd UN Int. conf. PUAE 3, 234, 1958
21. Ketzinel, Z., Yakir, D., et Rosenberg, J., The Recovery of Uranium (Proc. Symp. São Paulo, 1970), IAEA, Vienna, 363, 1971
22. Hurst, F.J., et Arnold, W.D., Hydrometallurgy 9, 69, 1982
23. Nissan Engineering Co. Ltd., Japanese Patent 80, 144, 419, 1980
24. Swiss Aluminium Ltd., US Patent Appl. 99, 917, 1979

25. Brevet Français 1591756, Nestlé, 1984
26. Schwarzenbach, G., et Flaschka, H., Die komplexometrische Titration, Ed. F. Enke, Stuttgart, 1965
27. Hlushak, S.P., Simonin, J.P., Caniffi, B., Moisy, P., Sorel, C. et Bernard, O., Hydrometallurgy 109, 97, 2011
28. Feki, M., et Ayedi, H.F., Sep. Sci. Technol. 33, 2609, 1998
29. Brevet Canadien 1144340 (A1), Gouvernement du Québec
30. Prasilova, J., et Havlicek J., J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 953, 1970
31. Pereira, D.D., Ferreira Rocha, S.D., et Borges Mansur, M., Sep. Purif. Technol. 53, 89, 2007
32. Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., et Chagnes, A., Hydrometallurgy 129, 118, 2012
33. Sato, T., J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1461, 1966
34. Debye, P., et Hückel, E., Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grensgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit, Phys. Z., 24b, 385, 1923
35. Debye, P., et Hückel, E., Phys. Z., 25, 97, 1924
36. Maurer, G., Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equil. 13, 269, 1983
37. Davies, C.W., Ion Association, Ed. Butterworths, London, 1962
38. Mathur, J.N., Polyhedron 10, 47, 1991
39. Brönsted, J.N., J. Am. Chem. Soc. 44, 877, 1922
40. Guggenheim, E.A., et Turgeon, J.C., Trans. Faraday. Soc. 51, 747, 1955
41. Scatchard, G., Chem. Rev. 19, 309, 1936
42. Vercouter, T., Vitorge, P., Amekraz, B., et Moulin, C., J. Inorg. Chem. 47, 2180, 2008
43. Pitzer, K.S., J. Chem. Phys. 2, 268, 1973
44. Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, M. N., Abderrabba, M., et Fürst, W., Fluid Phase Equilib. 175, 197, 2000
45. Scatchard, G., Chem. Rev. 8, 321, 1931
46. Hildebrand, J.H., et Wood, S.E., J. Chem. Phys. 1, 817, 1933
47. Li, J-D., Li, Y-G., Chen, J., Lu, J-F., et Teng, T., Fluid Phase Equilib. 58, 307, 1990
48. Wilson, G.M., J. Am. Chem. Soc. 86, 127, 1964
49. Borge, G., Madariaga, J.M., et Höll, W.H., React. Funct. Polym. 33, 37, 1997
50. Renon, H., et Prausnitz, J.M., AIChE J. 14, 135, 1968
51. Chen, C-C., Britt, H.I., Boston, J.F., et Evans, L.B., AIChE J. 28, 588, 1982
52. Messnaoui, B., et Bounahmidi, T., Fluid Phase Equilib. 237, 77, 2005
53. Abrams, D.S., et Prausnitz, J.M., AIChE J. 21, 116, 1975
54. Christensen, C., Sander, B., Fredenslund, A. et Rasmussen P., Fluid Phase Equilib. 13, 297, 1983
55. Christensen, S.G., et Thomsen, K., Ind. Eng. Chem. Res. 42, 4260, 2003
56. Fredenslund, A., Jones, R.L., et Prausnitz J.M., AIChE J. 21, 1086, 1975
57. Teng, T., Li, Y-G., et Zhang, L-P., Hydrometallurgy 8, 261, 1982
58. Hildebrand, J.H., et Scott, R.L., The solubility of nonelectrolytes, Dover Publications, New York, 1964
59. Lum, K.H., Stevens, G.W., Perera, J.M., et Kentish, S.E., Hydrometallurgy 133, 64, 2013
60. Sainz-Diaz, C.I., Klocker, H., Marr, R., et Bart, H-J., Hydrometallurgy 42, 1, 1996

61. Kontogeorgis, G.M., Voutsas, E.C., Yakoumis, I.V., et Tassios, D.P., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4310, 1996
62. Fürst, W., et Renon, H., *AIChE J.* 39, 335, 1993
63. Liddell, K., *Hydrometallurgy* 76, 181, 2005
64. Péneloux, A., Rauzy, E. et Frèze, R., *Fluid Phase Equilib.* 8, 7, 1982
65. Schwartzentruber, J., Renon, H., et Watanasiri, S., *Fluid Phase Equilib.* 52, 127, 1989
66. Lide, D. R., Editor-in-Chief, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 77th edition, 1996-1997
67. Daubert, T. E., et Danner, R. P., *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*, Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985
68. Wong, D. S. H., et Sandler, S. I., *AIChE J.* 38, 671, 1992
69. Planche, H., et Renon, H., *J. Phys. Chem.* 85, 3924, 1981
70. Ball, F. X., Planche, H., Fürst, W., et Renon, H., *AIChE J.* 31, 1233, 1985
71. Hamer, W. J., *Theoretical Mean Activity Coefficient of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions from 0°C to 100°C*, National Standard Reference Data System Publications NBS n°24, 1968
72. Robinson, R. A., et Stokes R. H., *Electrolyte Solutions*, Butterworth, London, 2nd Edition, 5th Impression, 1970
73. Stokes, R.H., et Robinson, R.A., *J. Phys. Chem.* 70, 2126, 1966
74. Zdanovskii, A.B., *Trudy Solyanoï Lab. Akad. Nauk. SSSR* 1, 6, 1936
75. Mikulin G.I. *Voprozi Fizicheskoi Khimii Rastvorov Elektrolitov (Problems in Physical Chemistry of Electrolytes Solutions)*, Khimiya, Leningrad, 1968
76. Ferru, G., *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, 2012
77. De Sio, S., *Thèse de doctorat*, Université Montpellier 2, 2012
78. Chekmarev, A.M., Ochkin, A.V., Sergievskii, V.V., Tarasov, V.V., et Yagodin, G.A., *Int. Solv. Extr. Conf.*, 80, 1980
79. Dannus, P., *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, 1991
80. Abbott, G. A., et Bray, W. C., *J. Am. Chem. Soc.* 31, 729, 1909
81. Goldberg R.N., Kishore N. et Lennen R.M., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 31, No. 2, 2002
82. Bjerrum, N., et Unmack, A., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Math-fys. Medd.* 9, 5, 1929
83. Lugg, J. W. H., *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1, 1931
84. Nims, L. F., *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1110, 1934
85. Mason, C. M., et Culvern, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2387, 1949
86. Bates, R. G., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 47, 127, 1951
87. Beukenkamp, J., Rieman III, W., et Lindenbaum, S., *Anal. Chem.* 26, 505, 1954
88. Elliot, J. S., Sharp, R. F., et Lewis, L., *J. Phys. Chem.* 62, 686, 1958
89. Ellis, A., et Anderson, D., *J. Chem. Soc.* 1765, 1961
90. Salomaa, P., Hakala, R., Vesala, S., et Aalto, T., *Acta Chem. Scand.* 23, 2116, 1969
91. Mesmer, R. E., et Baes, Jr., C. E., *J. Solution Chem.* 3, 307, 1974
92. Monk, C. B., et Amira, M. F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 74, 1170, 1978
93. Read, A. J., *J. Solution Chem.* 17, 213, 1988
94. Dasgupta, P. K., et Nara, O., *Anal. Chem.* 62, 1117, 1990

95. Daniele, P.G., De Robertis, A., De Stefano, C., Gianguzza, A., et Sammartano, S., J. Solution Chem. 20, 495, 1991
96. Rudolph, W. W., Dalton Trans. 39, 9642, 2010 et Rudolph, W. W., J. Solution Chem. 41, 630, 2012
97. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung Cregu C., et Wanner H., Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 1992
98. Blanc, E., J. Chim. Phys. 18, 28, 1920
99. Cohn, E. J., J. Am. Chem. Soc. 49, 173, 1927
100. Nims, L. F., J. Am. Chem. Soc. 55, 1946, 1933
101. Guggenheim, E. A., et Schindler, T. D., J. Phys. Chem. 38, 533, 1934
102. Rule, C. K., et LaMer, V. K., J. Am. Chem. Soc. 60, 1974, 1938
103. Bates, R. G., et Acree, S. F., J. Res. Natl. Bur. Stand. 30, 129, 1943
104. Ender, F., Teltschik, W., et Schäfer, K., Z. Elektrochem. 61, 775, 1957
105. Grzybowski, A. K., J. Phys. Chem. 62, 555, 1958
106. Phillips, R. C., George, P., et Rutman, R. J., Biochemistry 2, 501, 1963
107. Fukada, H., et Takahashi, K., Proteins: Struct. Funct. Genet. 33, 159, 1998
108. Preston, C.M., et Adams, W.A., Can. J. Spectrosc. 22, 125, 1977
109. Elmore, K.L., Hatfield, J.D., Dunn, R.L., et Jones, A.D., J. Phys. Chem. 69, 3520, 1965
110. Selvaratnam M., et Spiro M., Trans. Faraday Soc. 61, 360, 1965
111. Childs C. W., J. Phys. Chem. 73, 2956, 1969
112. Ivakin A., Voronava E.M., Zh. Neorgan. Khim. 18, 885, 1973
113. Ferroni, G., Electrochim. Acta 21, 283-236, 1976
114. Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, M.N., Vallee, G., et Fürst, W., J. Solution Chem. 29, 255, 2000
115. Baril, J., Max, J. J., et Chapados, C., Can. J. Chem. 78, 490, 2000
116. Pitzer, K. S., et Silvester, L. F., J. Sol. Chem. 5, 269, 1976
117. Rumpf, B., et Maurer, G., J. Sol. Chem. 23, 37, 1994
118. Jiang, C., Chem. Eng. Sci. 51, 689, 1996
119. Haghtalab, A., et Nosrati, M., Fluid Phase Equilib. 152, 43, 1998
120. Baes, C.F., Jr., J. Phys. Chem. 60, 878, 1956
121. Baes, C.F., Jr., Schreyer, J.M., et Lesser, J.M., AECD-3596, US Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1953
122. Thamer, B.J., J. Am. Chem. Soc. 79, 4298, 1957
123. Marcus, Y, Proc. 2nd United Nations International Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 3, 465, 1958
124. Bunus F.T, Domocoş V.C et Dumitrescu P., J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 117, 1978
125. Markovic, M., et Pavkovic, N., Inorg. Chem. 22, 978, 1983
126. Elyahyaoui, A., Bouhlassa, S., Hussonois, M., Brillard, L., et Guillaumont, R., J. Less-Comm. Met. 143, 195, 1988
127. Sandino, M. C. A., Thèse de doctorat, The Royal Institute of Technology of Stockholm, 1991
128. Sandino, M. C. A., et Bruno, J., Geochim. Cosmochim. Acta 56, 4135, 1992

129. Brendler, V., Geipel, G., Bernhard, G., et Nitsche, H., *Radiochim. Acta* 74, 75, 1996
130. Scapolan, S., Ansoborlo, E., Moulin, C., et Madic, C., *J. Alloys Compd.* 271, 106, 1998
131. Moulin, C., Laszak, I., Moulin, V., et Tondre, C., *Appl. Spectrosc.* 52, 528, 1998
132. Bonhoure, I., Meca, S., Marti, V., De Pablo, J., et Cortina J-L., *Radiochim. Acta* 95, 165, 2007
133. Sefiani, N., Thèse de doctorat d'Etat, Faculté des sciences Ain Chock de Casablanca, 2007
134. Schreyer, J. M., et Baes, Jr., C. F., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 354, 1954
135. Moskvina, A.I., Shelyakina, A.M., et Perminov, P.S., *Russ. J. Inorg. Chem.* 12, 1756, 1967
136. Dongarra, G., et Langmuir, D., *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1747, 1980
137. Vesely, V., Pekarek, V., et Abbrent, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1159, 1965
138. Kolarik, Z., *Solvent Extr. Ion Exch.* 28, 707, 2010
139. Buch, A., Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2001
140. Buch, A., Stambouli, M., Pareau, D., et Durand G., *Solvent Extr. Ion Exch.* 20, 49, 2002
141. Komasa, I., Otake, T., et Higaki, I., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3351, 1981
142. Bhattacharya, K., et Murthy, T.K.S., *Anal. Chim. Acta* 71, 107, 1974
143. Sella, C., et Bauer, D., *Solvent Extr. Ion Exch.* 6, 819, 1988
144. Gannaz, B., Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2007
145. Darvishi, D., Haghsheenas, D.F., Etemadi, S., Keshavarz Alamdari, E., et Sadmezhaad, S.K., *Hydrometallurgy* 88, 92, 2007
146. Muller, J., Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris, 2012
147. Gaonkar, A.G., et Neuman, R.D., *J. Colloid Interface Sci.* 119, 251, 1987
148. Watson, E.K., et Rickleton, W.A., *Solvent Extr. Ion Exch.* 10, 879, 1992
149. Benjelloun, N., Thèse de doctorat d'Etat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1983
150. Biswas, R.K., Habib, M.A., et Islam, M.N., *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 155, 2000
151. Kojima, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57, 198, 1984
152. Klofutar, C., Paljk, S., Senegacnik, M., et Jerkovic, B., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 3873, 1972
153. Baes, C.F., Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 707, 1962
154. Baker, H.T., et Baes, C.F., Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 1277, 1962.
155. Brown, K.B., Coleman, C.F., Crouse, D.J., et Ryon, A.D., Progress report on raw materials for October, ORNL-2451, 22, 1957
156. Staszak, K., et Prochaska, K., *Hydrometallurgy* 90, 75, 2008
157. Kennedy, J., Atomic Energy Research Establishment Report, Harwell, 1958
158. Hurst, F.J., Crouse, D.J., et Brown, K.B., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 11, 122, 1972
159. Ali, M.B., Ahmed, A.Y.B.H., Attou, M., Elias, A., et Didi, M.A., *Solvent Extr. Ion Exch.* 30, 469, 2012
160. Zangen, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 581, 1963
161. Girgin, S., Acarkan, N., et Ali Sirkeci, A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 251, 263, 2002

162. Abdel-Khalek, A.A., Ali, M.M., Hussein, A.E.M., et Abdel-Magied, A.F., J. Radioanal. Nucl. Chem. 228, 1, 2011
163. Beltrami, D., Chagnes, A., Cote, G., Mokhtari, H., et Courtaud, B., Proceedings of the 13th International Mineral Processing Symposium, Bodrum, 465, 2012

Chapitre 2 : Acquisition de données complémentaires

1) Spéciation de la phase aqueuse

1) Position du problème

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il n'y a pas d'accord entre les différents auteurs sur la nature des espèces présentes dans l'acide phosphorique seul ou contenant de l'uranium(VI). Nous avons sélectionné les composés les plus probablement formés mais il convient maintenant de confronter cette spéciation à l'expérience. Plusieurs techniques analytiques ne perturbant pas les équilibres chimiques ont ainsi été envisagées :

- La spectrophotométrie UV-Visible mais elle ne permet pas d'obtenir d'indications sur la spéciation de l'acide phosphorique seul (absence de chromophore). Qui plus est, elle s'est révélée trop peu sensible pour permettre une discrimination des différents complexes uranium-phosphates formés dans des solutions d'acide phosphorique concentré. Par exemple, une solution d'acide phosphorique à 4 mol/L et une autre solution à 6 mol/L contenant la même quantité d'uranium(VI) ont des spectres presque identiques (voir figure 1 de l'annexe 2).
- La spectroscopie Raman, cependant, la forte fluorescence des complexes uranium-phosphates et de l'ion uranyle libre provoque une saturation du détecteur et empêche ainsi toute exploitation des spectres obtenus, et ce même à des concentrations totales en uranium(VI) de l'ordre du mmol/L.
- La spectroscopie infrarouge, sur laquelle s'est porté notre choix.

Nous allons donc, dans cette première sous-partie, acquérir des données brutes relatives à la spéciation de l'acide phosphorique avec ou sans uranium par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Nous allons ainsi détailler nos mesures d'aires de pics infrarouges, aires qui sont directement reliées aux concentrations des espèces présentes en solution. Nous allons dans un premier temps nous intéresser au milieu phosphorique seul afin de nous assurer de l'existence du dimère anionique $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$. Dans un second temps, nous analyserons des solutions aqueuses d'acide phosphorique contenant de l'uranium(VI) et nous mettrons en évidence les différences observées au niveau des spectres infrarouges.

2) Technique analytique : la spectroscopie ATR-IR

Toute spectroscopie repose sur l'interaction des photons avec les molécules pour en modifier l'énergie. Selon les cas, il peut s'agir d'absorption, d'émission ou de diffusion inélastique (effet Raman) de photons. Il est aussi possible d'obtenir des informations supplémentaires sur les molécules en se plaçant en présence de champs électriques ou magnétiques.

L'absorption ou l'émission d'un photon par une molécule entraîne une modification plus ou moins importante des distances entre les particules qui la composent (électrons et noyaux). On dit que la molécule subit une transition. Chaque type de transition correspond à un ordre de grandeur différent de l'énergie. Ainsi, les transitions modifiant les mouvements des noyaux

dans la molécule (rotations et vibrations) se situent en-deçà du visible, c'est-à-dire dans le domaine de l'infrarouge.

Ce domaine peut-être lui-même divisé en 3 sous-domaines : le proche infrarouge (correspondant à une gamme de fréquences allant de 4000 à 12500 cm^{-1}), le moyen infrarouge (400 - 4000 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (10 - 400 cm^{-1}). La spectroscopie moyen infrarouge reste à l'heure actuelle la plus utilisée pour étudier la structure des composés moléculaires et c'est elle qui sera mise en œuvre dans ce travail.

Nous pouvons donc trouver dans chaque spectromètre une source lumineuse dont le rôle est d'émettre des radiations dans domaine de l'infrarouge. Il en existe de deux types : les sources thermiques (radiation émise suite à l'échauffement d'un filament métallique parcouru par un champ électrique) et les diodes électroluminescentes (l'application d'un potentiel permet la recombinaison des trous et des électrons d'un semi-conducteur, ce qui entraîne une libération d'énergie sous forme de lumière).

Un spectromètre contient également un dispositif permettant de sélectionner des longueurs d'onde ainsi qu'un détecteur. Le premier peut être un prisme ou un réseau. Dans ce cas-là, la lumière émise par la source est décomposée en plusieurs signaux de fréquences différentes. Ces signaux traversent ensuite l'échantillon et le détecteur (un thermocouple ici) mesure la quantité d'énergie produite pour chaque fréquence. Les spectromètres qui mettent en œuvre cette technologie sont dits « dispersifs ». Etant donné qu'ils mesurent les fréquences individuellement, la durée d'une acquisition est relativement longue.

Pour pallier à cet inconvénient, un autre type de sélecteur a été utilisé : l'interféromètre de Michelson. Celui-ci produit, à partir de la source infrarouge, un interférogramme et chaque point de cet interférogramme est associé à une fréquence. Ainsi, l'interféromètre émet un signal unique contenant toutes les informations pour produire un spectre. Après avoir traversé l'échantillon, ce signal lumineux est converti en signaux électriques par le détecteur (pyro ou photoélectrique dans ce cas). L'interférogramme obtenu en sortie d'appareil ne peut être exploité en tant que tel mais doit être traité mathématiquement. Ce traitement est appelé transformée de Fourier. Ces spectromètres sont donc dits « à transformée de Fourier (FT) » et sont beaucoup plus rapides que les spectromètres dispersifs du fait qu'ils mesurent toutes les fréquences simultanément.

En spectroscopie FTIR, il existe plusieurs techniques d'échantillonnage : les procédés par transmission (ou absorption) pour lesquels le faisceau incident traverse l'échantillon, et les procédés par réflexion où le faisceau est partiellement ou totalement réfléchi par l'échantillon. C'est parmi ces derniers que se trouve la réflexion totale atténuée (ATR). Son principe est détaillé sur la figure 1 :

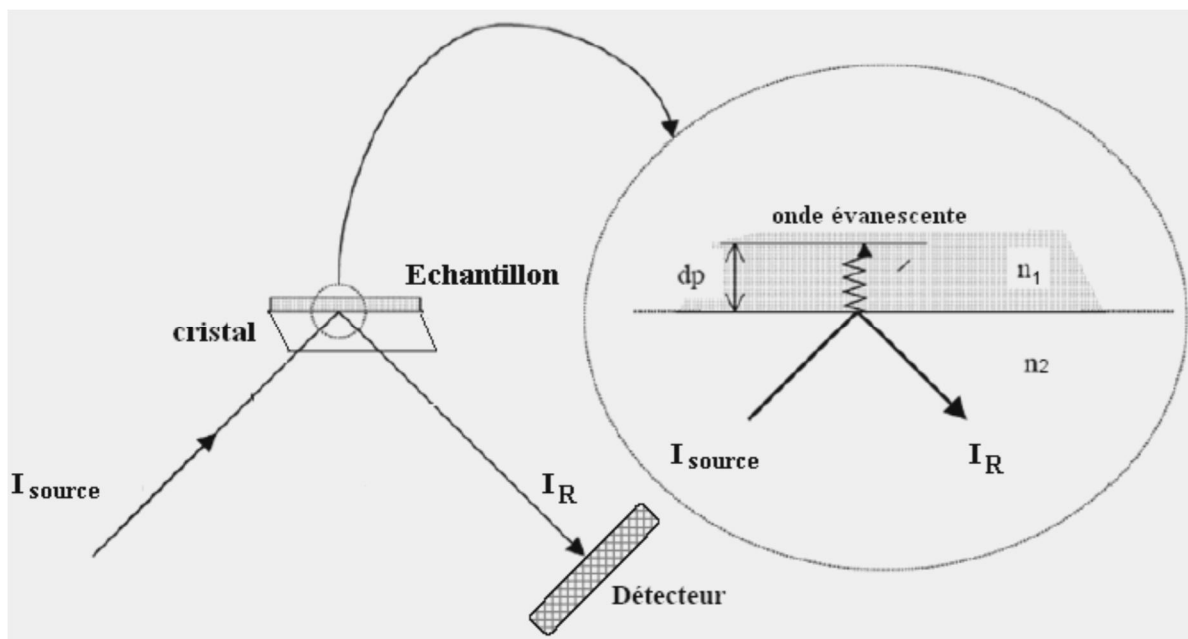


Figure 1 : Schéma de principe de la réflexion totale atténuée

Les dispositifs ATR font ainsi subir au faisceau initial plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 plus élevé que celui de l'échantillon n_1 . Ce cristal peut être en diamant, en séléniure de zinc ZnSe, en chlorure d'argent AgCl, ... D'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I_{source} traverse le cristal, subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon et est ensuite dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde dite « évanescente » qui pénètre de plusieurs microns dans l'échantillon et qui peut être absorbée par celui-ci. Une partie de l'énergie est donc retenue, d'où le terme de réflexion totale atténuée. Au final, l'intensité I_R du faisceau réfléchi est mesurée par le détecteur.

La technologie ATR est couramment utilisée du fait de sa mise en œuvre simple et rapide (pas de préparation préalable de l'échantillon, nettoyage aisé, ...) tant pour les solides que pour les liquides. Qui plus est, les cellules ATR sont très résistantes, ce qui permet l'analyse de produits corrosifs. Ce sera notamment le cas dans ce travail.

3) Protocole expérimental

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Tensor 27.



Figure 2 : Photographie du spectromètre IR utilisé

Il est équipé d'un détecteur photoélectrique MCT refroidi à l'azote liquide et d'un dispositif ATR Pike à simple réflexion contenant un cristal de ZnSe. Sa résolution est de 2 cm^{-1} et 8 scans par spectres sont acquis pour optimiser le rapport signal/bruit. Chaque échantillon est directement déposé sur le dispositif ATR à l'aide d'une pipette (une goutte suffit). Toutes les mesures sont effectuées à $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A la fin d'une mesure, le spectre IR (intensité I en fonction du nombre d'onde ν) est affiché par le logiciel OPUS[®].

Les solutions acides sont préparées à partir d'acide phosphorique à 85% en masse (Carlo Erba, qualité RPE) dilué dans de l'eau distillée. Les solutions étalons de dihydrogénophosphate sont préparées à partir de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) et les solutions de référence de perchlorate à partir de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 98\%$). Quand nous voudrions éviter toute dissociation de l'acide phosphorique, nous ajouterons aux solutions de cet acide une importante quantité d'acide chlorhydrique à 37% massiques (VWR Prolabo, qualité ACS).

Pour finir, les spectres seront traités de la manière suivante :

1. Ils seront tous calés (mis à 0) à un nombre d'onde de 1400 cm^{-1}
2. On leur soustraira ensuite une ligne de base polynomiale
3. Les différents pics observés seront déconvolués au moyen du produit d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne. Ce produit s'écrit :

$$I(\nu) = I_0 \cdot \frac{1}{1 + 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2}\right)$$

Avec :

I_0 l'intensité maximale du pic

ν_0 la position du maximum

σ la largeur à mi-hauteur

4. Les aires des pics seront évaluées à l'aide de la méthode des rectangles

5. Ces aires seront pour finir divisées par une aire de référence. En effet, avant toute analyse d'une série d'échantillons, le spectre d'une solution de perchlorate de sodium à 2 mol/L sera acquis et l'aire du pic à 1093 cm⁻¹ sera calculée. C'est par cette aire que nous diviserons toutes les aires obtenues par la suite. L'usage d'une référence externe permet de s'affranchir des éventuelles instabilités du détecteur. En pratique, l'écart maximum entre les aires de référence obtenues dans ce travail est de 2%.

Les aires relatives des différents pics sont liées aux concentrations des espèces qui absorbent en infrarouge par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{rel}^i = \frac{A^i}{A_{ref}} = \sum_j k_j^i C_j$$

Avec :

A_{rel}^i l'aire relative du pic à i cm⁻¹

k_j^i le coefficient de réponse de l'espèce j à i cm⁻¹ en L/mol

C la concentration de l'espèce j en mol/L

4) Résultats

a) Aires des pics de l'acide phosphorique seul

Dans toute cette partie, nous nous limiterons à l'étude des pics se trouvant entre 700 et 1500 cm⁻¹. Les spectres de deux solutions d'acide phosphorique et de la solution de référence sont donnés sur la figure 3 :

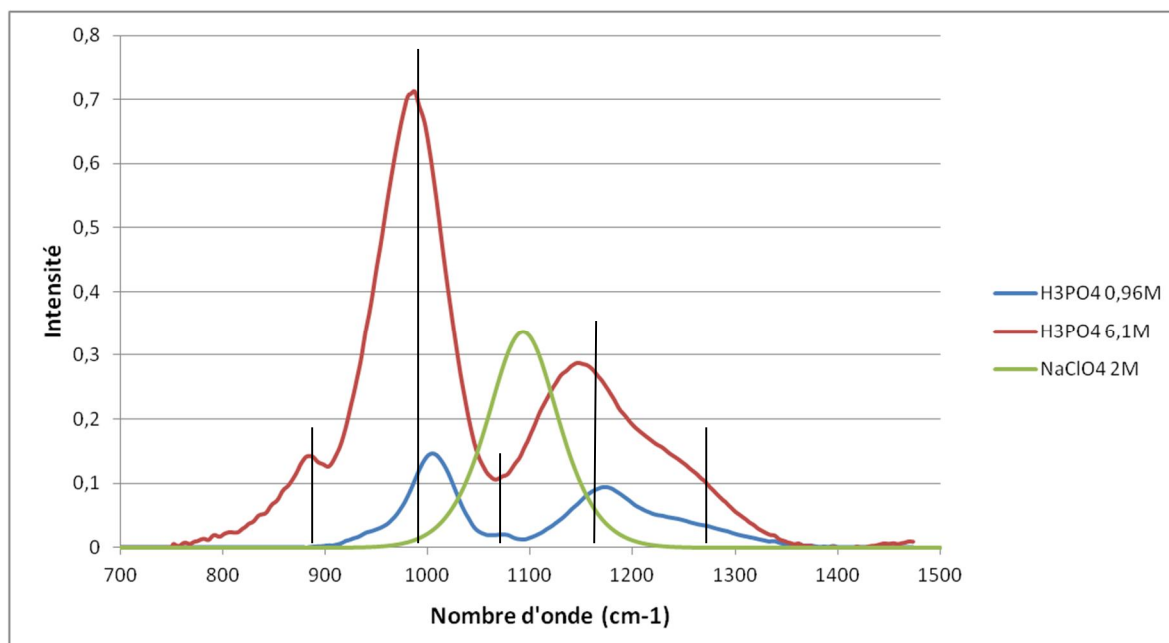


Figure 3 : Spectres ATR-IR de deux solutions aqueuses d'acide phosphorique à 0,96 mol/L et 6,1 mol/L et de la solution de référence de NaClO₄ à 2,0 mol/L

On peut observer 5 pics sur les spectres des solutions d'acide :

- Un premier pic vers 889 cm⁻¹ qui n'est vraiment visible que pour des solutions de concentrations supérieures à 1 mol/L. Il est associé au mode d'élongation symétrique de la liaison P-OH. Selon Baril *et al.*^[1] et Cherif *et al.*^[2], ce pic résulte de la triple contribution de H₃PO₄, H₂PO₄⁻ et H₅P₂O₈⁻.
- Un deuxième pic, le plus intense du spectre, est détecté entre 976 et 1004 cm⁻¹. Son maximum se déplace vers les bas nombres d'onde lorsque la concentration apparente en acide augmente. Ce pic correspond au mode d'élongation asymétrique de la liaison P-OH de H₃PO₄. Cependant, d'après Chapman et Thirlwell^[3], le mode d'élongation asymétrique de la liaison P-OH de H₂PO₄⁻ est attendu vers 947 cm⁻¹, et Baril *et al.*^[1] ont montré que le dimère H₅P₂O₈⁻ présente un pic caractéristique vers 991 cm⁻¹. Ce deuxième pic doit donc lui aussi résulter de la contribution des trois espèces phosphoriques, le déplacement de son maximum pouvant être expliqué par la variation des concentrations de ces espèces lorsque que la concentration apparente en acide s'élève.
- Une bande de faible intensité est visible vers 1076 cm⁻¹ et est associée au mode d'élongation symétrique de la liaison P-O de H₂PO₄⁻. Selon Cherif *et al.*^[2], aucune autre espèce ne contribue de façon significative à ce pic. Malheureusement, le fait qu'il soit situé entre deux pics très larges rend son exploitation délicate. Nous avons donc décidé de ne pas l'utiliser dans la suite de cette étude.
- Un large pic situé entre 1128 et 1170 cm⁻¹ qui correspond au mode d'élongation de la double liaison P=O de H₃PO₄ et de H₅P₂O₈⁻. La position de son maximum dépend

aussi de la concentration en acide phosphorique (plus elle est élevée, plus bas se situe le maximum). Comme l'ont observé Chapman et Thirlwell^[3], la bande associée au mode d'élongation asymétrique de la liaison P-O de H_2PO_4^- se trouve dans le même domaine de nombres d'onde. Par conséquent, nous pouvons très bien penser que ce pic contient les contributions de H_2PO_4^- , H_3PO_4 et $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$. Nous avons cependant choisi de ne pas utiliser l'aire de ce pic dans la suite de ce travail.

- Nous pouvons pour finir noter la présence d'une petite bande vers 1270 cm^{-1} . Ce pic bien connu^{[1], [3], [4]} est associée au mode de déformation dans le plan de la liaison P-O-H de l'acide phosphorique moléculaire. Ce pic est relativement mal défini et semble en partie confondu avec le pic précédemment décrit. Il ne sera donc pas étudié dans ce chapitre.

Nos observations et attributions sont récapitulées dans le tableau 1 :

*Tableau 1: Pics observés sur le spectre de l'acide phosphorique à 25°C, *: la position du maximum dépend de la concentration*

Maximum d'intensité (cm^{-1})	Modes	Notes	Espèces attribuées
889	$\nu_s\text{P(OH)}_3$	Recouvrement avec la $\nu_s\text{P(OH)}_2$ de H_2PO_4^-	H_3PO_4 , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et H_2PO_4^-
990*	$\nu_{as}\text{P(OH)}_3$	Recouvrement avec la $\nu_{as}\text{P(OH)}_2$ de H_2PO_4^-	H_3PO_4 , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et H_2PO_4^-
1076	$\nu_s\text{P-O}$		H_2PO_4^-
1150*	$\nu\text{P=O}$	Recouvrement avec la $\nu_{as}\text{P-O}$ de H_2PO_4^-	H_3PO_4 , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et H_2PO_4^-
1270	$\delta(\text{PO-H})$		H_3PO_4 , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et H_2PO_4^-

Nous pouvons en conclure que les pics à 889 cm^{-1} et 990 cm^{-1} pourront nous permettre de déterminer simultanément les concentrations de H_3PO_4 , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et H_2PO_4^- . Les spectres de solutions aqueuses d'acide phosphorique de concentrations variant entre 0 et 8 mol/L ont ainsi été acquis et les pics observés dans le domaine de nombres d'onde $700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ont été déconvolués. La figure 4 montre un exemple de déconvolution des pics dans le cas du spectre d'une solution d'acide à 6,1 mol/L :

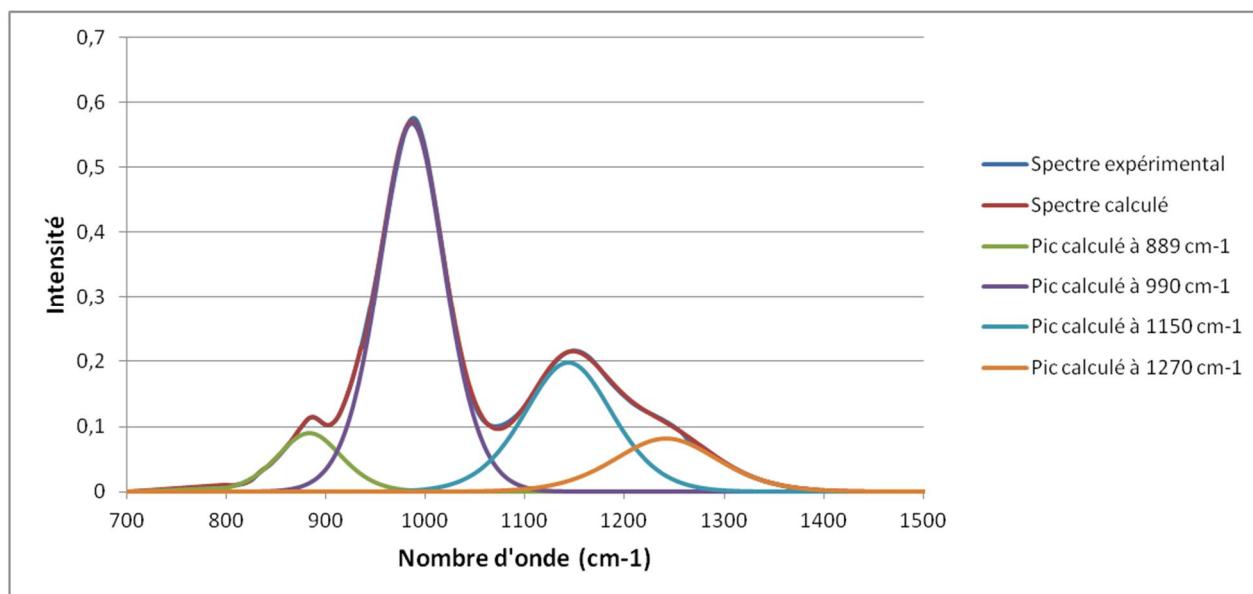


Figure 4 : Exemple de déconvolution pour le spectre d'une solution d'acide phosphorique à 6,1 mol/L (le spectre calculé est la somme des contributions des 4 pics calculés)

La qualité d'une déconvolution peut être appréciée en calculant l'écart relatif moyen (noté *ARD* dans toute la suite pour *Average Relative Deviation*) entre le spectre expérimental et le spectre calculé (c'est-à-dire la somme des différents pics calculés). Il s'exprime en % et s'écrit :

$$ARD = \frac{100}{N_p} \sum \frac{|val_i^{exp} - val_i^{cal}|}{val_i^{exp}}$$

Avec :

val_i la valeur expérimentale (*exp*) ou calculée (*cal*) d'une grandeur quelconque (ici l'intensité) obtenue pour le point i (ici le nombre d'onde i)

N_p le nombre total de points

Dans le cas de l'exemple de déconvolution représenté sur la figure 4, l'*ARD* vaut 3,5%. Pour l'ensemble des déconvolutions réalisées dans cette étude, les *ARD* calculés sont toujours inférieurs à 5%.

Les aires relatives des deux pics étudiés ont donc été déterminées et sont présentées sur la figure 5 en fonction de la concentration apparente en acide :

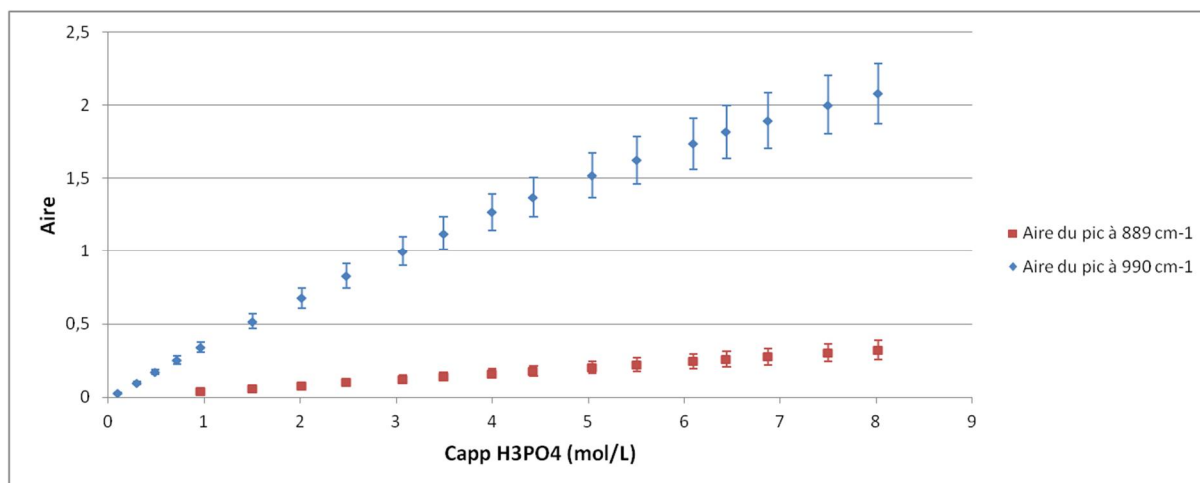


Figure 5 : Evolution des aires des pics à 889 et 990 cm⁻¹ avec la concentration totale en acide phosphorique

Afin de faciliter la démarche de modélisation qui sera entreprise dans le chapitre 3, nous allons maintenant déterminer les coefficients de réponse de certaines espèces présentes dans le milieu phosphorique.

Dans un premier temps, nous pouvons analyser des solutions de concentrations variables en NaH₂PO₄ et ainsi accéder au coefficient de réponse de H₂PO₄⁻ à 889 et 990 cm⁻¹. En effet, dans l'eau et à 25°C, NaH₂PO₄ est un électrolyte 1-1^[5], ce qui veut dire qu'il se dissocie totalement en Na⁺ et en H₂PO₄⁻ (il ne se forme pas de HPO₄²⁻). Le spectre d'une solution aqueuse de NaH₂PO₄ concentrée est présenté sur la figure 6 :

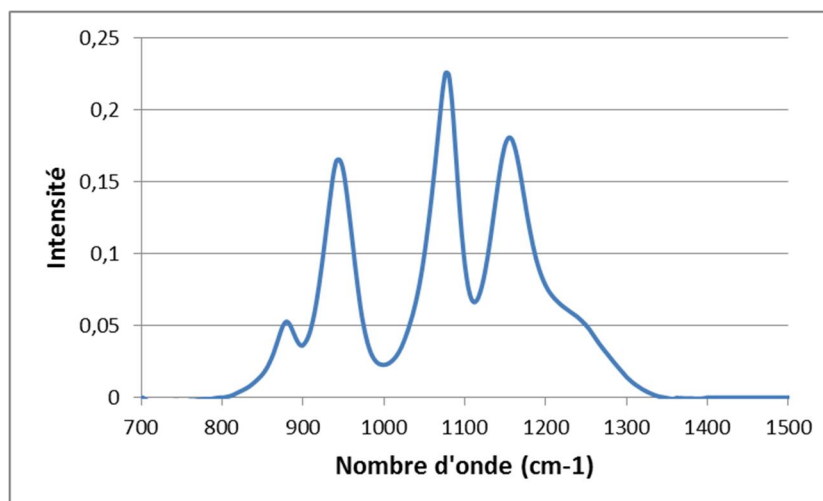


Figure 6 : Spectre ATR-IR d'une solution aqueuse de dihydrogénophosphate de sodium à 2,0 mol/L

Traçons maintenant les courbes traduisant l'augmentation des aires des pics à 889 et 990 cm⁻¹ avec la concentration en NaH₂PO₄ :

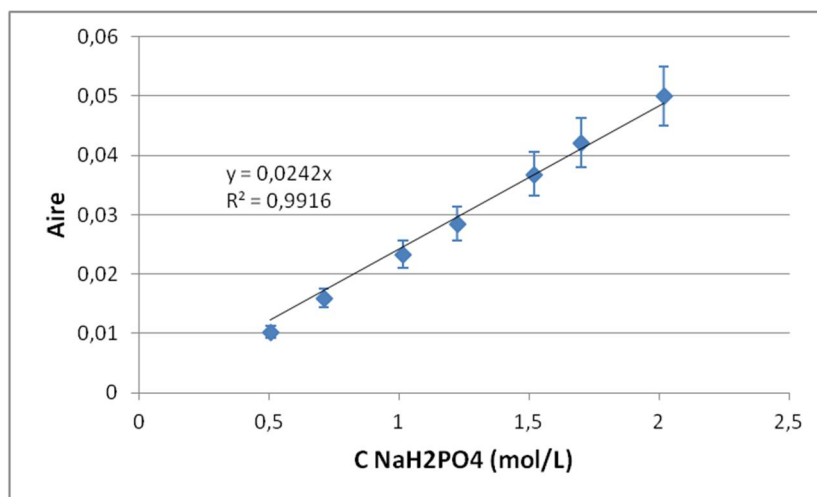


Figure 7 : Evolution de l'aire du pic à 889 cm^{-1} avec la concentration en dihydrogénophosphate de sodium

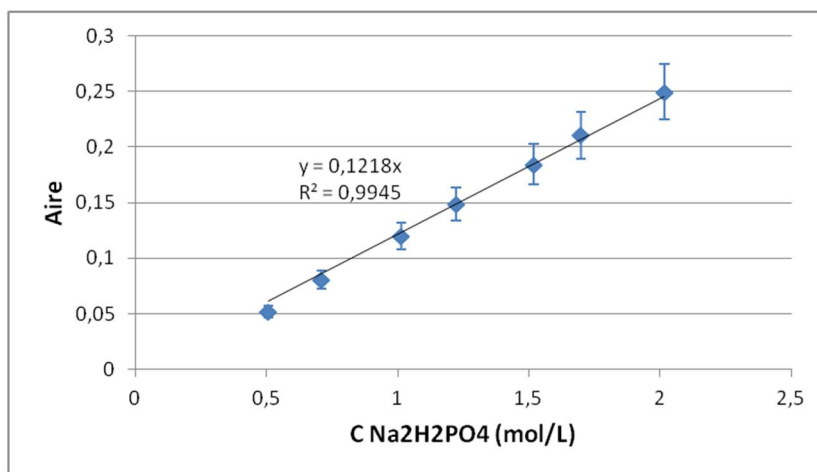


Figure 8 : Evolution de l'aire du pic à 990 cm^{-1} avec la concentration en dihydrogénophosphate de sodium

On peut ainsi déduire de ces figures les coefficients de réponse de H_2PO_4^- à 889 et 990 cm^{-1} notés respectivement $k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{889}$ et $k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^{990}$.

Dans un second temps, nous pouvons analyser des solutions contenant de l'acide phosphorique « pur » (sans dihydrogénophosphate ni dimère) afin de déterminer les coefficients de réponse de H_3PO_4 à 889 et 990 cm^{-1} . Pour obtenir ce type de solutions, nous devons mettre l'acide phosphorique en présence d'un excès d'acide fort. Il convient ici de choisir un acide qui ne répond pas en infrarouge (ou, du moins, pas dans le domaine étudié) pour que nos spectres restent faciles à traiter. Notre choix s'est ainsi porté sur l'acide chlorhydrique. Nous avons donc préparé plusieurs solutions d'acide phosphorique contenant de l'acide chlorhydrique à hauteur de 10 mol/L. Une telle concentration en HCl devrait prévenir tout phénomène de dissociation de H_3PO_4 et, par voie de conséquence, toute dimérisation. Le spectre d'une solution d'acide phosphorique en milieu chlorhydrique est présenté sur la figure 9 :

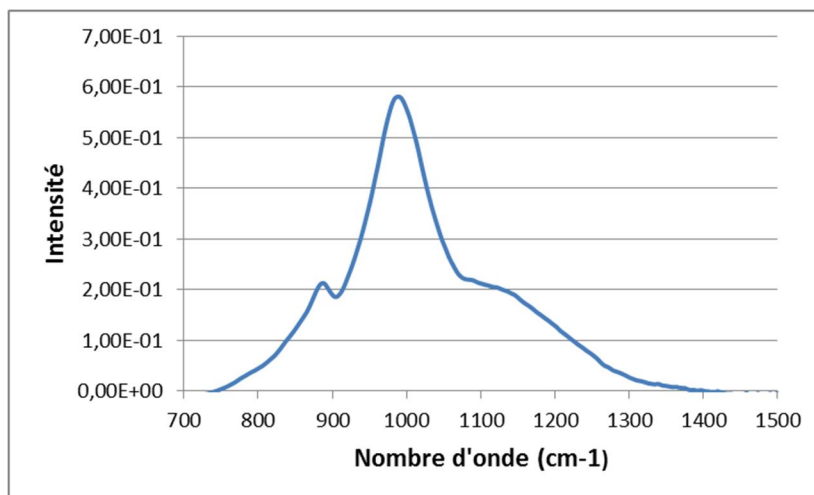


Figure 9 : Spectre ATR-IR d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 6,0 mol/L contenant 10 mol/L d'acide chlorhydrique

Comme nous pouvons le constater sur cette figure, l'ajout d'un excès d'acide chlorhydrique à une solution d'acide phosphorique entraîne une déformation du pic situé à 1150 cm⁻¹ qui recouvre alors partiellement le pic à 990 cm⁻¹. Il convient donc d'être particulièrement rigoureux lors de l'étape de déconvolution des différents pics.

Après ce traitement, les courbes présentant l'augmentation des aires des pics à 889 et 990 cm⁻¹ en fonction de la concentration en acide phosphorique ont été tracées :

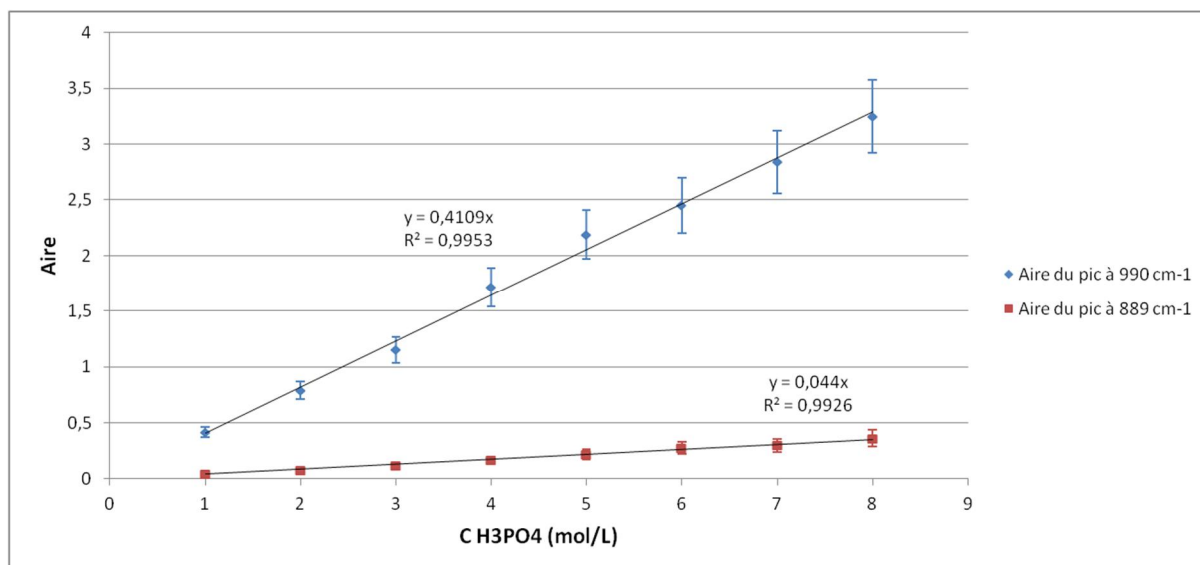


Figure 10 : Evolution de l'aire des pics à 889 et 990 cm⁻¹ avec la concentration en acide phosphorique en présence d'acide chlorhydrique à 10 mol/L

Nous pouvons donc déduire de cette figure les coefficients de réponse de H₃PO₄ à 889 et 990 cm⁻¹ notés respectivement $k_{H_3PO_4}^{889}$ et $k_{H_3PO_4}^{990}$. Un bilan de ces étalonnages est présenté dans le tableau 2 :

*Tableau 2: Coefficients de réponse de H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$ à 889 et 990 cm^{-1} , *: la position du maximum dépend de la concentration*

<u>Espèce</u>	<u>Nombre d'onde (cm^{-1})</u>	<u>Coefficient de réponse (L/mol)</u>	<u>Gamme de concentration (mol/L)</u>	<u>R²</u>
H_3PO_4	889	$k_{H_3PO_4}^{889} = 0,044$	1 - 8	0,993
H_3PO_4	990*	$k_{H_3PO_4}^{990} = 0,411$	1 - 8	0,995
$H_2PO_4^-$	889	$k_{H_2PO_4^-}^{889} = 0,024$	0,5 - 2	0,992
$H_2PO_4^-$	990*	$k_{H_2PO_4^-}^{990} = 0,122$	0,5 - 2	0,995

Au final, seuls les deux coefficients de réponse associés à $H_5P_2O_8^-$ demeurent inconnus. Ces coefficients seront ajustés en même temps que les paramètres du modèle thermodynamique lors de l'étape de traitement des données (chapitre 3 partie II) sous-partie 1)).

Nous allons maintenant nous intéresser à l'acide phosphorique chargé en uranium(VI). Plus précisément, nous observerons les conséquences d'un ajout d'uranium sur les spectres ATR-IR et nous tenterons d'en tirer des données relatives à la spéciation de l'élément U.

b) Aires des pics de l'acide phosphorique en présence d'uranium(VI)

Nous avons tout d'abord pensé dissoudre directement du nitrate d'uranyle solide $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique cependant, introduire des nitrates dans le milieu a deux inconvénients majeurs :

- L'anion NO_3^- peut complexer l'ion uranyle en $UO_2(NO_3)^{+[6]}$. Cette complexation viendrait ainsi concurrencer la complexation de l'uranium(VI) par les phosphates qui est un des points abordés dans ce travail. Bien que décrit comme étant marginal, nous préférons ne prendre aucun risque quant à ce phénomène.
- Comme le montre le spectre infrarouge du nitrate de sodium^[7], l'ion NO_3^- présente un pic très intense et très large vers 1400 cm^{-1} ainsi qu'un pic fin et d'intensité moyenne vers 850 cm^{-1} . Ces pics pourraient donc interférer avec les pics caractéristiques des phosphates et ainsi empêcher une bonne exploitation de nos spectres (c'est-à-dire un calcul convenable des aires).

Pour ces deux raisons, nous avons décidé de ne pas introduire directement de nitrate d'uranyle dans l'acide phosphorique mais plutôt de mettre l'uranium(VI) sous une forme qui ne libérerait pas d'anions oxygénés après dissolution. Notre choix s'est porté sur le diuranate de sodium $Na_2U_2O_7$ du fait de sa facilité de préparation. Pour le synthétiser, nous avons suivi le protocole décrit par Sutton^[8] : nous avons mélangé une solution de nitrate d'uranyle avec une solution de soude, le rapport soude/sel d'uranyle déterminant la stoechiométrie du précipité formé (au-delà de 3, on forme $Na_2U_2O_7$).

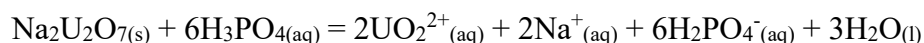
Nous avons ainsi préparé deux solutions-mères : une solution de nitrate d'uranyle à 0,4 mol/L réalisée à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté commercial (Prolabo, $\geq 98\%$), et une solution

de soude à 1,5 mol/L réalisée à partir de soude en granulés (Sigma-Aldrich, qualité ACS, $\geq 97\%$).

Un mélange équivolumique des deux solutions est par la suite effectué, la solution de soude étant ajoutée progressivement à la solution de nitrate d'uranyle sous agitation magnétique. Cet ajout de soude (avec un rapport Na/U proche de 4) permet alors de faire précipiter le diuranate $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ sous forme de particules jaunes-orangées. On laisse ensuite décanter le mélange pendant 8 heures.

Nous recueillons le surnageant que nous remplaçons par le même volume d'eau distillée glacée. On agite pendant 30 minutes et on laisse de nouveau décanter. Cette opération est répétée une fois. Ces deux lavages permettent de débarrasser le solide de l'excès d'hydroxyde de sodium ainsi que des anions nitrate tout en ne modifiant pas sa stœchiométrie. Il est alors récupéré par filtration sur fritté.

Il est pour finir placé à l'étuve durant 5 jours à 80°C et ensuite dissous dans des solutions d'acide phosphorique à 4, 5 et 6 mol/L. La limite de solubilité du diuranate de sodium dans l'acide phosphorique à 6 mol/L, observée expérimentalement, est de l'ordre de 1,2 mol/L. Pour des concentrations en acide inférieures à 6 mol/L, nous ne pourrions aller au-delà de 1 mol/L en uranyle. Dans toute la suite, on considèrera que la réaction de dissolution du diuranate dans l'acide phosphorique est totale et s'écrit :



Deux points importants concernant ce protocole sont à souligner :

- La présence de carbonates qui sont de puissants complexants de l'uranyle^[6] est à éviter (nuisibles au rendement de la synthèse). Nous avons ainsi déterminé la pureté moyenne de nos granulés de soude en dosant une solution de soude à 1 mol/L avec de l'acide chlorhydrique Normadose®. La pureté obtenue est d'environ 97%, ce qui correspond à la pureté initiale de nos granulés. Ils n'ont ainsi pas été détériorés.
- Le protocole de Sutton^[8] est lui-même controversé. En effet, Wamser^[9] utilise un protocole similaire mais obtient des composés de stœchiométries différentes. Pour lever cette ambiguïté, nous avons décidé d'analyser *a posteriori* nos mélanges H_3PO_4 et U (nous ne pouvions analyser directement les solides car nous ne disposions pas d'un dispositif de DRX). La spectrophotométrie UV-Visible sera utilisée pour déterminer la stœchiométrie en uranium du solide formé. Ces analyses sont détaillées dans l'annexe 2 et aboutissent à la conclusion que nous avons bien obtenu $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Enfin, les pH de nos solutions d'acide phosphorique ont été mesurés après dissolution totale du diuranate. Le tableau 3 récapitule les résultats obtenus :

Tableau 3: pH des solutions d'acide phosphorique après dissolution du diuranate de sodium

<u>C(H₃PO₄) (mol/L)</u>	<u>C(U(VI)) (mol/L)</u>	<u>pH</u>
4,00	0	-0,092
	0,50	0,082
	0,59	0,106
	0,70	0,111
	0,80	0,159
5,01	0	-0,315
	0,49	-0,276
	0,50	-0,251
	0,59	-0,239
	0,69	-0,213
	0,78	-0,172
	0,89	-0,107
5,99	0	-0,511
	0,60	-0,435
	0,80	-0,367
	1,00	-0,313
	1,19	-0,307

Comme nous pouvons le constater, le pH des solutions d'acide est d'autant plus élevé que la quantité de diuranate dissous est importante (c'est-à-dire que la concentration en uranium(VI) est élevée), ce qui est normal étant donné que la dissolution convertit une partie du H₃PO₄ en H₂PO₄⁻. Il convient cependant de noter que, même si une mesure du pH dans des milieux aussi concentrés que les nôtres est peu précise, les valeurs obtenues sont toutes inférieures à 0,2. Nous pouvons donc à juste titre considérer que les ions HPO₄²⁻ et PO₄³⁻ ne sont pas présents. C'est l'hypothèse qui sera faite dans la modélisation thermodynamique présentée chapitre 3.

Le spectre d'une solution d'acide phosphorique contenant de l'uranyle est présenté sur la figure 11 :

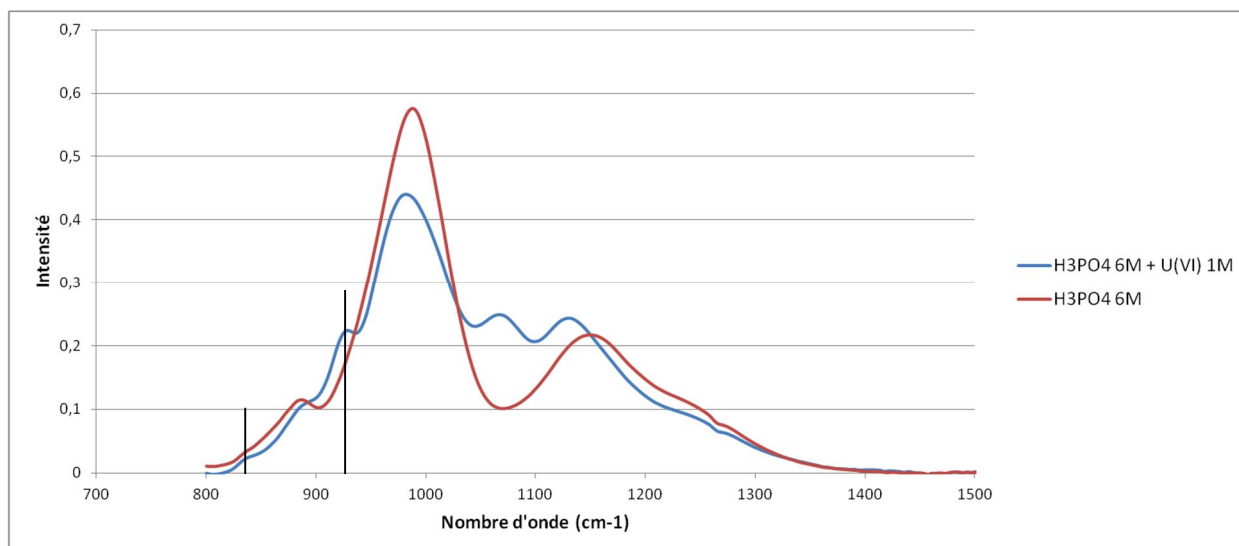


Figure 11 : Spectre ATR-IR d'une solution d'acide phosphorique à 6 mol/L sans et avec 1 mol/L d'uranium(VI)

Nous pouvons constater qu'en plus des 5 pics déjà observés sur le spectre de l'acide phosphorique seul, 2 autres pics sont présents dans notre zone d'étude :

- Un pic de faible intensité situé à 837 cm^{-1} qui correspond au mode d'élongation symétrique de la liaison $\text{U}=\text{O}$ des espèces formées à partir de l'ion uranyle. Ce pic est trop petit et trop mal défini pour être déconvolué avec précision et ne sera donc pas utilisé dans cette étude.
- Un pic à 928 cm^{-1} un peu plus intense que le précédent. Ce pic est quant à lui associé au mode d'élongation asymétrique de la liaison $\text{U}=\text{O}$. Etant donné que nous sommes parvenus à le déconvoluer convenablement pour des teneurs en uranyle supérieures à $0,4\text{ mol/L}$, son aire a pu être calculée et sera par la suite utilisée dans la modélisation détaillée dans le chapitre 3.

Ces deux pics ont été décrits conjointement par Conn et Wu^[10] et par Lecomte et Freymann^[11]. Les spectres des solutions d'acide phosphorique contenant de l'uranium ont subi le même traitement que ceux des solutions d'acide seul. La figure 12 montre un exemple de déconvolution d'un de ces spectres :

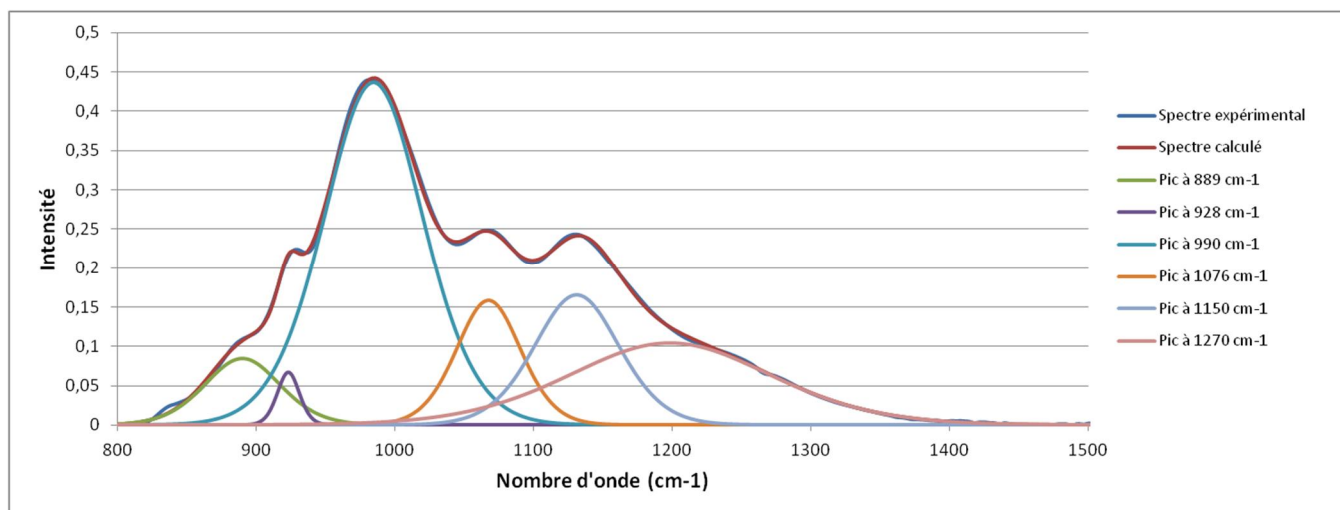


Figure 12 : Exemple de déconvolution pour le spectre d'une solution d'acide phosphorique à 6 mol/L contenant 1 mol/L d'uranium(VI) (le spectre calculé est la somme des contributions des 6 pics calculés)

Nous avons ainsi déterminé, en plus des aires du pic à 928 cm^{-1} , les aires des pics se trouvant à 889 et à 990 cm^{-1} . L'évolution de ces aires avec la concentration en uranium est représentée sur les 3 figures qui suivent (13, 14 et 15) :

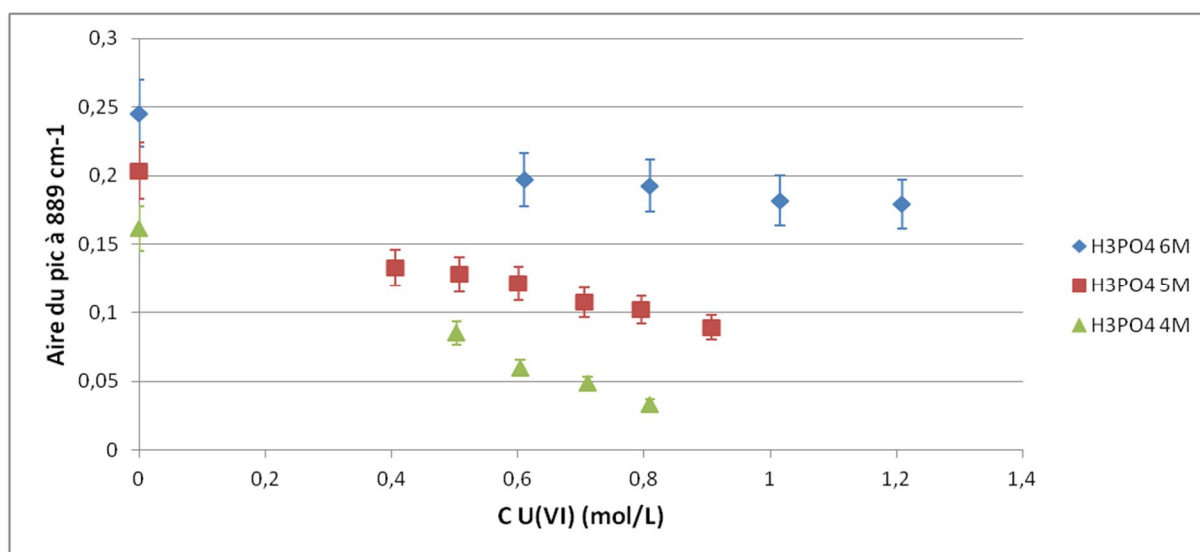


Figure 13 : Evolution de l'aire du pic à 889 cm^{-1} avec la concentration en uranium(VI) pour des solutions d'acide à 4, 5 et 6 mol/L

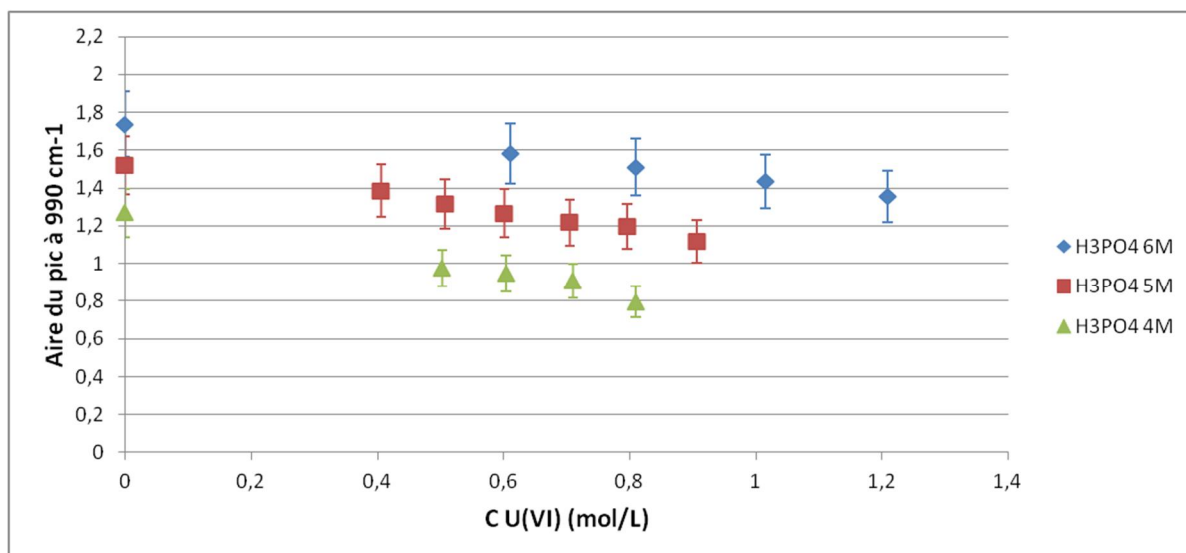


Figure 14 : Evolution de l'aire du pic à 990 cm⁻¹ avec la concentration en uranium(VI) pour des solutions d'acide à 4, 5 et 6 mol/L

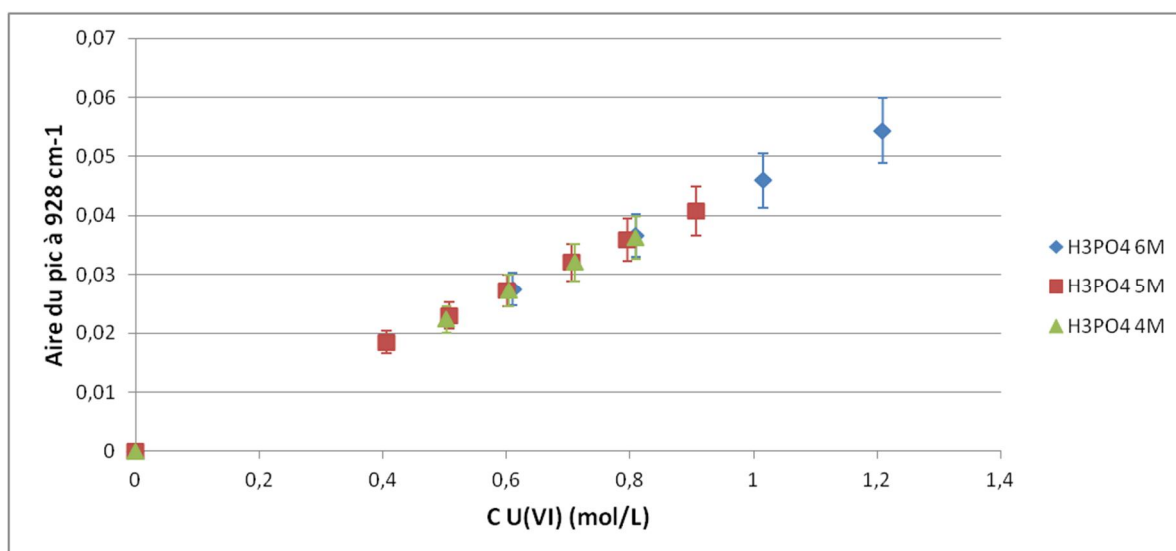


Figure 15 : Evolution de l'aire du pic à 928 cm⁻¹ avec la concentration en uranium(VI) pour des solutions d'acide à 4, 5 et 6 mol/L

On remarque sur cette dernière figure que l'aire du pic à 928 cm⁻¹ est une fonction linéaire de la concentration totale en uranium(VI) et qu'elle ne dépend pas de la concentration apparente en acide phosphorique. L'aire de ce pic ne pourra donc pas être utilisée pour confirmer ou infirmer la spéciation de l'uranium que nous avons proposée dans le chapitre 1.

Nous avons ainsi acquis, dans cette partie, des données brutes relatives à la spéciation de l'acide phosphorique seul ainsi qu'à celle de l'uranium(VI) lorsqu'il est introduit dans cet acide. Ces données seront utilisées dans le chapitre 3 pour nous assurer que les hypothèses que nous avons faites sur ces spéciations sont réalistes.

Nous allons maintenant tenter de valider par l'expérience la spéciation en phase organique en l'absence d'uranium postulée par Beltrami *et al.*^[12]. Nous utiliserons à cet effet l'osmométrie à pression de vapeur (VPO).

II) Spéciation de la phase organique

1) Position du problème

Dans cette deuxième sous-partie, nous allons tenter de définir les différents équilibres à prendre en compte lors de notre modélisation chimique de la phase organique extractante. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la phase organique que nous avons choisie pour mener à bien notre étude contient un mélange synergique d'extractants (D2EHPA et TOPO) dilué dans le dodécane. Nous avons souligné la tendance du D2EHPA à l'auto-association, certains auteurs considérant qu'il existe sous une forme monomère et une forme dimère, d'autres, peu nombreux, affirmant qu'il y a lieu de tenir compte de sa trimérisation. Qui plus est, nous avons montré que les dits auteurs ne s'accordent pas sur les valeurs des constantes de multimérisation. Il convient donc, dans cette sous-partie, de réétudier l'auto-association du D2EHPA afin de lever ces ambiguïtés. Le TOPO n'est pas quant à lui connu pour s'auto-associer : il nous faudra également vérifier ce fait. Enfin, nous chercherons à confirmer par l'expérience l'existence des différents agrégats entre D2EHPA et TOPO mentionnés par Beltrami *et al.*^[12] ($(HL)_2 - TOPO$, $(HL)_2 - (TOPO)_2$ et $(HL)_5 - TOPO$). Comme cela a été précisé par plusieurs études antérieures, l'eau solubilisée dans la phase organique est en mesure de modifier les réactions d'association qui s'y déroulent entraînant souvent la formation d'agrégats de plus grande taille. Nous travaillerons donc à la fois en milieu anhydre et saturé d'eau afin d'observer d'éventuels changements de comportement des extractants. Nous avons choisi de mener ces investigations par osmométrie à pression de vapeur, technique couramment employée pour caractériser les phénomènes d'association tant en milieu aqueux qu'organique.

2) Technique analytique : l'osmométrie à pression de vapeur

L'osmométrie à pression de vapeur (VPO) est une technique analytique qui permet de déterminer certaines caractéristiques d'un soluté dans un solvant donné comme la masse molaire moyenne en nombre (très utile dans le cas où le soluté est un polymère) et le coefficient osmotique (qui permet d'accéder au coefficient d'activité). Dans le cas où le soluté a tendance à s'associer, elle permet également le calcul des constantes d'association correspondantes. Enfin, elle peut donner l'osmolalité totale d'un milieu liquide complexe, ce qui en fait une technique de choix en biologie clinique (application au sang, à l'urine, ...).

Un osmomètre à pression de vapeur est constitué de deux thermistances (semi-conducteurs) reliées à un pont de Wheatstone. Ces thermistances sont situées dans une cellule saturée en vapeur de solvant (on utilise souvent un papier filtre afin d'assurer une diffusion optimale du solvant dans la cellule). La température de la cellule est rigoureusement contrôlée. On retrouve les différents éléments précédemment cités sur la figure 16. Une goutte du même solvant pur est alors déposée sur chacune des thermistances à l'aide de seringues. Une fois

que les deux gouttes sont en équilibre thermique avec la cellule, la différence de température entre elles est nulle. Le zéro de l'appareil peut ainsi être fixé.

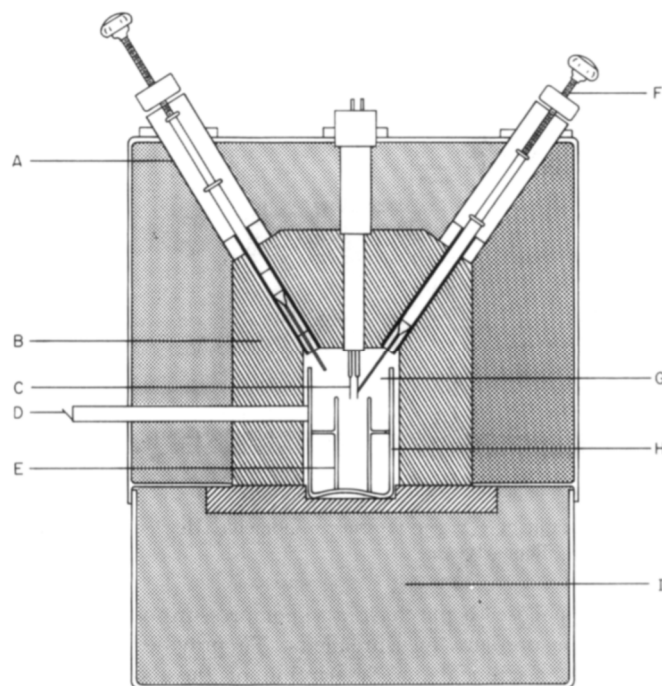


Figure 16 : Schéma détaillé de la partie centrale d'un osmomètre (Solie^[13])

A : guide de la seringue

B : bloc chauffant

C : thermistance

D : miroir permettant l'observation des gouttes

E : papier filtre imprégné de solvant

F : seringue

G : cellule

H : récipient contenant le solvant (cuve)

I : isolation thermique

La pression de vapeur d'une solution contenant un soluté non volatil est plus basse que celle du solvant pur. Par conséquent, remplacer une des deux gouttes de solvant par une goutte de solution produit une différence de pression de vapeur entre les gouttes. Elle s'écrit :

$$\Delta P_S = P_S^\circ - P_S$$

Avec P_S° la pression de vapeur du solvant pur et P_S la pression de vapeur du solvant relative à la solution.

Pour des solutions idéales (en pratique très diluées), la loi de Raoult s'applique. On a donc:

$$P_S = P_S^\circ \cdot x_S = P_S^\circ \cdot (1 - x_t)$$

Avec x_s la fraction molaire du solvant dans la solution et x_t la fraction molaire totale des espèces en solution (soluté sous forme monomère et multimère).

Cette différence est compensée par une condensation du solvant saturant la cellule sur la goutte de solution. L'augmentation de la pression de vapeur de la solution, égale à ΔP_s , entraîne alors une augmentation ΔT de sa température. On a effet, d'après la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{P_s}{P_s^\circ}\right) = \ln(1 - x_t) = -\frac{\Delta h_s}{RT^2} \cdot \Delta T$$

Avec :

Δh_s l'enthalpie molaire de vaporisation du solvant (en J/mol)

R la constante des gaz parfaits (en J/(K.mol))

T la température de travail (en K)

Or, en solution diluée, on peut écrire :

$$\ln(1 - x_t) \approx -x_t$$

$$\text{et } x_t = \frac{m_t}{m_s + m_t} \approx \frac{m_t}{m_s}$$

Avec :

m_s la molalité du solvant dans la solution (en mol/kg)

m_t la molalité moyenne des espèces dans la solution (soluté monomère et multimère) (en mol/kg)

Au final, on obtient :

$$\frac{m_t}{m_s} = \frac{\Delta h_s}{RT^2} \cdot \Delta T$$

$$\Leftrightarrow m_t = \frac{\Delta h_s}{RT^2} \cdot \frac{1000}{M_s} \cdot \Delta T$$

Avec M_s la masse molaire du solvant (en g/mol)

$$\Leftrightarrow \Delta T = \frac{RT^2}{\Delta h_s} \cdot \frac{M_s}{1000} \cdot m_t$$

Une fois l'équilibre atteint, la différence de température entre les deux gouttes peut être mesurée. Celle-ci est traduite par le pont de Wheatstone en différence de potentiel ΔE qui est directement affichée par le dispositif. Au final, on a :

$$\Delta E = k \cdot \Delta T = k \left(\frac{RT^2}{\Delta h_s} \cdot \frac{M_s}{1000} \cdot m_t \right) = K \cdot m_t$$

Avec :

k une constante caractéristique de l'appareil

K une constante dépendant à la fois de l'appareil, du solvant utilisé et de la température de travail. En pratique, on détermine K en traçant ΔE en fonction de m_t pour une substance étalon qui ne s'associe pas dans le solvant choisi.

On peut alors rincer avec du solvant pur la thermistance sur laquelle se situait la goutte de solution et y déposer une nouvelle goutte provenant d'un autre échantillon. Il est à noter que deux précautions majeures doivent être prises lors de l'analyse d'une série d'échantillons^[14] :

- Le temps d'équilibre entre la goutte de solvant pur et la goutte de solution doit être le même pour tous les échantillons de la série (il doit être suffisamment long pour permettre une stabilisation du signal observé)
- Les deux gouttes doivent être approximativement de la même taille car plus la goutte de solution est petite, plus la différence de potentiel mesurée sera élevée.

3) Protocole expérimental

Nous utiliserons un osmomètre à pression de vapeur Knauer K-7000 muni de 6 micro-seringues en verre (figure 17). La température de cellule est fixée pour toutes les expériences à $25 \pm 0,001^\circ\text{C}$ et la température des guides des seringues (dite « température de tête ») à 27°C .



Figure 17 : Photographie de l'osmomètre à pression de vapeur utilisé

Le dodécane possède une température d'ébullition trop élevée ($T^b = 216^\circ\text{C}$) pour nous permettre de travailler à 25°C . En effet, à cette température, sa tension de vapeur est trop faible pour qu'il puisse saturer la cuve en un temps raisonnable, ce qui nous empêche de mener à bien les mesures. Nous devons donc soit augmenter la température (notre appareil pouvant atteindre un maximum de 130°C) soit changer de solvant. C'est cette dernière solution qui est choisie car comme l'indique Buch^[15], le nombre d'agrégation moyen d'un soluté a tendance à diminuer lorsque la température augmente, ce qui signifie que le comportement des extractants à 130°C pourrait être très différent de celui qu'ils ont à 25°C .

Nous étudierons donc l'agrégation des extractants dans le pentane ($T^{eb} = 36,2^{\circ}\text{C}$), agrégation qui devrait être comparable à celle observée dans le dodécane à la même température. En effet, Buch^[15] a montré que le nickel(II) est extrait avec le même rendement par la 2-éthylhexanal oxime que l'on soit dans le pentane ou dans le dodécane, ce qui prouve que les phénomènes d'agrégation associés à l'extractant (formation de dimères ici) ne sont pas perturbés par ce changement de solvant. Dans l'étude de Buch^[15], ce résultat est extrapolé au cas du D2EHPA.

Nous avons vu précédemment qu'il est nécessaire, avant toute mesure, de déterminer la constante K à l'aide d'un composé étalon qui ne forme pas d'agrégats dans le pentane. On utilise souvent à cet effet le benzile (ou 1,2-diphényléthanedione), le tétracosane ou bien une amine tertiaire. Notre choix s'est porté sur la trioctylamine (notée TOA, Fluka Analytical, $\geq 99,0\%$) qui fut utilisée avec succès dans les travaux de Buch^[15] et de Gannaz^[16].

Enfin, dès qu'une goutte d'échantillon à analyser contenant du D2EHPA (Aldrich, 97%) et/ou du TOPO (Aldrich, ReagentPlus, 99%) dilué dans le pentane (VWR Prolabo, AnalaR Normapur, 99%) est déposée sur une des deux thermistances (une goutte de pentane pur se trouvant sur l'autre thermistance, un contrôle visuel permettant d'ajuster la taille de la goutte d'échantillon pour qu'elle soit la plus proche possible de celle de la goutte de référence), une acquisition est lancée au moyen du logiciel EuroOsmo[®]. La durée de l'acquisition est fixée à 2 minutes.

4) Résultats

a) Auto-association du D2EHPA en milieu anhydre et saturé d'eau

En premier lieu, il nous faut déterminer la constante K . Pour cela, on mesure le signal ΔE de plusieurs échantillons de molalités variables en TOA et on trace $\Delta E = f(m(\text{TOA}))$:

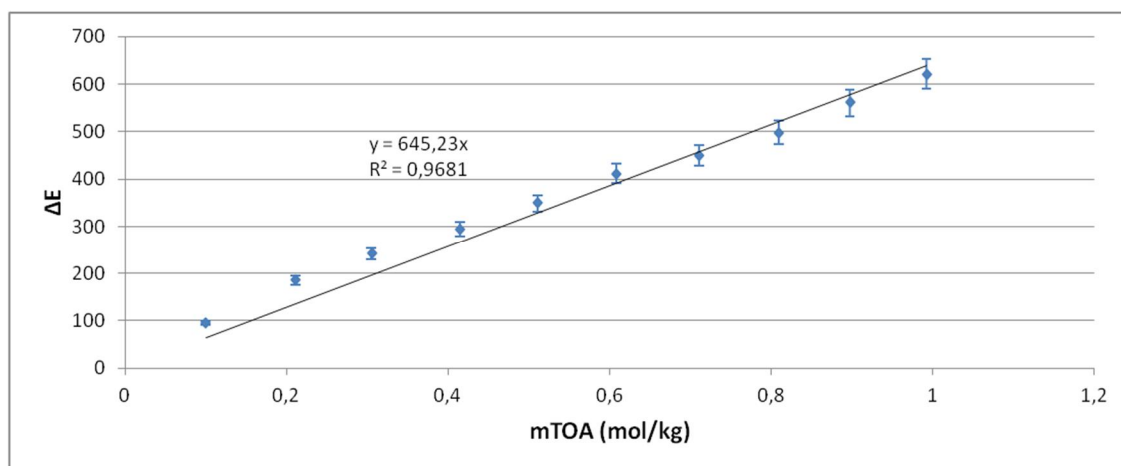


Figure 18 : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOA dans le pentane à 25°C

On obtient ainsi : $K = 645,23$. C'est cette valeur qui sera utilisée tout au long de cette partie. Traçons maintenant l'évolution de ΔE en fonction de la molalité en D2EHPA (exprimée cette fois-ci en g/kg) :

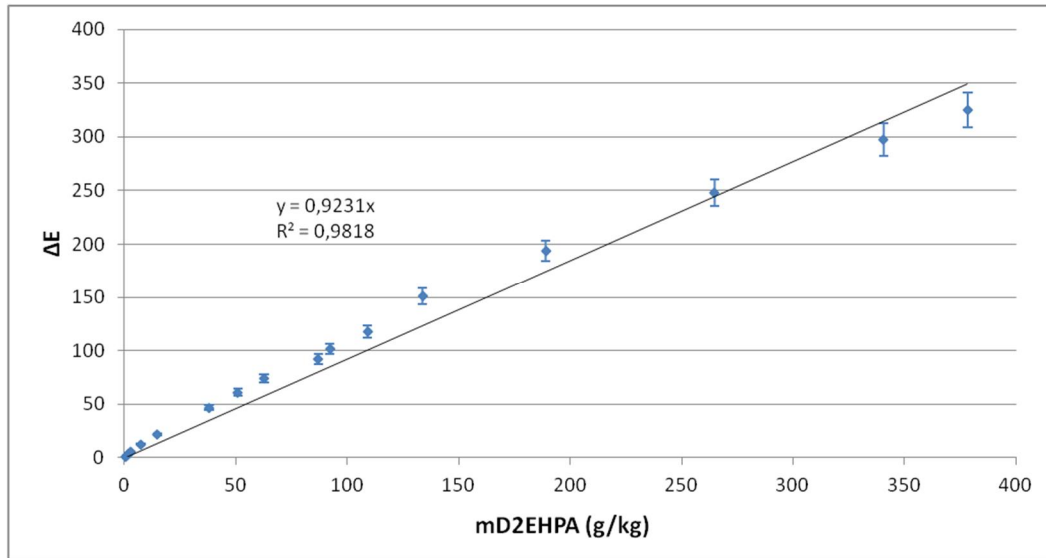


Figure 19 : Evolution du signal VPO avec la molalité en D2EHPA dans le pentane à 25°C

En linéarisant cette évolution, on obtient : $K_{D2EHPA} = 0,92$. On peut alors calculer la masse moléculaire moyenne du D2EHPA grâce à la formule suivante :

$$\bar{M} = \frac{K}{K_{D2EHPA}} = \frac{645,23}{0,92} = 698,98 \text{ g/mol}$$

Connaissant la masse molaire du D2EHPA ($M = 322,42 \text{ g/mol}$), on a alors accès au nombre d'agrégation moyen de ce composé :

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}}{M} = \frac{698,98}{322,42} = 2,17$$

Nous pouvons donc considérer, en première approximation, que le D2EHPA se présente sous forme de dimères dans le pentane à 25°C. Cependant, ce résultat repose sur l'hypothèse que la fonction $\Delta E = f(m(D2EHPA))$ est parfaitement linéaire, ce qui n'est pas tout à fait vrai si l'on regarde la figure 19. En effet, malgré le très bon coefficient de corrélation obtenu, on peut observer un léger écart à la linéarité entre 100 et 250 g/kg. Il convient donc de relativiser ce résultat qui n'est qu'une moyenne et qui ne donne donc pas une spéciation détaillée du D2EHPA dans le pentane. Pour accéder à cette spéciation, nous allons utiliser le traitement mathématique décrit par Buch^[15].

On note ainsi C la concentration totale en D2EHPA décompté en monomère (aussi appelée « concentration analytique ») qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$C = c + \sum_{n=2}^{nmax} n \cdot K_n \cdot c^n$$

Avec :

c la concentration en D2EHPA monomère

K_n la constante d'équilibre de la réaction : $n\overline{(HL)} = \overline{(HL)}_n$ où HL désigne ici le D2EHPA sous forme monomère

n le degré d'agrégation

La concentration des diverses formes du D2EHPA est notée S et s'écrit :

$$S = c + \sum_{n=2}^{n_{max}} K_n \cdot c^n$$

C'est cette concentration qui est déterminée par VPO.

Le nombre d'agrégation moyen \bar{n} peut alors s'exprimer comme il suit :

$$\bar{n} = \frac{C}{S} = \frac{d\text{Log}(S)}{d\text{Log}(c)}$$

Notre objectif est maintenant de déterminer c la concentration en monomère du D2EHPA. On calcule $S = \frac{\Delta E}{K}$ et on en déduit ensuite \bar{n} pour chaque point (cette fois, C est exprimée en mol/kg). On peut alors tracer $\bar{n} = f(S)$:

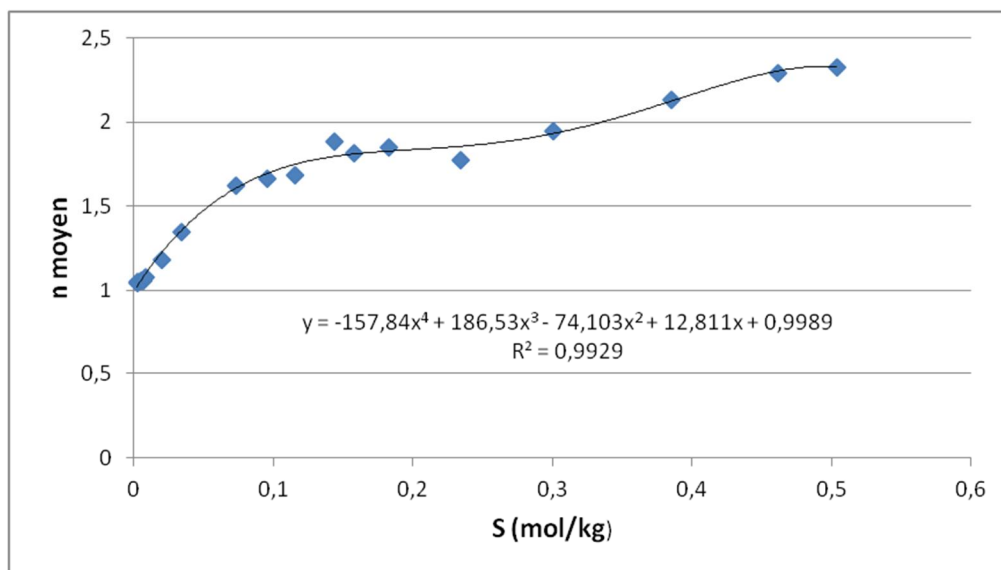


Figure 20 : Evolution du nombre d'agrégation moyen du D2EHPA avec sa concentration S

On peut constater sur la figure 20 que le nombre d'agrégation moyen augmente avec la concentration S , ce qui indique qu'un ou plusieurs multimères du D2EHPA sont présents dans le pentane. La formation de multimères est énergétiquement favorisée puisqu'elle permet de minimiser à la fois l'espace disponible et les interactions électrostatiques au sein du mélange.

On remarque également que cette évolution peut être modélisée avec précision par un polynôme p_4 de degré 4.

Si on trace $\frac{1}{\bar{n}} = f(\text{Log}(S))$, on obtient :

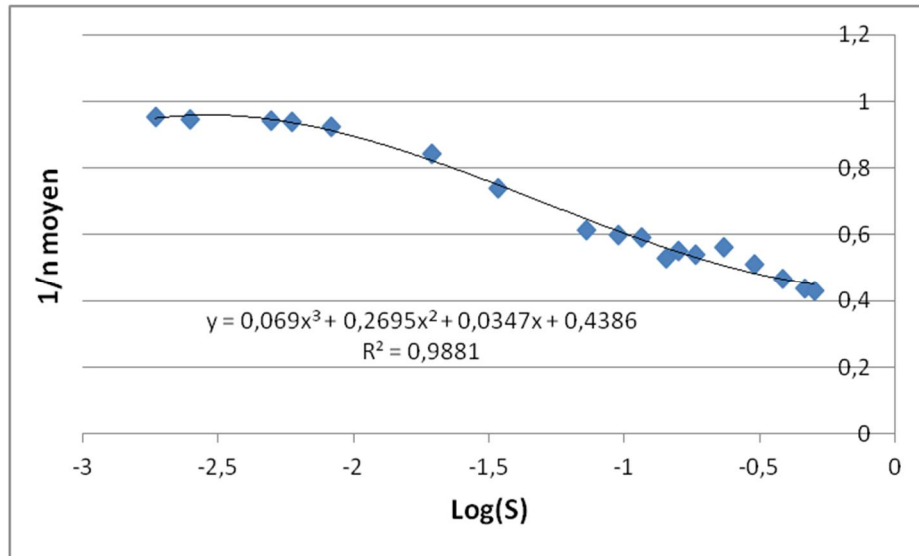


Figure 21 : Représentation graphique de l'inverse du nombre d'agrégation moyen du D2EHPA en fonction du logarithme de sa concentration S

Là encore, cette courbe peut être convenablement modélisée par un polynôme p_2 qui est cette fois-ci de degré 3. Nous pourrions alors intégrer p_2 numériquement pour en déduire la concentration en monomère c . En effet, on a :

$$\bar{n} = \frac{d\text{Log}(S)}{d\text{Log}(c)}$$

D'où :

$$\text{Log}(c) - \text{Log}(c_0) = \int_{S_0}^S \frac{1}{\bar{n}} d\text{Log}(S)$$

Et donc :

$$\text{Log}(c) - \text{Log}(c_0) = \int_{S_0}^S p_2(\text{Log}(S)) d\text{Log}(S)$$

S_0 est une concentration S en D2EHPA si faible que l'on peut y négliger les phénomènes d'association (on se trouve donc uniquement en présence de monomères). On peut alors écrire : $S_0 = C_0 = c_0$.

La valeur de S_0 peut être déterminée par extrapolation du polynôme p_1 pour la valeur $\bar{n} = 1$. On obtient ainsi : $S_0 = 8,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$.

Par intégration de p_2 , on obtient la concentration en monomère c pour chaque point, donc pour chaque valeur de la concentration analytique C . On trace maintenant $c = f(C)$:

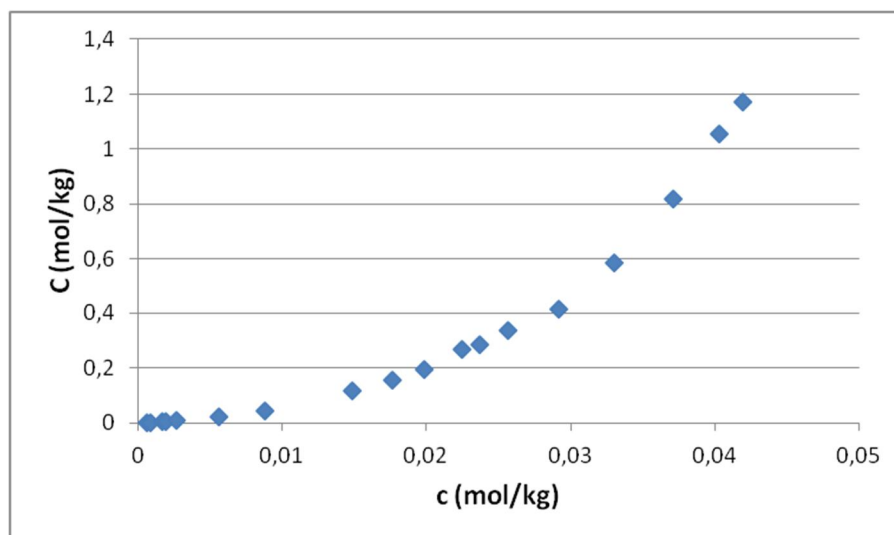


Figure 22 : Evolution de la concentration analytique en D2EHPA avec sa concentration en monomères

Or, par définition, on a :

$$C = c + \sum_{n=2}^{nmax} n \cdot K_n \cdot c^n$$

Il nous suffit donc maintenant de trouver un polynôme de cette forme qui représente bien la courbe $c = f(C)$. Plusieurs essais ont été réalisés à l'aide du solveur de Microsoft Excel®. Ils sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Sommes des écarts sur C au carré obtenues pour chaque essai

<u>n</u>	$\sum (C - C_{cal})^2$
(1, 2)	0,051
(1, 3)	0,021
(1, 4)	0,121
(1, 2, 3)	0,006
(1, 2, 4)	0,013
(1, 3, 4)	0,065
(1, 2, 3, 4)	0,020

On peut voir que la somme des écarts au carré entre la concentration C expérimentale et celle calculée est minimale pour n valant 1, 2 et 3, c'est-à-dire pour le cas où l'on considère des dimères et des trimères. On trouve, dans ce cas-là, dans l'échelle des molalités :

$$K_2 = 106$$

$$K_3 = 3330,8$$

Ou encore, dans l'échelle des concentrations molaires :

$$K_2 = 170,7$$

$$K_3 = 8637,4$$

Nous pouvons noter que pour des $n \geq 5$, des valeurs de K_n négatives sont obtenues, ce qui doit nous amener à rejeter l'hypothèse $n \geq 5$.

Buch^[15] a également trouvé une somme des écarts minimale pour n égal à 1, 2 et 3 et les valeurs de ses constantes sont très proches des nôtres ($K_2 = 115,2$ et $K_3 = 3286$ dans l'échelle des molalités) Nous pouvons en conclure que le D2EHPA existe dans le pentane (et par extension dans le dodécane) à 25°C sous forme de monomères, dimères et trimères.

Etant donné que nous disposons de la concentration c en monomère et des constantes d'association, la spéciation des échantillons de D2EHPA (noté HL) peut être calculée à l'aide des relations suivantes :

$$\%monomère = 100. \frac{[HL]}{[HL] + [(HL)_2] + [(HL)_3]} = 100. \frac{c}{c + K_2. c^2 + K_3. c^3}$$

$$\%dimère = 100. \frac{[(HL)_2]}{[HL] + [(HL)_2] + [(HL)_3]} = 100. \frac{K_2. c^2}{c + K_2. c^2 + K_3. c^3}$$

$$\%trimère = 100. \frac{[(HL)_3]}{[HL] + [(HL)_2] + [(HL)_3]} = 100. \frac{K_3. c^3}{c + K_2. c^2 + K_3. c^3}$$

On obtient ainsi le diagramme de spéciation ci-dessous, tracé en fonction de la concentration analytique C en D2EHPA :

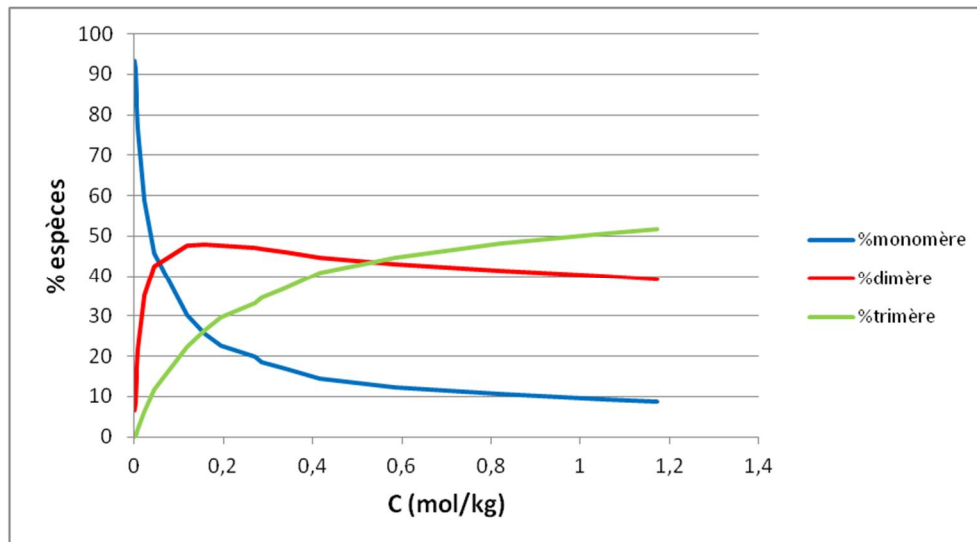


Figure 23 : Diagramme de spéciation du D2EHPA dans le pentane à 25°C

Le solvant d'extraction que nous allons utiliser contient du D2EHPA à hauteur de 0,5 mol/L soit 0,96 mol/kg dans le pentane. On peut donc en conclure, d'après le diagramme ci-dessus, que nous aurons en fait en mélange de monomères, dimères et trimères. Il faudrait donc dans l'absolu tenir compte dans notre modèle chimique des deux réactions d'association (et pas seulement de la dimérisation comme c'est souvent le cas).

Nous avons ensuite mis en contact les échantillons organiques analysés dans cette partie avec un volume égal d'eau distillée. Les deux phases ainsi formées ont été agitées pendant 4 heures dans un agitateur mécanique thermorégulé, la température étant fixée à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Les échantillons biphasiques obtenus ont enfin été laissés au repos pendant 24 heures pour permettre aux deux phases de se séparer convenablement.

Après analyse par VPO, on obtient la courbe suivante :

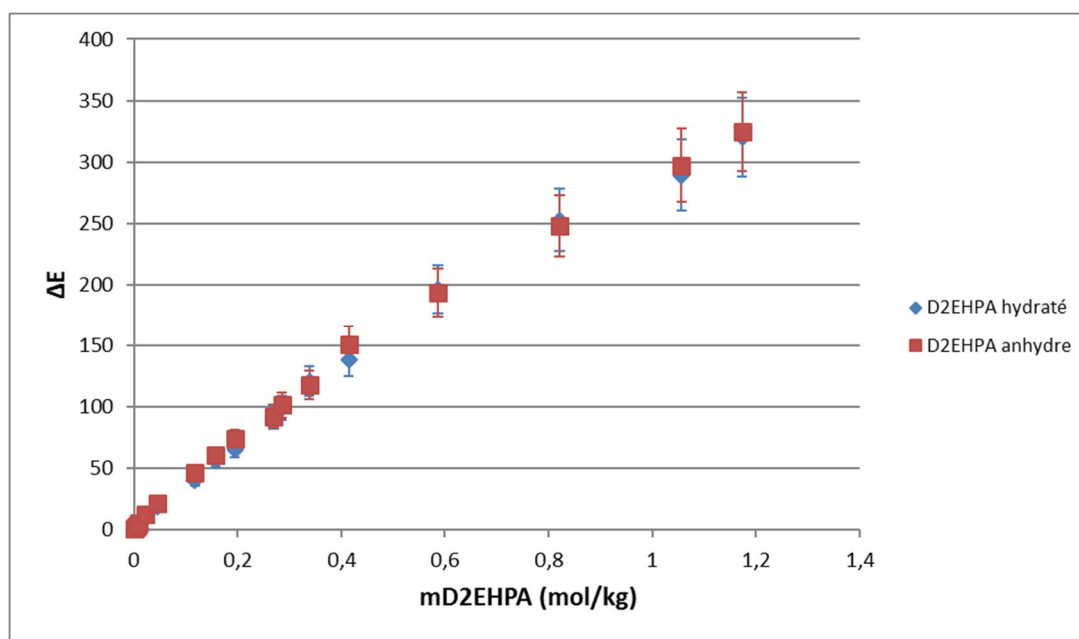


Figure 24 : Evolution du signal VPO avec la molalité en D2EHPA dans du pentane anhydre et saturé d'eau à 25°C

On constate que les points expérimentaux obtenus avec du pentane saturé d'eau sont très proches de ceux précédemment acquis dans le pentane anhydre. On peut calculer l'ARD entre ces deux séries de points :

$$ARD = \frac{100}{N_p} \sum \frac{|\Delta E_i^{anhydre} - \Delta E_i^{hydraté}|}{\Delta E_i^{anhydre}} = 5,7\%$$

Un calcul rapide avec la méthode décrite plus haut nous permet d'obtenir \bar{n} le nombre d'agrégation moyen qui vaut ici :

$$\bar{n} = 2,20 \text{ (contre 2,17 dans le pentane anhydre).}$$

Nous pouvons donc en conclure que l'eau solubilisée dans la phase organique n'a que très peu d'influence sur l'auto-association du D2EHPA. La présence d'eau ne permet donc pas d'expliquer les différences observées au niveau des constantes d'agrégation entre les auteurs qui utilisent la VPO et ceux qui mettent en œuvre des méthodes basées sur le partage.

Parmi ces derniers, Komasa *et al.*^[17] ont utilisé l'égalité suivante en considérant que le D2EHPA (noté HL) s'auto-associe uniquement sous forme de dimères à 25°C dans de

l'heptane mis en contact avec des solutions aqueuses à 0,1 mol/L de (Na, H)NO₃ de pH variables :

$$C = [\overline{HL}] + 2K_2[\overline{HL}]^2 + \frac{V_{aq}}{V_{org}} \cdot ([HL] + [L^-])$$

Avec C la concentration totale en D2EHPA décompté comme monomère (mol/L) et V_{aq} et V_{org} les volumes respectifs de la phase aqueuse et de la phase organique. Or, pour le D2EHPA, on a^[18] :

$$[\overline{HL}] + 2K_2[\overline{HL}]^2 \gg \frac{V_{aq}}{V_{org}} \cdot ([HL] + [L^-])$$

D'où :

$$\Leftrightarrow \frac{C}{[HL]} = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]} (1 + 2K_2[\overline{HL}])$$

$$\Leftrightarrow \frac{C}{[HL]} = K_d + 2K_2 \cdot K_d^2 [HL]$$

En posant $K_d = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]}$ le coefficient de distribution du D2EHPA entre les deux phases.

Connaissant C (quantité de D2EHPA introduite dans la phase organique) et $[HL]$ (déterminée par spectrophotométrie^[19] et potentiométrie), ils ont alors pu tracer la courbe $\frac{C}{[HL]} = f([HL])$ et ont obtenu :

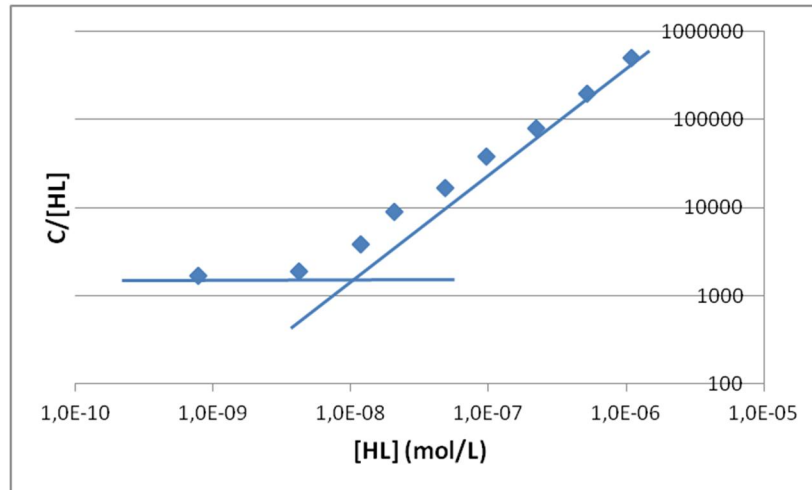


Figure 25 : Représentation du rapport $\frac{C}{[HL]}$ en fonction de $[HL]$ interprétée par Komasa et al.^[17]

Deux asymptotes ont été représentées sur la figure 25. En effet, pour de basses valeurs de $[HL]$ (c'est-à-dire pour des pH élevés dans la phase aqueuse), on a :

$$\frac{C}{[HL]} = K_d$$

Pour des valeurs de $[HL]$ élevées (pour des pH bas), on peut écrire :

$$\frac{C}{[HL]} = 2K_2 \cdot K_d^2 [HL]$$

On peut ainsi déterminer graphiquement K_d grâce à l'asymptote horizontale. On obtient :

$$K_d = 1679$$

On remarque également que les deux asymptotes se coupent au point d'abscisse $[HL] = 10^{-8} \text{ mol/L}$. En ce point, on a :

$$K_d = 2K_2 \cdot K_d^2 [HL]$$

On déduit de cette égalité que :

$$K_2 = 29779$$

$$\text{Soit } \text{Log}(K_2) = 4,47$$

Ces valeurs K_d et K_2 sont entachées de lourdes incertitudes de fait de leur détermination « visuelle » sur un graphe ayant un axe des ordonnées en échelle logarithmique. Nous avons donc décidé de réinterpréter cette étude en admettant cette fois la formation de trimères du D2EHPA en plus des dimères. L'égalité écrite précédemment devient alors :

$$\frac{C}{[HL]} = K_d + 2K_2 \cdot K_d^2 [HL] + 3K_3 \cdot K_d^3 [HL]^2$$

Si l'on modélise la courbe $\frac{C}{[HL]} = f([HL])$ par un polynôme de degré 2, on obtient :

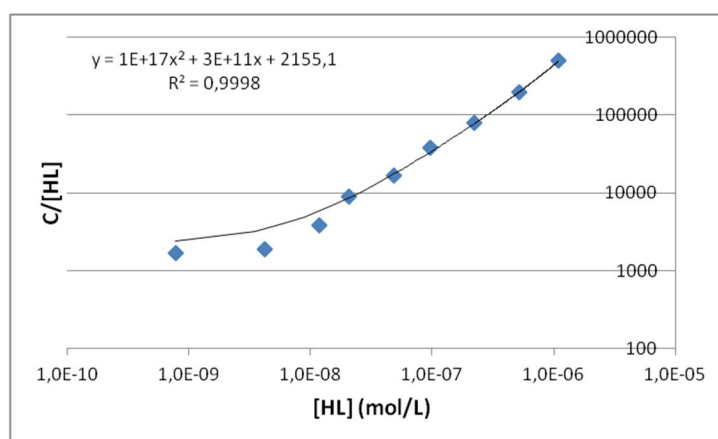


Figure 26 : Représentation du rapport $\frac{C}{[HL]}$ en fonction de $[HL]$ réinterprétée dans le cadre de cette étude

D'où :

$$K_d = 2155$$

$$K_2 = 32300 \neq 170,7 \text{ qui est la valeur déterminée par VPO}$$

$K_3 = 3,33.10^6 \neq 8637,4$ déterminée par VPO

Ainsi, le fait que les auteurs mettant en œuvre des méthodes de distribution ne considèrent pas de trimères n'est pas non plus à l'origine des différences observées au niveau des constantes d'association (même s'ils tenaient compte des trimères du D2EHPA, nos résultats seraient en désaccord). Nous n'avons donc aucune explication quant à l'origine de ces différences ni aucun argument décisif en faveur de l'une (partage) ou de l'autre (VPO) des méthodes de mesure. Par conséquent, nous avons décidé, tout comme Beltrami *et al.*^[12], d'admettre l'hypothèse que le D2EHPA ne forme pas de trimères et qu'il ne s'auto-associe qu'en dimères et ce avec une constante de dimérisation s'élevant, dans l'échelle des concentrations molaires, à $3,39.10^4$ (valeur choisie par ces auteurs).

Par conséquent, dans la gamme de molalités étudiée précédemment (0 – 1,2 mol/kg), une solution de D2EHPA dans le pentane contient une large majorité de dimères. Si l'on fait l'approximation que la molalité en monomère est négligeable, on peut alors déterminer les coefficients d'activité du solvant et du dimère par osmométrie à pression de vapeur à la manière de Gray *et al.*^[20]. En effet, Kamide et Sanada^[21] ont montré que la relation suivante permettait d'accéder aux coefficients d'activité γ_s du diluent s dans l'échelle des fractions molaires :

$$\Delta E = K'(1 - \gamma_s x_s)$$

Où K' est une constante caractéristique de l'appareil qui n'est pas égale à K

Cette relation a déjà utilisée avec succès par Meridiano *et al.*^[22] lors de leur étude de l'agrégation des malonamides en milieu organique.

Dans un premier temps, il nous faut déterminer la constante K' . Pour cela, nous devons analyser par VPO un mélange binaire dans lequel les coefficients d'activité sont connus. Ce nouvel étalonnage peut être réalisé à partir des solutions de TOA dans le pentane comme précédemment mais il faut d'abord estimer les coefficients d'activité de ce dernier.

Pour ce faire, nous allons utiliser le modèle d'Hildebrand-Scott présenté dans le chapitre 1-III)-4)-a) qui possède l'avantage d'être prédictif. Nous aurons besoin, dans notre démarche de modélisation, des paramètres suivants :

Tableau 5 : Récapitulatif des paramètres utilisés dans la relation d'Hildebrand-Scott

Composé	V_i (cm³/mol)	δ_i (MPa^{1/2})	Référence
TOA	437,7	18,8	Roos et Bart ^[12]
Pentane	116,2	14,5	Abboud ^[13]

Nous pouvons donc maintenant générer les coefficients d'activité du pentane dans le binaire TOA-pentane à 25°C. Ils sont présentés sur la figure 27 :

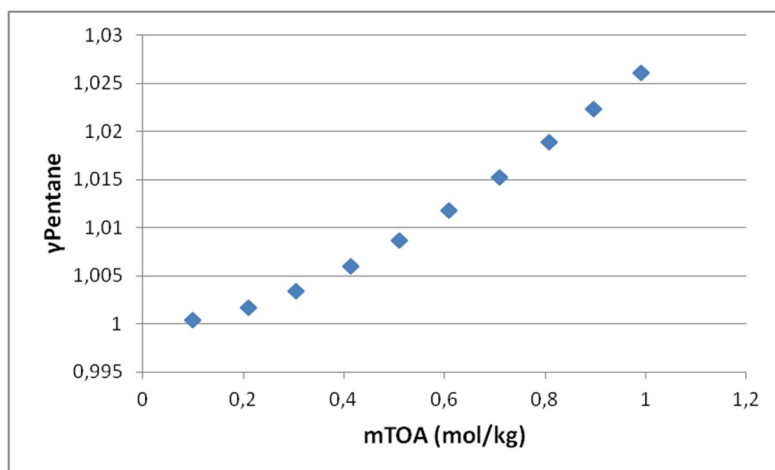


Figure 27 : Evolution des coefficients d'activité du pentane dans le binaire TOA-pentane en fonction de la molalité en TOA à 25°C

On peut alors tracer, avec ΔE le signal VPO obtenu pour les solutions de TOA dans le pentane, la courbe $\Delta E = f(1 - \gamma_s x_s)$:

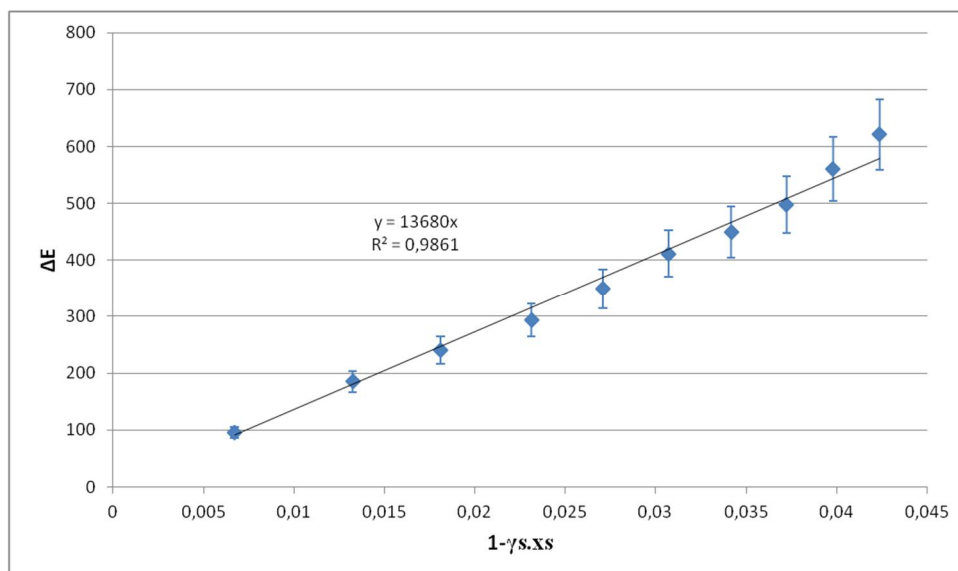


Figure 28 : Détermination de la constante K'

Nous pouvons donc noter que : $K' = 13680$

On peut alors avoir accès aux coefficients d'activité du pentane dans le binaire D2EHPA-pentane à 25°C grâce à la relation $\Delta E = K'(1 - \gamma_s x_s)$ (en considérant qu'il n'y a que du dimère). L'évolution de ces coefficients d'activité avec la molalité en dimère du D2EHPA est représentée sur la figure 29 :

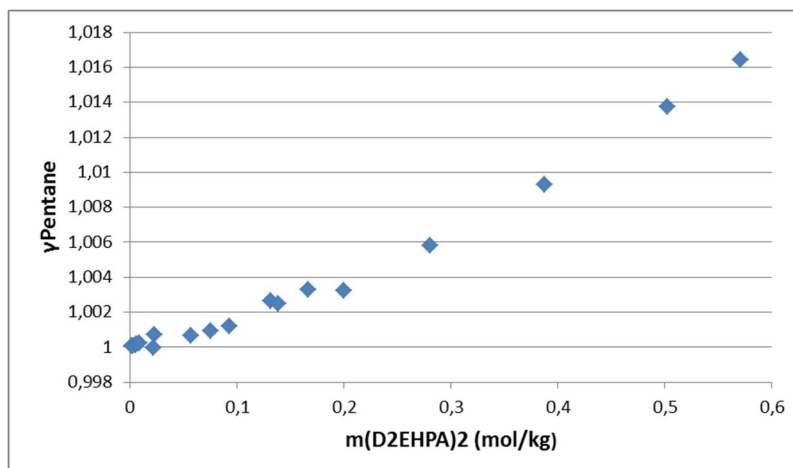


Figure 29 : Evolution des coefficients d'activité du pentane dans le binaire D2EHPA-pentane en fonction de la molalité en dimère du D2EHPA

Maintenant que nous connaissons les coefficients d'activité du pentane, nous pouvons appliquer la relation d'Hildebrand-Scott à ce composé pour déterminer le paramètre de solubilité du dimère du D2EHPA (sachant que $V_{\text{dimère}} = 2 \cdot V_{\text{D2EHPA}} = 2 \cdot \frac{M_{\text{D2EHPA}}}{d_{\text{D2EHPA}}} = 668,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$). On trouve ainsi :

$$\delta_{\text{dimère}} = 18,7 \text{ MPa}^{1/2}$$

Ce paramètre sera utilisé dans le chapitre 2)-III) afin d'obtenir les constantes thermodynamiques d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA.

Nous pouvons alors appliquer la relation d'Hildebrand-Scott au dimère pour générer ses coefficients d'activité dans le pentane. Les coefficients ainsi obtenus sont exprimés dans l'échelle des fractions molaires et en convention symétrique par rapport au soluté, nous les avons donc convertis afin de pouvoir les écrire en convention asymétrique et dans l'échelle des concentrations molaires. Leur évolution avec la concentration en dimère est présentée sur la figure 30 et comparée à celle obtenue par Danesi et Vandegrift^[25] dans le dodécane à 25°C au moyen d'une méthode de partage :

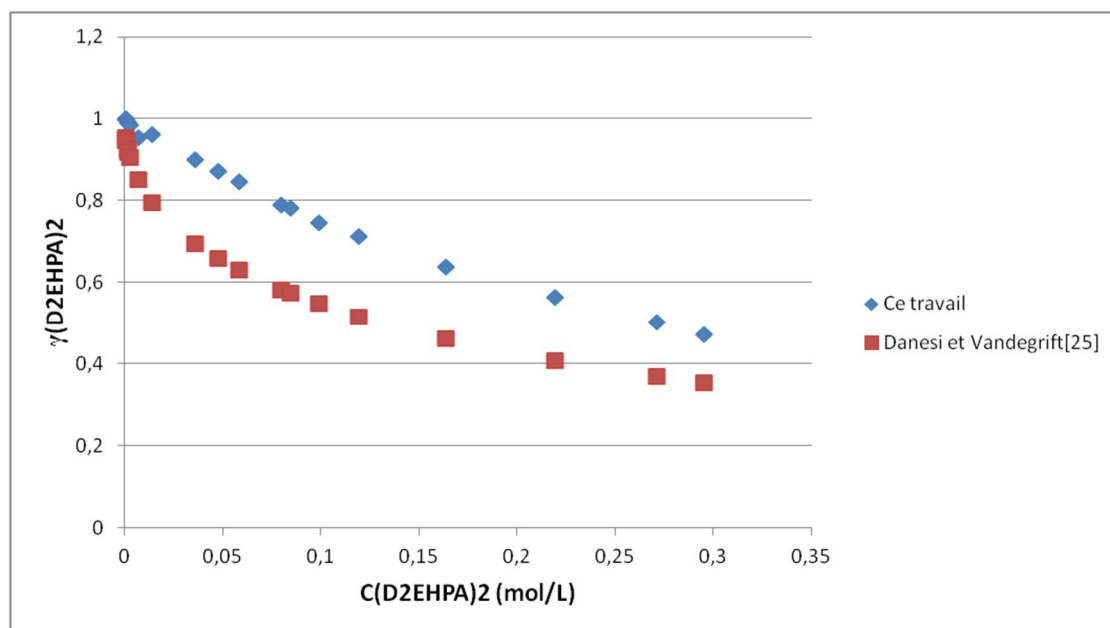


Figure 30 : Evolution des coefficients d'activité du dimère du D2EHPA en fonction de la concentration molaire en dimère à 25°C

Nous pouvons remarquer que :

- Quel que soit le solvant utilisé (pentane ou dodécane), le D2EHPA ne se comporte pas de façon idéale à 25°C (les écarts à l'idéalité observés sont élevés). Ceci doit être dû aux liaisons hydrogène qui s'établissent entre les dimères. Le nombre de ces liaisons augmentant avec la concentration, il est logique de voir les écarts à l'idéalité également augmenter.
- Il existe un écart significatif entre les coefficients d'activité déterminés dans le pentane et ceux mesurés dans le dodécane. Cet écart doit être principalement dû aux méthodes mises en œuvre qui demeurent très différentes (VPO puis modélisation thermodynamique dans notre cas contre mesure directe par une méthode de distribution pour Danesi et Vandegrift^[25]) et non au fait que les solvants ne soient pas les mêmes.

Il convient pour finir de noter que les coefficients d'activité du dimère du D2EHPA ne sont donnés ici qu'à titre indicatif. Ils ne seront en fait pas utilisés dans la suite de ce travail et ce pour deux raisons :

1. Parce que nous serons amenés à prendre en compte le monomère dans la modélisation de l'extraction de l'uranium
2. Parce qu'ils doivent différer fortement que l'on soit dans le cas du binaire D2EHPA-dodécane comme ici ou bien dans celui du ternaire D2EHPA-TOPO-dodécane comme dans le chapitre 3 (notamment à cause des interactions entre D2EHPA et TOPO).

Précisons également que le fait que le dimère ne se comporte pas de façon idéale dans le dodécane à 25°C ne va pas à l'encontre de l'approximation qui consiste à négliger les coefficients d'activité en phase organique. En effet, comme nous l'avons vu dans la sous-partie 1-II)-3), la constante thermodynamique d'extraction d'un soluté M suivant la réaction $M^{n+} + n\overline{HL} + \overline{S} = \overline{MSL}_n + nH^+$ s'écrit :

$$K_{ex}^{\circ} = \frac{[H^+]^n [\overline{MSL}_n]}{[M^{n+}] [\overline{HL}]^n [\overline{S}]} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^n \cdot \gamma_{\overline{MSL}_n}}{\gamma_{M^{n+}} \cdot \gamma_{\overline{HL}}^n \cdot \gamma_{\overline{S}}}$$

On constate que ce n'est pas un coefficient d'activité isolé qui intervient dans l'expression de cette constante mais un rapport de coefficients d'activité. Ainsi, même si ces coefficients ne sont pas égaux à 1, leur rapport peut être proche de l'unité et leur influence sur K_{ex}° peut être négligée. On a alors :

$$K_{ex}^{\circ} \approx \frac{[H^+]^n [\overline{MSL}_n]}{[M^{n+}] [\overline{HL}]^n [\overline{S}]} \cdot \frac{\gamma_{H^+}^n}{\gamma_{M^{n+}}}$$

b) Auto-association du TOPO en milieu anhydre et saturé d'eau

Le TOPO est connu pour ne pas s'associer mais pour extraire l'eau en plus grandes quantités que le D2EHPA. Il paraît donc intéressant d'étudier son auto-association en milieu organique anhydre et saturé d'eau.

On obtient ainsi, pour nos échantillons de TOPO dans le pentane à 25°C :

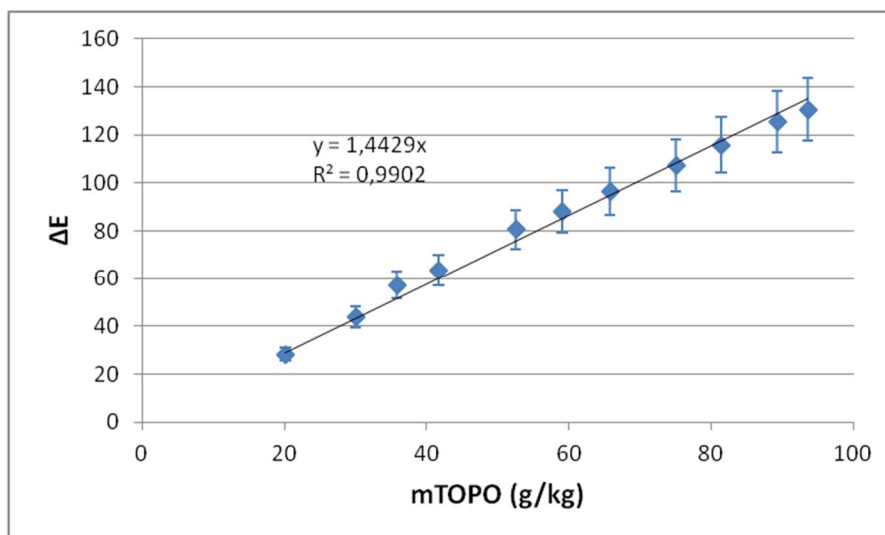


Figure 31 : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOPO dans le pentane anhydre à 25°C

On en déduit le nombre d'agrégation moyen du TOPO dans le pentane :

$$\bar{n} = 1,16$$

Le TOPO semble donc se présenter sous forme de monomères dans nos différents échantillons. Pour en avoir la confirmation, on trace la courbe $\bar{n} = f(S)$:

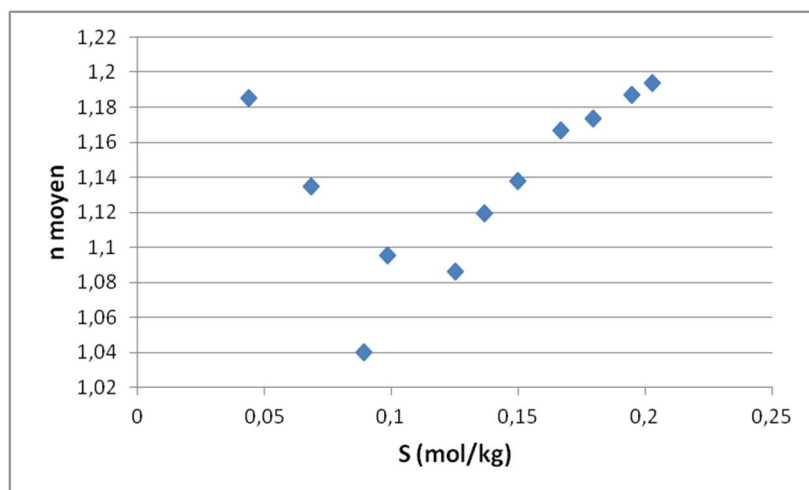


Figure 32 : Evolution du nombre d'agrégation moyen du TOPO avec sa concentration S

Contrairement au cas du D2EHPA où l'on voyait le nombre d'agrégation moyen significativement augmenter avec la concentration S , celui du TOPO semble rester dans une zone restreinte (entre 1 et 1,2) et ce quelque soit la concentration S . Ceci montre bien que le TOPO se trouve très majoritairement sous forme de monomères dans le pentane (et donc dans le dodécane) à 25°C.

On sature alors d'eau les solutions de TOPO (même méthode que celle utilisée précédemment pour le D2EHPA) et on les analyse une seconde fois. On obtient alors :

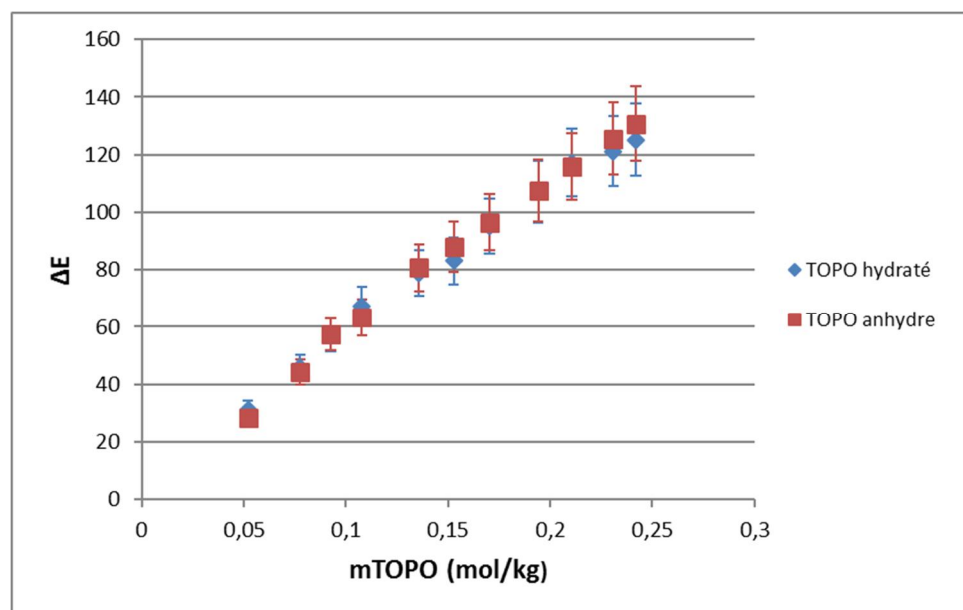


Figure 33 : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOPO dans du pentane anhydre et saturé d'eau à 25°C

On peut maintenant calculer l'ARD entre les deux séries de points expérimentaux :

$$ARD = 3,5\%$$

Le nombre d'agrégation moyen vaut quant à lui :

$$\bar{n} = 1,18 \text{ (contre 1,16 dans le pentane anhydre).}$$

Là encore, nous pouvons noter que l'eau solubilisée dans le pentane n'a pas ou très peu d'influence sur l'auto-association du TOPO. Ainsi, dans toute la suite de ce travail, on considèrera que le TOPO ne forme pas de multimères.

Enfin, nous ne pouvons malheureusement pas déterminer les coefficients d'activité du TOPO à l'aide du modèle d'Hildebrand-Scott comme nous l'avons fait précédemment pour le D2EHPA. En effet, le TOPO est bien trop polaire pour que son comportement soit convenablement représenté par ce modèle.

c) Association du D2EHPA avec le TOPO en milieu anhydre et saturé d'eau

Nous allons maintenant nous intéresser de plus près aux agrégats que le D2EHPA (noté HL) est susceptible de former avec le TOPO. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique de cette étude, plusieurs auteurs ont mis en évidence, par spectroscopie infrarouge notamment, l'existence des deux équilibres suivants :

$$\overline{(HL)_2} + \overline{TOPO} = \overline{(HL)_2 - TOPO} \quad (AS1)$$

$$\overline{(HL)_2} + 2\overline{TOPO} = \overline{(HL)_2 - (TOPO)_2} \quad (AS2)$$

Beltrami *et al.*^[12] sont quant à eux parvenus à modéliser l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO en ajoutant à (AS1) et (AS2) l'équilibre qui suit :

$$\overline{HL} + 2\overline{(HL)_2} + \overline{TOPO} = \overline{(HL)_5 - TOPO} \quad (AS3)$$

Dans cette dernière sous-partie, nous allons donc chercher à confirmer par VPO dans des mélanges D2EHPA/TOPO dans le pentane à 25°C l'association du D2EHPA avec le TOPO sous les trois formes décrites ci-dessus. Plusieurs solutions ont été ainsi préparées et analysées avant et après saturation par l'eau. Leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau qui suit :

Tableau 6 : Signal VPO obtenu pour les différentes solutions de D2EHPA/TOPO dans le pentane à 25°C

Numéro	<u>mD2EHPA</u> <u>(mol/kg)</u>	<u>mTOPO</u> <u>(mol/kg)</u>	<u>ΔE anhydre</u>	<u>ΔE saturé</u> <u>d'eau</u>
D2EHPA seul	0,95	0	288,9	285,8
1	0,95	0,11	379,2	373,8
2	0,95	0,12	421,5	427,7
3	0,95	0,15	354,1	358,1
4	0,95	0,16	385,6	388,6
5	0,95	0,20	406,1	409,3
6	0,95	0,20	399,6	400,4
7	0,95	0,22	389,5	389,7
8	0,95	0,25	361,7	365
9	0,95	0,26	372,2	371,9
10	0,95	0,30	416,6	424,5
11	0,95	0,32	438	445,6

TOPO seul	0	0,21	115,8	117,2
1'	0,17	0,21	194,6	195,4
2'	0,53	0,23	285,4	281,6
3'	0,95	0,24	365,8	372,7
4'	1,47	0,25	494,7	497,7
5'	2,06	0,28	527,1	512,8

Ce tableau met en lumière deux faits :

- L'écart relatif moyen entre le signal des échantillons des mélanges D2EHPA/TOPO saturés d'eau et celui des échantillons anhydres est très faible. En effet, on trouve : $ARD = 1,1\%$. Ceci montre une fois de plus que l'eau solubilisée dans le pentane n'a pas d'influence sur la formation des agrégats. Nous quantifierons l'eau extraite par le mélange D2EHPA/TOPO dans la partie III) de ce chapitre.
- Si l'on trace pour la première série de solutions (numéros 1 à 11) l'évolution du signal VPO en fonction de la molalité en TOPO, la molalité en D2EHPA étant fixée à 0,95 mol/kg, on obtient :

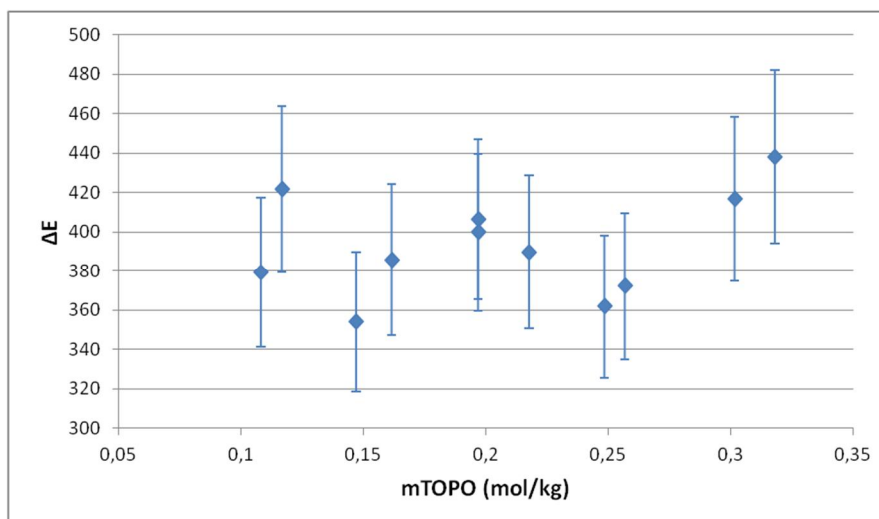


Figure 34 : Evolution du signal VPO avec la molalité en TOPO dans une solution de D2EHPA 0,95 mol/kg dans le pentane à 25°C

On peut constater que le signal VPO reste quasiment identique (l'incertitude sur les points étant de l'ordre de 10%) quelque soit la molalité en TOPO. Cela montre qu'il existe bien une association entre le D2EHPA et le TOPO dans le pentane à 25°C car si ce n'était pas le cas, le signal augmenterait de façon linéaire avec la molalité en TOPO (comme expliqué par Buch^[15] pour les mélanges D2EHPA/2-éthylhexanal oxime où il ne se forme pas d'agrégats mixtes).

Les différentes espèces envisagées plus haut vérifient 2 relations : le bilan sur le TOPO et le bilan sur le D2EHPA (noté HL). On peut les écrire de la façon suivante en considérant qu'il

se forme, en plus des dimères du D2EHPA, des agrégats de type 2-1, 2-2 et 5-1 comme indiqué par Beltrami et *al.*^[12] :

$$[\overline{TOPO}]_{TOT} = [\overline{TOPO}] + K_{21}[\overline{HL}]^2[\overline{TOPO}] + 2K_{22}[\overline{HL}]^2[\overline{TOPO}]^2 + K_{51}[\overline{HL}]^5[\overline{TOPO}] \quad (1)$$

$$[\overline{HL}]_{TOT} = [\overline{HL}] + 2K_2[\overline{HL}]^2 + 2K_{21}[\overline{HL}]^2[\overline{TOPO}] + 2K_{22}[\overline{HL}]^2[\overline{TOPO}]^2 + 5K_{51}[\overline{HL}]^5[\overline{TOPO}] \quad (2)$$

Etant donné que Beltrami et *al.*^[12] ont proposé des valeurs pour les constantes K_2 , K_{21} , K_{22} et K_{51} , nous nous trouvons face à un système de 2 équations à 2 inconnues dont il est facile de tirer les concentrations en TOPO et D2EHPA libres respectivement notées $[\overline{TOPO}]$ et $[\overline{HL}]$. Cependant, ces auteurs ont calculé leurs constantes dans l'échelle des concentrations molaires alors que nous avons travaillé en molalités. Qui plus est, ils ont raisonné par rapport au dimère du D2EHPA alors que notre bilan fait uniquement intervenir la concentration du monomère. Il convient de convertir et d'homogénéiser ces constantes. Ils ont ainsi donné :

$$\begin{aligned} 2\overline{HL} &= (\overline{HL})_2 \quad (\text{AS0}) & K_2 &= 3,39 \cdot 10^4 \\ (\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} &= (\overline{HL})_2 - \overline{TOPO} \quad (\text{AS1}) & K_{21} &= 25 \\ (\overline{HL})_2 + 2\overline{TOPO} &= (\overline{HL})_2 - (\overline{TOPO})_2 \quad (\text{AS2}) & K_{22} &= 150 \\ \overline{HL} + 2(\overline{HL})_2 + \overline{TOPO} &= (\overline{HL})_5 - \overline{TOPO} \quad (\text{AS3}) & K_{51} &= 55000 \end{aligned}$$

Si l'on raisonne maintenant par rapport au monomère du D2EHPA et que l'on convertit ces constantes dans l'échelle des molalités, on obtient :

$$\begin{aligned} 2\overline{HL} &= (\overline{HL})_2 \quad (\text{AS0}) & K_2 &= 2,12 \cdot 10^4 \\ 2\overline{HL} + \overline{TOPO} &= (\overline{HL})_2 - \overline{TOPO} \quad (\text{AS1}') & K_{21} &= 3,30 \cdot 10^5 \\ 2\overline{HL} + 2\overline{TOPO} &= (\overline{HL})_2 - (\overline{TOPO})_2 \quad (\text{AS2}') & K_{22} &= 1,24 \cdot 10^6 \\ 5\overline{HL} + \overline{TOPO} &= (\overline{HL})_5 - \overline{TOPO} \quad (\text{AS3}') & K_{51} &= 5,98 \cdot 10^{12} \end{aligned}$$

On peut alors les introduire dans le système précédent puis résoudre celui-ci afin d'obtenir les valeurs de $[\overline{TOPO}]$ et $[\overline{HL}]$ pour chacune de nos 16 solutions contenant du D2EHPA et du TOPO dans le pentane. Ces résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

*Tableau 7 : Molalités en D2EHPA monomère libre et en TOPO libre dans nos solutions calculées avec les constantes d'équilibre de Beltrami et *al.*^[12]*

<u>Numéro</u>	<u>mD2EHPA</u> <u>(mol/kg)</u>	<u>mTOPO</u> <u>(mol/kg)</u>	<u>mD2HPA</u> <u>monomère</u> <u>libre (mol/kg)</u>	<u>mTOPO libre</u> <u>(mol/kg)</u>
1	0,95	0,11	0,0038	0,010
2	0,95	0,12	0,0037	0,011
3	0,95	0,15	0,0035	0,016
4	0,95	0,16	0,0034	0,019
5	0,95	0,20	0,0033	0,027
6	0,95	0,20	0,0033	0,027
7	0,95	0,22	0,0032	0,032

8	0,95	0,25	0,0030	0,039
9	0,95	0,26	0,0030	0,041
10	0,95	0,30	0,0028	0,053
11	0,95	0,32	0,0028	0,058
1'	0,17	0,21	0,0010	0,13
2'	0,53	0,23	0,0022	0,064
3'	0,95	0,24	0,0031	0,037
4'	1,47	0,25	0,0039	0,020
5'	2,06	0,28	0,0048	0,012

Avec les hypothèses précédentes sur les espèces en présence, la concentration S s'exprime de la façon suivante dans le cas d'un mélange D2EHPA/TOPO :

$$S = [\overline{HL}] + [\overline{TOPO}] + K_2[\overline{HL}]^2 + K_{21}[\overline{HL}]^2[\overline{TOPO}] + K_{22}[\overline{HL}]^2[\overline{TOPO}]^2 + K_{51}[\overline{HL}]^5[\overline{TOPO}] \quad (3)$$

Nous pouvons donc calculer un S « théorique » à partir de la relation (3), valeur que nous allons ensuite pouvoir comparer au S « expérimental » obtenu grâce à la relation :

$$S = \frac{\Delta E}{K}$$

On trace ainsi $S_{exp} = f(S_{cal})$ et on obtient :

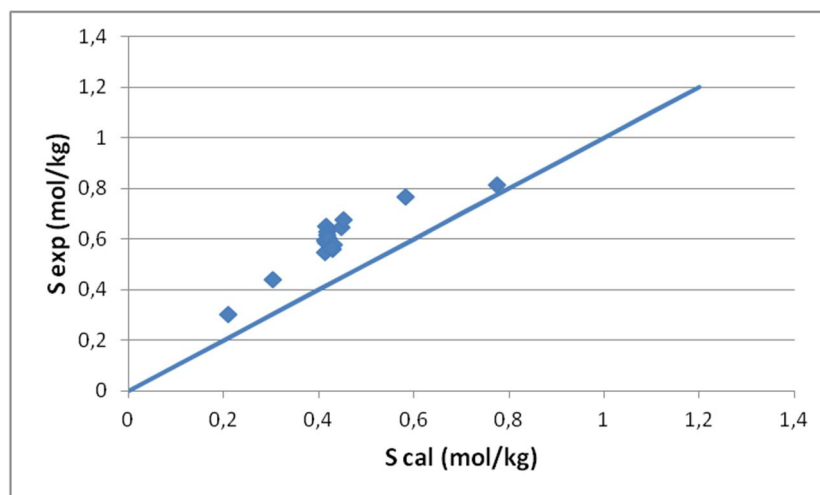


Figure 35 : Représentation graphique des écarts entre S_{exp} et S_{cal}

On constate que les points de ce graphe s'écartent significativement de la diagonale, ce qui veut dire que le modèle chimique mis au point par Beltrami *et al.*^[12] ne parvient pas à représenter avec précision nos données expérimentales obtenues par VPO. Ceci est confirmé par le calcul de l'ARD qui vaut ici :

$$ARD = \frac{100}{N_p} \sum \frac{|S_i^{exp} - S_i^{cal}|}{S_i^{exp}} = 27,9\%$$

Cependant, comme aucun autre auteur n'a proposé un modèle aussi détaillé que celui de Beltrami *et al.*^[12] et qu'il serait très délicat de déterminer à partir de nos mesures la stoechiométrie et les constantes de formation des agrégats du D2EHPA avec le TOPO, nous avons quand même décidé d'utiliser ce modèle. Ainsi, dans toute la suite de ce travail, nous considérerons que les équilibres chimiques associés à la phase organique sont (AS0), (AS1), (AS2) et (AS3) et que leurs constantes sont celles calculées par ces auteurs.

Des investigations supplémentaires seront menées à Chimie ParisTech afin de déterminer la stoechiométrie de ces agrégats mixtes. La spectroscopie IR ainsi que les RMN-¹H et ³¹P seront utilisées à cet effet. Par ailleurs, les travaux de thèse de Pecheur^[26] au CEA Marcoule s'intéressent plus en détails au phénomène de synergie observé lors l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO. Une approche supramoléculaire, se concentrant sur les agrégats d'extractants, y est notamment décrite. Les techniques mises à contribution sont ici les diffusions de neutrons et de rayons X aux petits angles (SANS et SAXS) associées à la dynamique moléculaire.

Il convient pour finir de noter que Beltrami *et al.*^[12] n'ont pas tenu compte de l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique dans leur modélisation de l'extraction de l'uranium(VI). Nous allons donc devoir acquérir des données expérimentales relatives à ces extractions et ce afin de rendre leur modèle encore plus réaliste. Ceci est l'objet du sous-chapitre suivant.

III) Extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par la phase organique

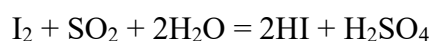
1) Position du problème

Nous avons indiqué précédemment que Beltrami *et al.*^[12], comme plusieurs autres auteurs, n'ont pas tenu compte de l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique dans leur modélisation de l'extraction de l'uranium(VI). Ces phénomènes sont peut-être marginaux mais il convient quand même de vérifier qu'ils n'influencent pas ou peu la récupération de l'uranium. Peu d'études leur ont été consacrées. Darvishi *et al.*^[27] et Muller^[28] par exemple ont rapporté que le D2EHPA extrait l'eau, les premiers ayant postulé que l'espèce formée en phase organique devait être (D2EHPA)₂(H₂O). L'extraction de l'eau par le TOPO a, quant à elle, été mentionnée dans les travaux de Kojima^[29] et de Klofutar *et al.*^[30], ces auteurs s'accordant sur le fait que l'espèce (TOPO)(H₂O) devait être présente. En ce qui concerne l'extraction de l'eau par le mélange D2EHPA/TOPO, rien n'a pu être trouvé dans la littérature. On ne sait donc pas si l'extraction d'eau est plus importante ou moins importante lorsque les deux extractants sont mis en présence (phénomène de synergie ou d'antagonisme). Benjelloun^[31] a étudié pour sa part l'extraction de l'acide phosphorique par le TOPO. A notre connaissance, aucun article traitant de l'extraction de l'acide phosphorique par le D2EHPA ou par le mélange D2EHPA/TOPO n'a été publié. Nous allons donc, dans cette sous-partie, acquérir un certain nombre de données relatives à l'association du D2EHPA et du TOPO avec H₂O et H₃PO₄ (quantités d'eau et d'acide extraites). Ces données nous permettront de

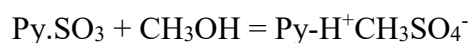
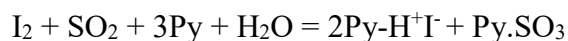
comprendre le physico-chimie du système (stœchiométrie des agrégats avec H₂O et H₃PO₄, constantes d'extraction de l'eau et de l'acide) de manière à pouvoir compléter le modèle chimique de Beltrami *et al.*^[12], notamment en prenant en compte l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange synergique D2EHPA/TOPO. Nous commencerons par étudier l'influence de la concentration en D2EHPA et en TOPO sur l'extraction de l'eau puis nous rendrons compte de l'effet de l'activité d'eau de la phase aqueuse. Enfin, nous décrirons l'extraction simultanée de l'eau et de l'acide phosphorique lorsque l'on met en contact une phase organique de composition fixe avec des solutions d'acide phosphorique de concentrations variables. L'eau sera dosée en milieu organique par la méthode de Karl-Fischer et l'acide phosphorique sera déséxtrait avant d'être titré par une solution d'hydroxyde de sodium (le titrage sera suivi par pH-métrie).

2) Technique analytique : la méthode de Karl-Fischer

Un titrage par la méthode de Karl-Fischer repose sur la réaction chimique suivante :



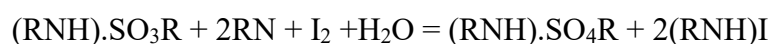
Karl Fischer découvrit qu'en présence d'un excès de dioxyde de soufre, cette réaction pouvait être utilisée pour titrer l'eau en milieu non aqueux^[32]. Le méthanol se révéla rapidement être un solvant adapté. Il proposa également d'ajouter de la pyridine (notée Py dans la suite) au système, ce qui permet de neutraliser les acides formés par la réaction et donc de déplacer l'équilibre vers la droite. D'autres auteurs^[33] montrèrent plus tard que la réaction précédente se déroule en fait en 2 étapes distinctes :



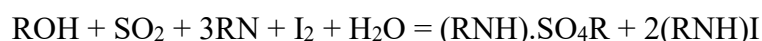
Une étude plus récente^[34] révéla que la pyridine n'est pas, en fait, impliquée dans la réaction (elle peut donc être remplacée par d'autres bases) et que la vitesse de la réaction dépend du pH du milieu (plus celui est élevé, plus la réaction est rapide).

En pratique, on considère que la gamme de pH dans laquelle on doit se trouver pour mener à bien cette réaction va de 5,5 à 8. En deçà de 5,5, la réaction est trop lente et au-delà de 8, des réactions parasites entre le diiode et les ions hydroxyle et méthanolate apparaissent, ce qui peut fausser le titrage.

Des réactifs de Karl-Fischer sans pyridine, avantageusement remplacée par l'imidazole (notée RN) qui est moins toxique et qui permettait de tamponner le milieu à un pH plus favorable, furent alors développés. C'est ce type de réactif qui est aujourd'hui majoritairement utilisé. Un nouveau schéma réactionnel pour la réaction de Karl-Fischer fut également proposé^[35] :



Au final, on obtient donc:



D'autres études montrèrent enfin que le méthanol pouvait être remplacé par d'autres alcools tels l'éthanol, le 2-propanol ou le diéthylène glycol monoéthyléther.

L'équivalence du titrage est repérée grâce à un suivi bipotentiométrique. L'évolution du potentiel entre deux électrodes de platine traversées par un courant d'intensité constante i avec la quantité de diiode introduite dans le milieu ou générée par coulométrie est en effet tracée, cette quantité étant déterminée soit par rapport au volume de réactif utilisé (Karl-Fischer volumétrique) soit par rapport à la quantité d'électricité consommée (Karl-Fischer coulométrique, plus précis, dans lequel le diiode est produit *in situ* par oxydation de I^-). Tant que le diiode réagit avec l'eau, le passage du courant i impose un potentiel élevé entre les électrodes. Par contre, dès que du diiode libre est présent dans le milieu, le potentiel diminue drastiquement. Ainsi, dès que le potentiel devient inférieur à une certaine valeur, le dosage s'arrête et il est alors possible, grâce à la quantité de diiode introduite ou à la quantité d'électricité consommée, de remonter à la quantité d'eau initialement présente dans le milieu.

3) Protocole expérimental

Nous utiliserons cette fois-ci le dodécane comme diluant car il est plus facile à manipuler que le pentane (moins volatil) et est plus représentatif des diluants utilisés industriellement (qui sont des kérosènes).

On prépare donc des solutions organiques de D2EHPA et/ou de TOPO dans le dodécane (Alfa Aesar, $\geq 99\%$) que l'on met en contact avec une phase aqueuse de même volume. Cette phase aqueuse peut être :

- De l'eau distillée pure si l'on souhaite quantifier l'eau extraite en faisant varier la concentration de l'extractant utilisé. Le système biphasique ainsi formé est alors agité pendant 4 heures au moyen d'un agitateur mécanique thermorégulé à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. On laisse ensuite les phases se séparer durant 4 heures avant de récupérer la phase organique que l'on filtre sur un papier siliconé (séparateur de phase Whatman 1PS) pour éliminer toute trace d'eau entraînée mécaniquement. La phase organique peut alors être introduite dans l'appareil de Karl-Fischer.
- De l'eau distillée contenant de l'acide perchlorique (Sigma-Aldrich, ACS, 69% massique) à hauteur de 0,1 mol/kg et des molalités variables de NaClO_4 ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, VWR Prolabo, AnalaR Normapur, 100%) si l'on veut observer l'impact de l'activité d'eau sur l'extraction. Le milieu doit être acidifié pour éviter tout échange cationique entre le sodium provenant du perchlorate et les ion H^+ du D2EHPA, échange qui modifierait les propriétés d'extraction du système. Après agitation, les deux phases sont éparées puis la phase organique est filtrée et analysée comme précédemment.
- Des solutions d'acide phosphorique (VWR Prolabo, AnalaR Normapur, 85% massique) de concentrations variables si l'on souhaite déterminer les quantités d'eau et d'acide simultanément extraites. Les phases organiques sont traitées de la même manière que précédemment sauf qu'après l'étape de filtration, elles sont divisées en

deux : une partie sera introduite dans l'appareil de Karl-Fischer, l'autre sera contactée avec un volume identique d'eau pure dans un agitateur mécanique thermorégulé à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ pendant 1 journée afin de désextraire l'acide phosphorique solubilisé. Ces nouvelles phases aqueuses seront alors diluées de façon à obtenir 100 mL de solution. On dosera pour finir l'acide phosphorique contenu dans ces 100 mL au moyen d'une solution de soude (VWR Prolabo, AnalaR Normapur, 99% minimum).

L'appareil de Karl-Fischer utilisé pour doser l'eau dans nos phases organiques est un titreur volumétrique V20 Mettler-Toledo. Le solvant choisi est de l'Hydranal-Methanol Rapid (Fluka Analytical) et le titrant de l'Hydranal-Composite 5 (Fluka Analytical). L'étalonnage de l'appareil (détermination précise de la concentration en diiode dans le titrant) est réalisé avec un échantillon d'Hydranal-Water Standard 10,0 (Fluka Analytical, de concentration réelle en eau : $10,05 \pm 0,03$ g/kg). Les échantillons sont pesés puis introduits dans l'appareil au moyen d'une micro-seringue en verre. Il se forme alors deux phases (le dodécane n'étant pas soluble dans le méthanol), ce qui n'est pas un problème si nous agitons fortement le milieu comme nous l'avons fait. Chaque mesure est répétée 3 fois et les moyennes obtenues sont conservées afin d'être interprétées.



Figure 36 : Photographie de l'appareil de Karl-Fischer utilisé

Le titrage de l'acide phosphorique dans les solutions aqueuses de 100 mL par une solution d'hydroxyde de sodium à $1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/L s'effectue à la burette et est suivi par pH-métrie (pH-mètre Metrohm 691). Le milieu est là encore fortement agité. On négligera la variation du volume des solutions consécutive à l'ajout de la solution titrante. Chaque mesure est de nouveau répétée 3 fois et les moyennes obtenues sont rapportées dans ce chapitre.

4) Résultats

a) Extraction d'eau en fonction de la concentration en extractants

Dans cette partie, on fera varier la concentration totale en D2EHPA et en TOPO dans la phase organique, la phase aqueuse ne contenant ici que de l'eau distillée (les traces de D2EHPA et de TOPO dues à leurs partages sont négligeables). Dans le cas du D2EHPA (noté HL), on admet que l'espèce hydratée présente dans la phase organique est de la forme $\overline{(H_2L_2)_n(H_2O)}$. En effet, dans la gamme de concentrations étudiée, on peut considérer le D2EHPA est très

majoritairement sous forme de dimère et donc que l'eau est extraite par ce dernier. On obtient ainsi, pour la concentration en eau dans la phase organique en fonction de la concentration totale en D2EHPA :

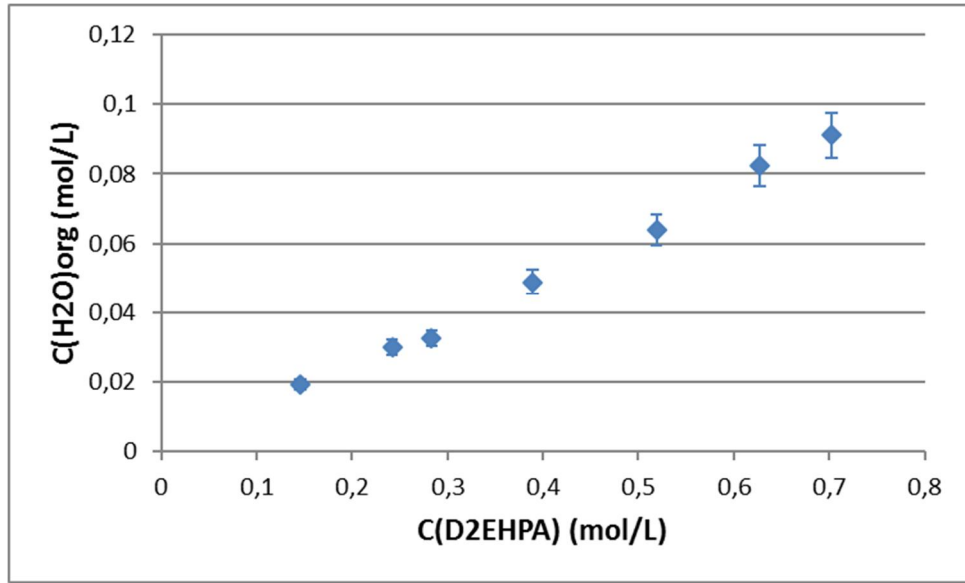
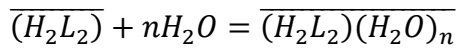


Figure 37 : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique avec la concentration totale en D2EHPA

L'équilibre d'extraction de l'eau par le D2EHPA peut s'écrire :



D'où la constante apparente d'extraction K vaut :

$$K = \frac{[\overline{(H_2L_2)(H_2O)_n}]}{[\overline{(H_2L_2)}] \cdot a_w^n}$$

Avec a_w l'activité d'eau dans la phase aqueuse. Or, comme la phase aqueuse est uniquement constituée d'eau distillée, on a ici : $a_w = 1$. On a également : $[\overline{(H_2L_2)(H_2O)_n}] = \frac{[H_2O]}{n} = \frac{C(H_2O)_{org}}{n}$ (on néglige la solubilité intrinsèque de l'eau dans le dodécane). K devient donc :

$$K = \frac{\frac{[H_2O]}{n}}{[\overline{(H_2L_2)}]} = \frac{\frac{[H_2O]}{n}}{[\overline{(H_2L_2)}]_0 - \frac{[H_2O]}{n}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[H_2O]}{n} = K \cdot \left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - \frac{[H_2O]}{n} \right)$$

Avec $[\overline{(H_2L_2)}]_0$ la concentration initiale en dimère du D2EHPA ($[\overline{(H_2L_2)}]_0 = C(D2EHPA)_2$)

Ainsi, si nous traçons la courbe $\frac{[H_2O]}{n} = f\left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - \frac{[H_2O]}{n}\right)$ pour plusieurs n et que nous obtenons une droite pour un des n testés, ce n correspondra au nombre de molécules d'eau extraites par un dimère du D2EHPA. Le coefficient directeur de la droite sera alors égal à la

constante apparente d'extraction K . Nous avons ainsi testé des n valant 1/3, 0,5, 1, 2, 3 et 4 et pour $n = 1$, nous obtenons la courbe suivante :

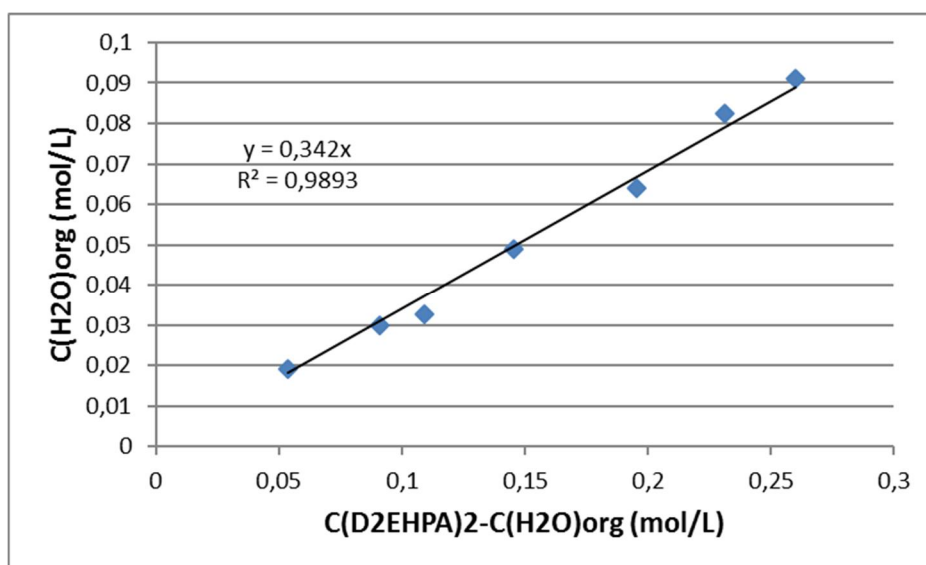


Figure 38 : Courbe $[H_2O]$ en fonction de $[(H_2L_2)]_0 - [H_2O]$

On en déduit ainsi que :

$$n = 1$$

$K = 0,34 \pm 0,04$ dans l'échelle des concentrations molaires

Ainsi, l'eau serait bien extraite par le D2EHPA sous forme de $\overline{(H_2L_2)(H_2O)}$. Cette observation est en accord avec les résultats de Darvishi *et al.*^[2].

On peut appliquer le même traitement aux données relatives au TOPO (figure 37). On considèrera cette fois que l'espèce hydratée présente dans la phase organique est du type $\overline{(TOPO)(H_2O)_n}$ (le TOPO ne se trouvant initialement que sous forme de monomères comme nous l'avons vu précédemment).

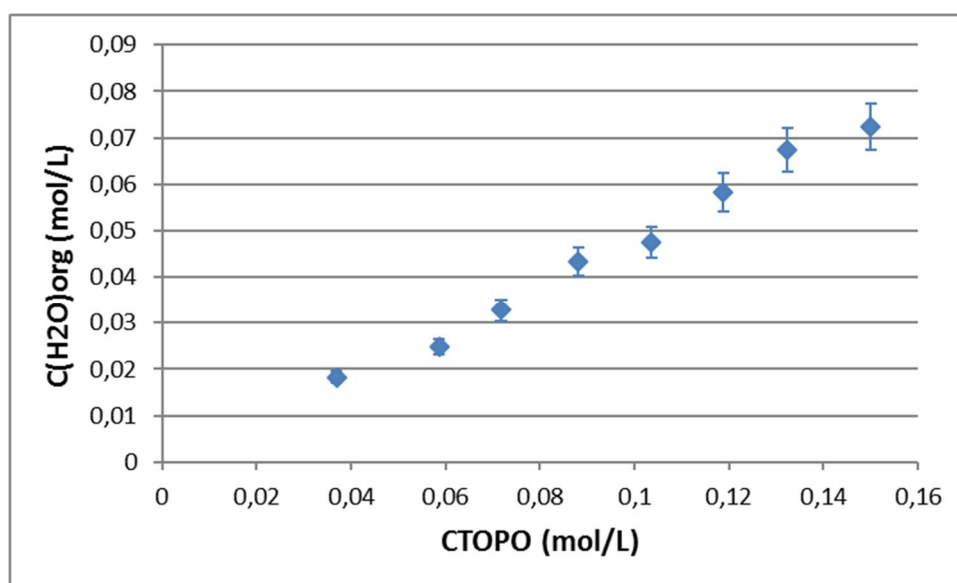


Figure 39 : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique avec la concentration totale en TOPO

Nous pouvons déduire du raisonnement précédent que :

$$\frac{[\overline{H_2O}]}{n'} = K' \cdot \left([\overline{(TOPO)}]_0 - \frac{[\overline{H_2O}]}{n'} \right)$$

On peut ainsi déterminer n' et à K' en traçant la courbe $\frac{[\overline{H_2O}]}{n'} = f \left([\overline{(TOPO)}]_0 - \frac{[\overline{H_2O}]}{n'} \right)$. Elle est présentée ci-dessous pour $n' = 1$:

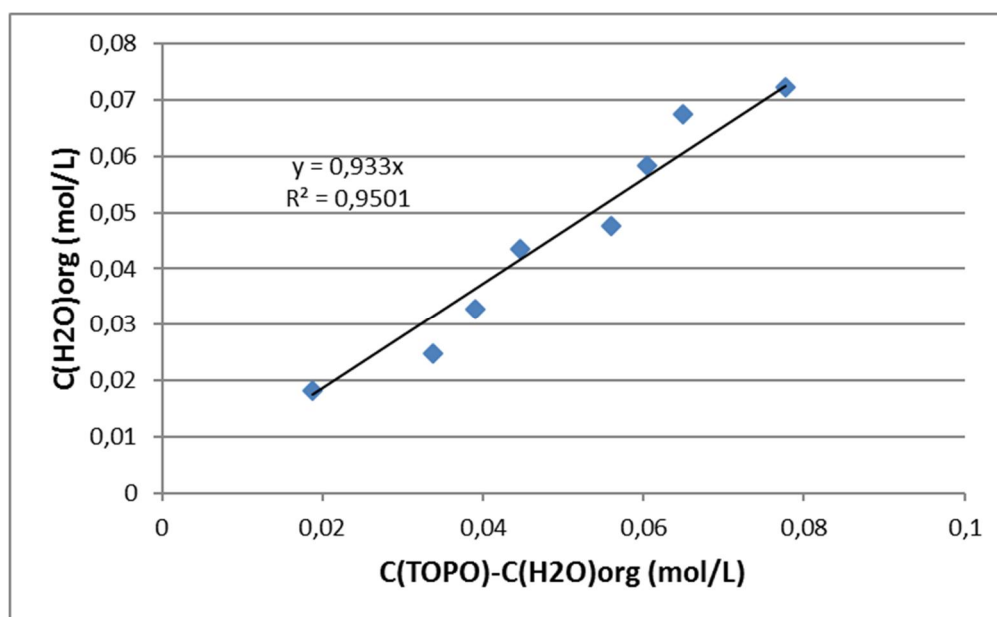


Figure 40: Courbe $[\overline{H_2O}]$ en fonction de $[\overline{(TOPO)}]_0 - [\overline{H_2O}]$

On en déduit alors que :

$$n' = 1$$

$K' = 0,93 \pm 0,20$ dans l'échelle des concentrations molaires

L'eau serait donc bien extraite par le TOPO sous forme de $\overline{(TOPO)(H_2O)}$. On note également qu'à concentrations égales, le TOPO extrait environ quatre fois plus d'eau que le D2EHPA.

Nous allons maintenant vérifier la stœchiométrie ainsi que les constantes de formation des espèces hydratées décrites dans cette partie en faisant varier l'activité de l'eau dans la phase aqueuse.

b) Extraction d'eau en fonction de l'activité d'eau

Dans cette sous-partie, les phases aqueuses utilisées contiendront des quantités variables de perchlorate de sodium afin de couvrir une large gamme d'activité d'eau. Les données fournies par Hamer et Wu^[5] nous permettront d'établir la correspondance entre molalité de NaClO₄ et activité d'eau du milieu. Ces phases seront également acidifiées par de l'acide perchlorique à 0,1 mol/kg dans le but d'éviter tout échange cationique entre les ions H⁺ du D2EHPA et l'ion Na⁺. Etant donné que la molalité en HClO₄ restera très inférieure aux molalités en NaClO₄ mises en jeu, on fera l'approximation que seule la molalité du perchlorate de sodium fixe

l'activité d'eau des solutions aqueuses. Les solutions préparées ont les caractéristiques suivantes :

Tableau 8 : Composition et activité d'eau des phases aqueuses préparées pour cette étude

Numéro	<u>mHClO₄</u> <u>(mol/kg)</u>	<u>mNaClO₄</u> <u>(mol/kg)</u>	<u>Coefficient</u> <u>osmotique</u>^[5]	<u>Activité d'eau</u>
1	0	0		1
2	0,1	2,9	0,96	0,90
3	0,1	5,8	1,06	0,79
4	0,1	8,4	1,14	0,69
5	0,1	11,8	1,20	0,60

Ces phases aqueuses sont mises en contact avec un volume identique de dodécane contenant 0,51 mol/L de D2EHPA (soit 0,41 mol/kg de dimère). Après titrage de l'eau dans les 5 phases organiques, on obtient :

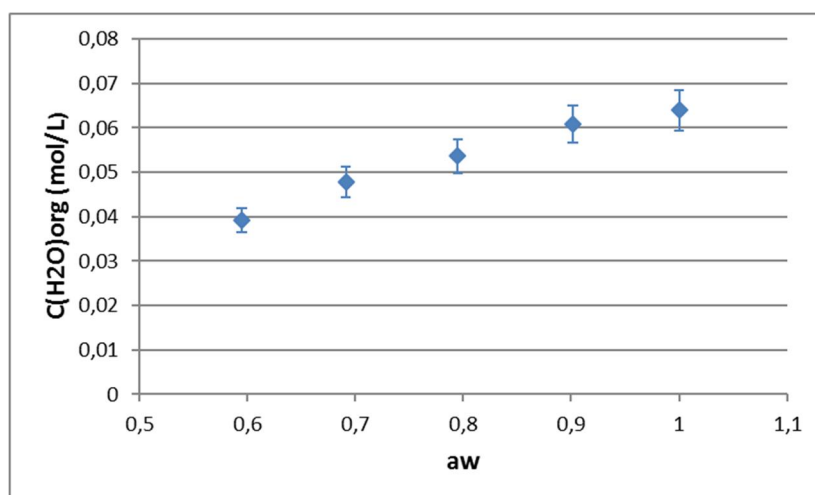


Figure 41 : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,51 mol/L de DE2HPA) avec l'activité d'eau de la phase aqueuse à 25°C

D'après les observations faites dans la partie précédente, on a, pour le D2EHPA :

$$K = \frac{[(H_2L_2)(H_2O)]}{[(H_2L_2)] \cdot a_w} = \frac{[H_2O]}{([(H_2L_2)]_0 - [H_2O]) \cdot a_w} = 0,34$$

Ainsi, si nous traçons la courbe $[H_2O] = f\left(\left([(H_2L_2)]_0 - [H_2O]\right) \cdot a_w\right)$ avec les 5 points de la figure 42, nous devrions obtenir une droite passant par l'origine de pente $K = 0,34$. Nous obtenons :

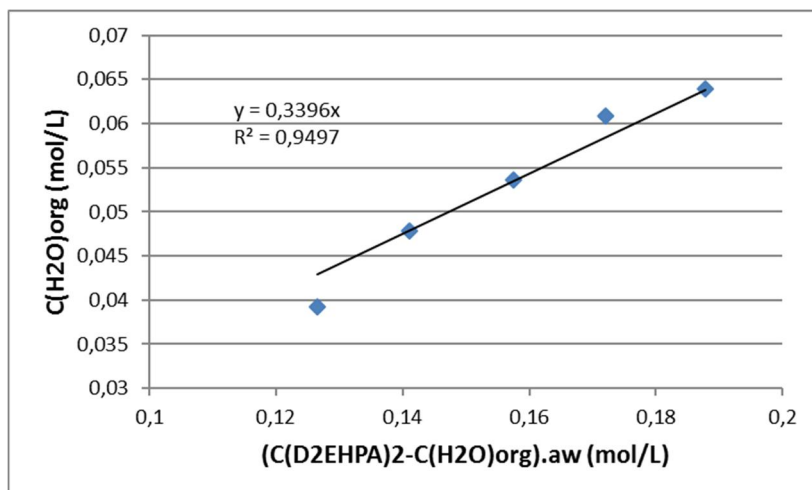


Figure 42 : Courbe $\overline{[H_2O]}$ en fonction de $\left(\left[\overline{(H_2L_2)}\right]_0 - \overline{[H_2O]}\right) \cdot a_w$ pour le D2EHPA à 0,51 mol/L

Nous avons bien ici une droite de pente de 0,34 passant par l'origine, ce qui veut dire que les résultats obtenus précédemment quant à la stœchiométrie et à la constante de formation de l'espèce $\overline{(H_2L_2)}_n(\overline{H_2O})$ sont en accord avec les mesures réalisées dans ce sous-chapitre.

On met maintenant en contact les solutions d'activité d'eau variables décrites ci-dessus avec du dodécane contenant 0,126 mol/L de TOPO (soit 0,18 mol/kg). L'eau est titrée par la méthode Karl-Fischer dans les 5 phases organiques et nous obtenons :

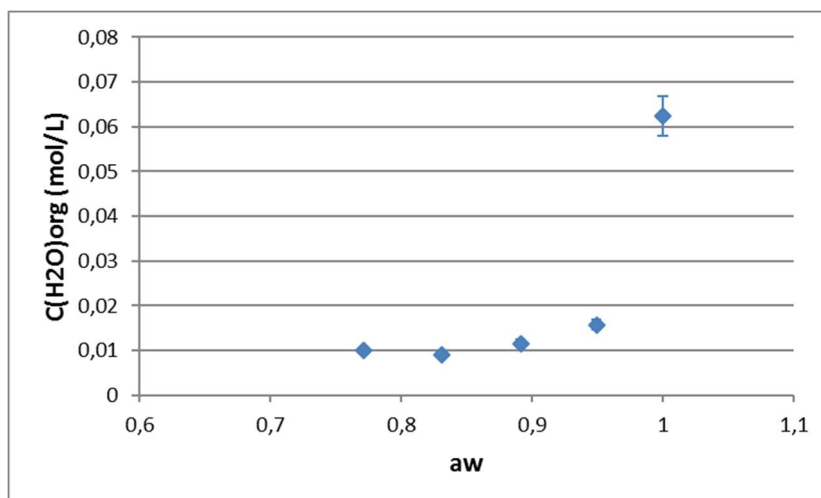


Figure 43: Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,126 mol/L de TOPO) avec l'activité d'eau de la phase aqueuse

Si l'on trace maintenant, comme dans le cas du D2EHPA, la courbe $\overline{[H_2O]} = f\left(\left(\left[\overline{(H_2L_2)}\right]_0 - \overline{[H_2O]}\right) \cdot a_w\right)$, nous avons :

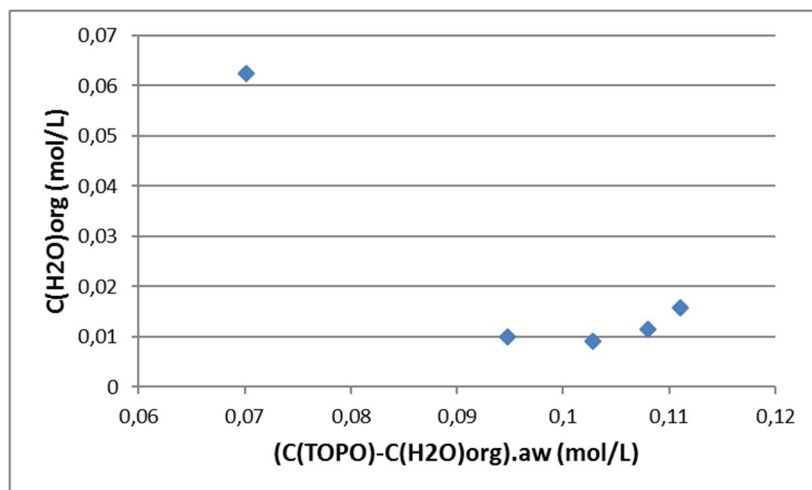


Figure 44 : Courbe $[\overline{H_2O}]$ en fonction de $\left([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}]\right) \cdot a_w$ pour le TOPO

Nous pouvons remarquer que, dans le cas du TOPO, nous n'obtenons pas une droite. Nos titrages de l'eau dans la phase organique ne donnent donc pas de résultats exploitables, ce qui implique qu'un ou plusieurs phénomènes physico-chimiques ont interférés avec l'extraction de l'eau. Il doit probablement s'agir d'une extraction simultanée de $HClO_4$ et $NaClO_4$ par le TOPO comme cela a déjà été décrit par Bucher et Diamond^[36] et par Niitsu et Sekine^[37] (ces derniers rapportent une constante d'extraction apparente de $HClO_4$ par le TOPO de l'ordre de 1600).

Ainsi, nous devons nous contenter des résultats obtenus dans la sous-partie précédente, à savoir que le TOPO extrait l'eau sous forme de $\overline{(TOPO)(H_2O)}$ avec la constante apparente d'extraction : $K' = 0,93$ dans l'échelle des concentrations.

Nous allons maintenant étudier l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par une phase aqueuse contenant du D2EHPA et/ou du TOPO dans le dodécane lorsque celle-ci est mise en contact avec des solutions d'acide phosphorique de concentrations variables.

c) Extraction d'eau et d'acide phosphorique en fonction de la concentration en acide phosphorique en phase aqueuse

Dans ce dernier sous-chapitre, nous avons fixé les concentrations en D2EHPA et/ou en TOPO dans nos phases organiques et nous avons préparé des phases aqueuses d'acide phosphorique de concentrations comprises entre 0,95 et 6,97 mol/L. Nous avons ensuite mis en contact ces deux types de solutions et mesuré par titrage les concentrations d'eau et d'acide phosphorique en milieu organique.

Dans un premier temps, nous avons utilisé comme phase extractante une solution de D2EHPA à 0,51 mol/L dans le dodécane (soit 0,41 mol/kg de dimère). Les concentrations en eau dans cette phase ont été déterminées et sont présentées sur la figure 45.

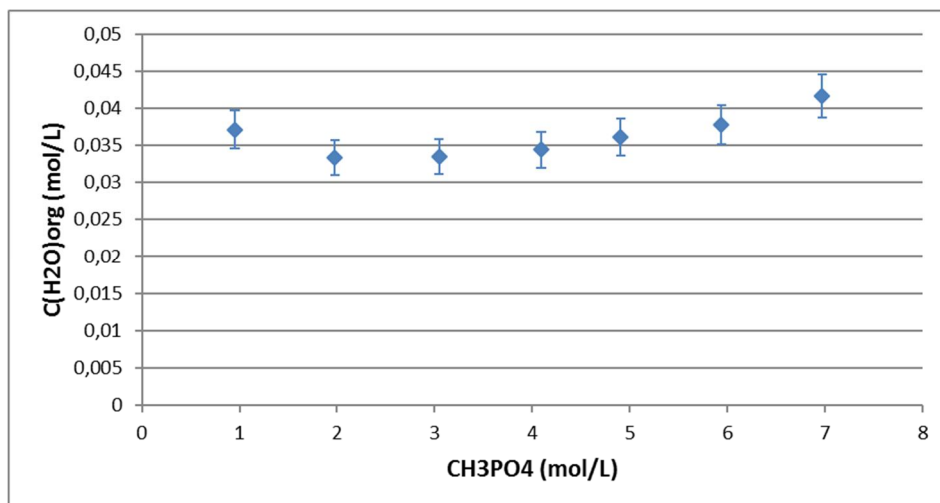


Figure 45: Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,51 mol/L de D2EHPA) avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse

Nous pouvons interpréter cette courbe de deux façons différentes :

- Nous pouvons tout d'abord supposer que l'eau et l'acide phosphorique sont co-extraits conjointement par les dimères du D2EHPA, ce qui revient à dire que l'on forme, dans la phase organique, une espèce du type $\overline{(H_2L_2)(H_2O)(H_3PO_4)_m}$. La constante apparente d'extraction de l'eau et de l'acide s'écrirait alors :

$$K = \frac{\overline{(H_2L_2)(H_2O)(H_3PO_4)_m}}{[(H_2L_2)] \cdot a_w \cdot (a_{H_3PO_4})^m} = \frac{[\overline{H_2O}]}{([(H_2L_2)]_0 - [\overline{H_2O}]) \cdot a_w \cdot (a_{H_3PO_4})^m}$$

Ainsi, si l'on trace les courbes $[\overline{H_2O}] = f([(H_2L_2)]_0 - [\overline{H_2O}]) \cdot a_w \cdot (a_{H_3PO_4})^m$, nous devrions obtenir une droite passant par l'origine de pente K pour le « bon » m , c'est-à-dire pour la stœchiométrie de $\overline{(H_2L_2)(H_2O)(H_3PO_4)_m}$ correcte. On trace alors ces courbes en extrapolant à nos concentrations en acide les activités d'eau et de H_3PO_4 déterminées par Elmore *et al.*^[38]. Les caractéristiques de nos solutions aqueuses sont donc les suivantes :

Tableau 9 : Activités d'eau et de H_3PO_4 des phases aqueuses préparées pour cette étude

<u>Concentration en H_3PO_4</u> <u>(mol/L)</u>	<u>Activité d'eau</u> ^[38]	<u>Activité de H_3PO_4</u> ^[38]
6,97	0,84	26,77
5,94	0,87	20,32
4,91	0,89	14,71
4,09	0,91	10,89
3,05	0,94	6,74
1,98	0,96	3,40

0,95	0,98	1,05
------	------	------

Cependant, aucune des courbes obtenues ne passent par l'origine pour m valant 1/3, 0,5, 1, 2, 3 ou 4. Cette première hypothèse n'est donc pas la bonne.

- Nous pouvons donc maintenant faire l'hypothèse que les extractions de l'acide phosphorique et de l'eau sont compétitives, ce qui veut dire qu'il se formerait simultanément dans la phase organique les espèces $\overline{(H_2L_2)(H_2O)}$ et $\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)_m}$. On aurait alors :

$$K = \frac{\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)_m}}{[(H_2L_2)] \cdot (a_{H_3PO_4})^m} = \frac{\frac{[H_3PO_4]}{m}}{\left([(H_2L_2)]_0 - [H_2O] - \frac{[H_3PO_4]}{m} \right) \cdot (a_{H_3PO_4})^m}$$

Avec $[H_3PO_4]$ la concentration de l'acide phosphorique dans la phase organique.

Or nous avons mesuré cette concentration par dosage après dés extraction de l'acide contenu dans la phase organique. Une courbe pH-métrique typique du dosage de l'acide phosphorique par la soude est tracée sur le figure 46 (avec v le volume de solution de soude ajouté à la burette). Celle-ci correspond à une phase organique ayant été contactée avec une phase aqueuse à 4,91 mol/L d'acide. Le volume à l'équivalence est ici indiqué par le premier maximum de la courbe de la dérivée $\frac{dpH}{dv} = f(v)$ (associé au premier saut de pH de l'acide phosphorique) et vaut dans ce cas 1,1 mL. Grâce à ce volume, il est ensuite aisé de calculer la concentration en acide initialement présent dans la phase organique.

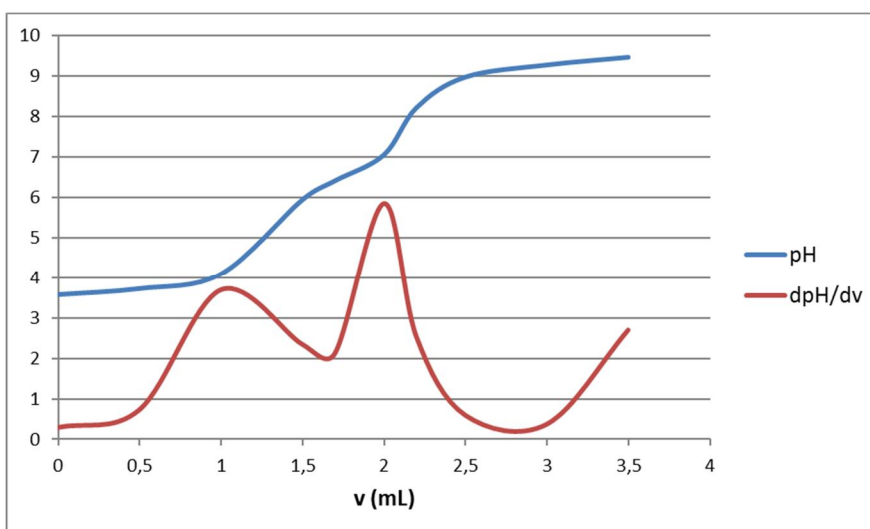


Figure 46 : Exemple de courbe de dosage pH-métrique de l'acide phosphorique dés extrait dans l'eau et initialement présent dans une phase organique contactée avec une solution d'acide à 4,91 mol/L

L'évolution de la concentration en acide phosphorique dans la phase organique avec la concentration en acide dans la phase aqueuse est présentée sur la figure 47 :

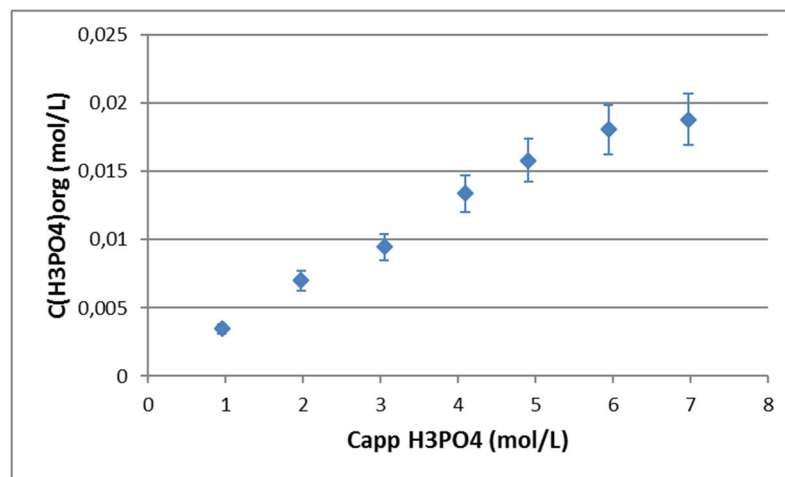


Figure 47: Evolution de la concentration en acide phosphorique dans la phase organique (0,51 mol/L de D2EHPA) avec la concentration en acide de la phase aqueuse

Nous pouvons donc maintenant tracer les courbes $\frac{[H_3PO_4]}{m} = f\left(\left[(H_2L_2)\right]_0 - [H_2O] - \frac{[H_3PO_4]}{m}\right) \cdot (a_{H_3PO_4})^m$ et chercher si une valeur de m permet d'obtenir une droite passant par l'origine. On constate que pour $m = 0,5$, nous obtenons une droite passant par l'origine avec un coefficient de corrélation satisfaisant :

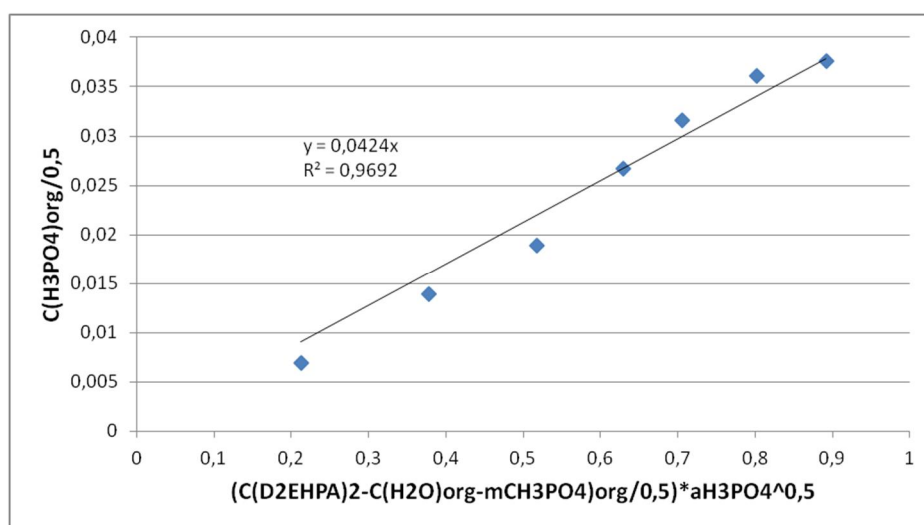


Figure 48 : Courbe $\frac{[H_3PO_4]}{0,5}$ en fonction de $\left(\left[(H_2L_2)\right]_0 - [H_2O] - \frac{[H_3PO_4]}{0,5}\right) \cdot (a_{H_3PO_4})^{0,5}$ pour le D2EHPA

Nous pouvons donc en conclure que cette hypothèse est vérifiée et que l'acide phosphorique est extrait par le dimère du D2EHPA sous forme de $(H_2L_2)(H_3PO_4)_m$ avec :

$$m = 0,5$$

$$K = (4,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ dans l'échelle des concentrations molaires}$$

Dans un second temps, les phases extractantes ont été préparées à partir d'une solution de TOPO à 0,126 mol/L dans le dodécane (soit 0,18 mol/kg). La quantité d'eau présente dans ces

phases a été déterminée après contact avec les différentes solutions d'acide phosphorique. On obtient ainsi, pour les concentrations en eau :

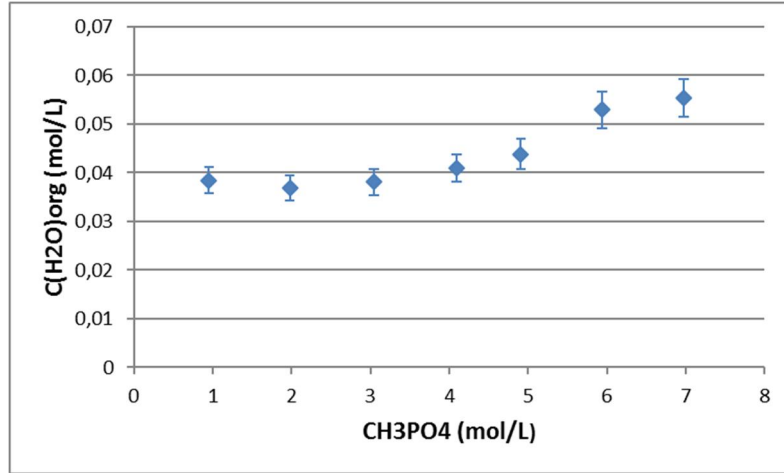


Figure 49 : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,126 mol/L de TOPO) avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse

Nous pouvons ici formuler les deux mêmes hypothèses que dans le cas du D2EHPA :

- L'eau et l'acide phosphorique sont co-extraits conjointement par le TOPO. On formerait donc une espèce du type $\overline{(TOPO)(H_2O)(H_3PO_4)_{m'}}$. La constante apparente de formation de cette espèce s'écrirait :

$$K' = \frac{\overline{(TOPO)(H_2O)(H_3PO_4)_{m'}}}{[(TOPO)] \cdot a_w \cdot (a_{H_3PO_4})^{m'}} = \frac{[\overline{H_2O}]}{([\overline{(TOPO)}]_0 - [\overline{H_2O}]) \cdot a_w \cdot (a_{H_3PO_4})^{m'}}$$

On peut alors tracer les courbes $[\overline{H_2O}] = f([\overline{(TOPO)}]_0 - [\overline{H_2O}]) \cdot a_w \cdot (a_{H_3PO_4})^{m'}$ et ainsi déterminer le m' qui nous permet d'obtenir une droite passant par l'origine. Nous avons représenté ces courbes pour un m' valant 1/3, 0,5, 1, 2, 3 et 4 et, là encore, aucune droite passant par l'origine n'a été trouvée. Nous ne retenons donc pas cette hypothèse.

- Les extractions de l'eau et de l'acide phosphorique par le TOPO sont compétitives, ce qui veut dire que l'on forme simultanément les espèces $\overline{(TOPO)(H_2O)}$ et $\overline{(TOPO)(H_3PO_4)_{m'}}$. La constante d'extraction de l'acide s'écrit alors :

$$K' = \frac{\overline{(TOPO)(H_3PO_4)_{m'}}}{[(TOPO)] \cdot (a_{H_3PO_4})^{m'}} = \frac{\frac{[\overline{H_3PO_4}]}{m'}}{([\overline{(TOPO)}]_0 - [\overline{H_2O}] - \frac{[\overline{H_3PO_4}]}{m'}) \cdot (a_{H_3PO_4})^{m'}}$$

Pour vérifier cette seconde hypothèse, il nous faut, comme dans le cas du D2EHPA, la quantité d'acide phosphorique dans les différentes phases organiques. Malheureusement, nos dosages pH-métriques de l'acide n'ont pas cette fois-ci donné de résultats satisfaisants. Nous avons donc décidé, pour déterminer K' , de réinterpréter les données brutes obtenues par Benjelloun^[31]. Cet auteur est en effet parvenu à

mesurer par dosage la quantité de H_3PO_4 dans des phases organiques contenant initialement du TOPO et du dodécane et mises en contact avec des solutions aqueuses d'acide phosphorique. Ses résultats sont présentés sur la figure 50 :

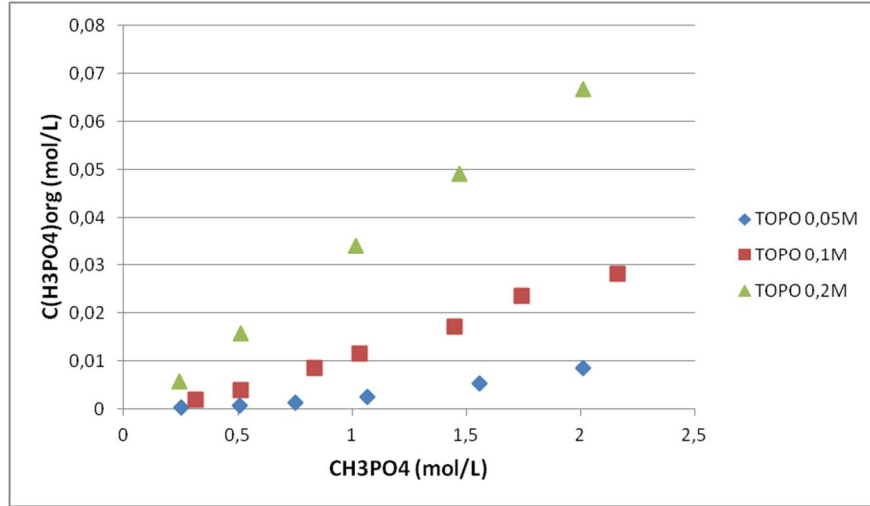


Figure 50 : Evolution de la concentration en acide dans des phases organiques de concentrations variables en TOPO avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse

Si l'on trace maintenant les courbes $\frac{[H_3PO_4]}{m'} = f([([TOPO])_0 - [H_2O] - \frac{[H_3PO_4]}{m'}]) \cdot (a_{H_3PO_4})^{m'}$, on constate que pour tous les m' testés (1/3, 0,5, 1, 2, 3 et 4) on n'obtient pas de droite passant par l'origine (les activités de H_3PO_4 proviennent de nouveau du travail d'Elmore *et al.*^[39] et les concentrations en eau sont tirées de la figure 49 en admettant que ces concentrations dépendent principalement de la concentration en TOPO dans la phase organique et peu de la concentration en acide dans la phase aqueuse comme le montre les figure 37 et 49).

Nous pouvons donc supposer que l'acide phosphorique est extrait par le TOPO sous plusieurs formes (il existe donc ici plus d'un m'). C'est également la conclusion de Benjelloun^[31] qui considère que la phase organique contient à la fois $(TOPO)(H_3PO_4)$, $(TOPO)_2(H_3PO_4)$ et $(TOPO)_3(H_3PO_4)$ (donc $m' = 1, 0,5$ et $1/3$). Cependant, Benjelloun^[31] a également montré que cette dernière espèce n'est présente en phase organique que pour des phases aqueuses de concentrations inférieures à 0,5 mol/L en H_3PO_4 . Nous ne considérerons donc que la formation des deux premières, notre gamme de concentrations en acide s'étalant de 0,95 à 6,97 mol/L. Les bilans sur le TOPO et sur H_3PO_4 dans la phase organique s'écrivent alors :

$$[([TOPO])_0] = [([TOPO])] + [(TOPO)(H_2O)] + [(TOPO)(H_3PO_4)] + 2 \cdot [(TOPO)_2(H_3PO_4)]$$

$$[H_3PO_4] = [(TOPO)(H_3PO_4)] + [(TOPO)_2(H_3PO_4)]$$

Soit :

$$[(TOPO)]_0 = [(TOPO)] + [H_2O] + K'_1 \cdot a_{H_3PO_4} \cdot [(TOPO)] + 2 \cdot K'_2 \cdot a_{H_3PO_4} \cdot [(TOPO)]^2$$

$$[H_3PO_4] = K'_1 \cdot a_{H_3PO_4} \cdot [(TOPO)] + K'_2 \cdot a_{H_3PO_4} \cdot [(TOPO)]^2$$

Avec K'_1 et K'_2 les constantes apparentes de formation de $\overline{(TOPO)(H_3PO_4)}$ et de $\overline{(TOPO)_2(H_3PO_4)}$.

En résolvant le système à une inconnue ($[(TOPO)]$) et à deux paramètres (K'_1 et K'_2) ainsi formé à l'aide du solveur de Microsoft Excel[®], on peut alors avoir accès à ces constantes. On obtient ainsi, dans l'échelle des concentrations molaires :

$$K'_1 = 0,12 \pm 0,02$$

$$K'_2 = 1,9 \pm 0,3$$

Il convient ici d'ajouter que la prise en compte de $\overline{(TOPO)_3(H_3PO_4)}$ dans ce système aboutit à une valeur négative pour la constante de formation K'_3 de cette espèce. Ceci nous conforte donc dans l'idée que seuls $\overline{(TOPO)(H_3PO_4)}$ et $\overline{(TOPO)_2(H_3PO_4)}$ sont présents en phase organique.

Au final, nous constatons que l'acide phosphorique est bien plus extrait par le TOPO que par le D2EHPA.

Pour finir, c'est un mélange contenant 0,51 mol/L de D2EHPA et 0,126 mol/L de TOPO dans le dodécane qui constitue nos phases organiques. Ces phases sont alors équilibrées avec les différentes solutions d'acide phosphorique et l'eau y est ensuite titrée par la méthode de Karl-Fischer. Les concentrations de l'eau dans le mélange sont présentées sur la figure 48 et comparées à la somme des concentrations obtenues pour le D2EHPA à 0,51 mol/L et pour le TOPO à 0,126 mol/L :

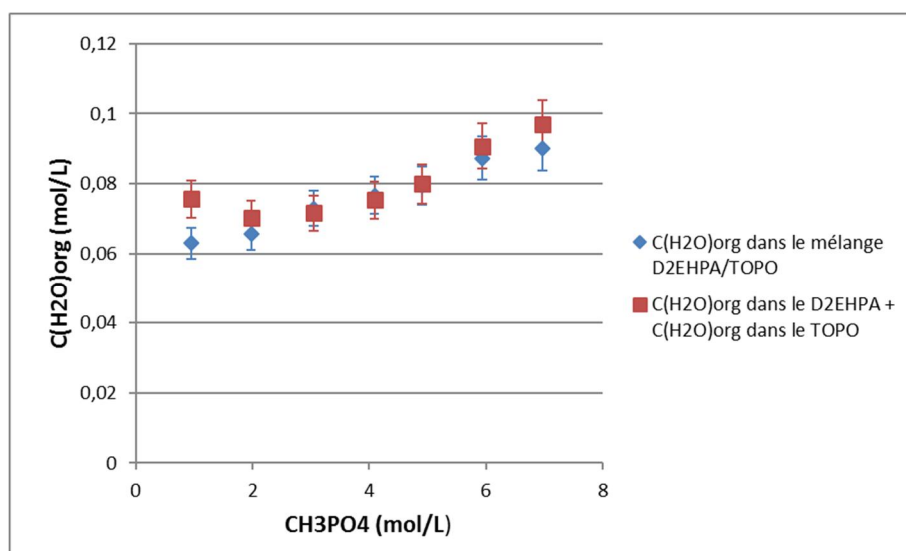


Figure 51 : Evolution de la concentration en eau dans la phase organique (0,51 mol/L de D2EHPA + 0,126 mol/L de TOPO) avec la concentration en acide phosphorique de la phase aqueuse

Nous observons que les molalités de l'eau dans le mélange D2EHPA/TOPO sont très proches de la somme des molalités en eau déterminées dans le TOPO et dans le D2EHPA. On peut confirmer cette observation par un calcul d'ARD :

$$ARD = \frac{100}{N_p} \sum \frac{|val_i^{mélange} - val_i^{somme}|}{val_i^{mélange}} = 6,1\%$$

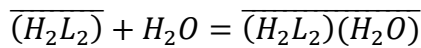
Il semble donc qu'il n'y ait pas d'effet synergique ou antagoniste quant à l'extraction de l'eau par le mélange des deux extractants.

Nous avons ainsi montré dans cette partie que le TOPO et surtout le D2EHPA n'extraient que faiblement l'eau et l'acide phosphorique. Cependant, il convient de tenir compte de ces phénomènes pour modéliser l'extraction de l'uranium(VI) de façon réaliste. Nous allons donc revisiter le modèle chimique de Beltrami *et al.*^[12] afin d'y inclure les 5 équilibres d'extraction étudiés dans ce sous-chapitre. Ils sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Equilibres d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA et le TOPO

<u>Equilibre</u>	<u>Constante apparente</u>
$\overline{(H_2L_2)} + H_2O = \overline{(H_2L_2)(H_2O)}$	0,34
$\overline{(TOPO)} + H_2O = \overline{(TOPO)(H_2O)}$	0,93
$\overline{(H_2L_2)} + 0,5H_3PO_4 = \overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)_{0,5}}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
$\overline{(TOPO)} + H_3PO_4 = \overline{(TOPO)(H_3PO_4)}$	0,12
$2 \cdot \overline{(TOPO)} + H_3PO_4 = \overline{(TOPO)_2(H_3PO_4)}$	1,9

Il est possible de déduire de ces constantes apparentes des constantes thermodynamiques en ayant recours à un modèle prédictif donnant les coefficients d'activités. C'est ce que nous allons maintenant faire dans le cas des espèces formées avec le D2EHPA, espèces pour lesquelles nous pouvons utiliser le modèle d'Hildebrand-Scott présenté précédemment. Pour $\overline{(H_2L_2)(H_2O)}$, nous avons :



D'où :

$$K^\circ = \frac{[(H_2L_2)(H_2O)]}{[(H_2L_2)] \cdot a_w} \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_2O)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[(H_2L_2)(H_2O)]}{[(H_2L_2)] \cdot a_w} = K^\circ \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_2O)}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[H_2O]}{([(H_2L_2)]_0 - [H_2O]) \cdot a_w} = K^\circ \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_2O)}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\overline{H_2O}]}{([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}]})} = K^\circ \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_2O)}}} (*) \text{ pour une activité d'eau de 1}$$

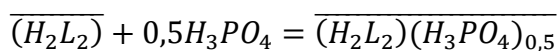
Or nous avons vu plus tôt que dans la formulation du modèle d'Hildebrand-Scott, les coefficients d'activité ne dépendent que des volumes molaires des espèces en présence et de leurs paramètres de solubilité. Ici, tous les volumes molaires sont connus (on prendra $V_{(H_2L_2)(H_2O)} = V_{H_2L_2} + V_{H_2O} = 686,28 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et $V_{\text{Dodécane}} = 228,60 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ^[14]) ainsi que tous les paramètres de solubilité à l'exception de celui de l'espèce hydratée $\overline{(H_2L_2)(H_2O)}$ (on a : $\delta_{H_2L_2} = 18,7$ d'après la partie II) et $\delta_{\text{Dodécane}} = 16,1$ ^[24]). On peut donc, en résolvant l'équation (*) sur l'ensemble des points expérimentaux présentés dans le a), déterminer K° et $\delta_{(H_2L_2)(H_2O)}$. Nous obtenons :

Tableau 11 : Constantes apparente et thermodynamique d'extraction de l'eau par le D2EHPA

<u>Equilibre</u>	<u>Constante apparente</u>	<u>Constante thermodynamique</u>	<u>Paramètre de solubilité de $\overline{(H_2L_2)(H_2O)}$</u>
$\overline{(H_2L_2)} + H_2O = \overline{(H_2L_2)(H_2O)}$	0,34	0,32	18,4

Nous pouvons noter que les constantes apparentes et thermodynamique d'extraction de l'eau par le D2EHPA sont quasiment identiques, ce qui montre ici que le rapport $\frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_2O)}}}$ est constant lorsque la température et l'activité d'eau ne varient pas. C'est une hypothèse couramment formulée dans la littérature mais il convenait de la vérifier dans le cas présent.

La même démarche peut être mise en œuvre avec l'espèce $\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}$. Dans ce cas, nous avons :



D'où :

$$K^\circ = \frac{[\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}]}{[\overline{(H_2L_2)}] \cdot a_{H_3PO_4}^{0,5}} \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}]}{[\overline{(H_2L_2)}] \cdot a_{H_3PO_4}^{0,5}} = K^\circ \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\frac{[\overline{H_3PO_4}]}{0,5}}{([\overline{(H_2L_2)}]_0 - [\overline{H_2O}] - \frac{[\overline{H_3PO_4}]}{0,5}) \cdot a_{H_3PO_4}^{0,5}} = K^\circ \cdot \frac{\gamma_{\overline{(H_2L_2)}}}{\gamma_{\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}}} (**)$$

De nouveau, tous les volumes molaires sont connus (on prendra $V_{(H_2L_2)(H_3PO_4)} = V_{H_2L_2} + V_{H_3PO_4} = 713,43 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ainsi que tous les paramètres de solubilité hormis celui de l'espèce acide $\overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)}_{0,5}$ (on a : $\delta_{(H_2L_2)(H_2O)} = 19,0$ d'après le calcul précédent).

Nous pouvons donc résoudre l'équation (**) sur l'ensemble des points expérimentaux présentés dans cette sous-partie et ainsi en déduire K° et $\delta_{(H_2L_2)(H_3PO_4)_{0,5}}$. Nous avons :

Tableau 12 : Constantes apparente et thermodynamique d'extraction de l'acide phosphorique par le D2EHPA

<u>Equilibre</u>	<u>Constante apparente</u>	<u>Constante thermodynamique</u>	<u>Paramètre de solubilité de</u> $\frac{(H_2L_2)(H_3PO_4)_{0,5}}{(H_2L_2) + 0,5H_3PO_4}$
$\frac{(H_2L_2) + 0,5H_3PO_4}{(H_2L_2)(H_3PO_4)_{0,5}}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	22,8

Là encore, nous observons que les constantes apparentes et thermodynamique d'extraction de l'acide phosphorique par le D2EHPA sont très proches, ce qui tend à montrer que les écarts à l'idéalité en phase organique n'ont au final que peu d'influence sur les phénomènes d'extraction.

Dans cette deuxième partie, nous avons acquis un certain nombre de données nous permettant d'améliorer le modèle d'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique proposé par Beltrami *et al.*^[12]. Nous avons ainsi obtenu :

- Des données relatives à la spéciation de la phase aqueuse, données qui nous aideront à vérifier que le modèle thermodynamique mis au point dans le chapitre 3 pour quantifier les écarts à l'idéalité dans cette phase est réaliste.
- Des données liées à la spéciation de la phase organique. Ces données sont plus controversées car elles ne se sont pas toutes révélées en accord avec les hypothèses faites par Beltrami *et al.*^[12]. Nous avons donc décidé de conserver le modèle chimique en phase organique postulé par ces auteurs.
- Des données d'extraction d'eau et d'acide phosphorique, phénomènes considérés comme marginaux par Beltrami *et al.*^[12]. S'il semble en effet que ces phénomènes n'aient que peu d'influence sur l'extraction de l'uranium, il convient d'en tenir compte afin d'avoir un modèle le plus représentatif possible de la réalité expérimentale. Nous incluons ainsi nos constantes apparentes dans la base de données du modèle.

Nous allons maintenant nous atteler à la représentation des écarts à l'idéalité dans une phase aqueuse d'acide phosphorique contenant de l'uranium(VI) afin de tenir compte de ces écarts dans le modèle d'extraction. Ce dernier sera également modifié de façon à quantifier l'eau et à l'acide phosphorique extraits. Les trois versions du modèle (sans modification, avec prise en compte des écarts à l'idéalité et avec prise en compte des écarts à l'idéalité et des extractions compétitives) seront pour finir comparées avec l'expérience.

IV) Bibliographie du chapitre 2

1. Baril, J., Max, J. J., and Chapados, C., *Can. J. Chem.* 78, 490, 2000
2. Cherif, M., Mgaidi A., Ammar, M.N., Vallee, G., and Fürst, W., *J. Solution Chem.* 29, 255, 2000
3. Chapman, A.C., et Thirlwell, L.E., *Spectrochimica Acta* 20, 937, 1964
4. Rudolph, W.W., *Dalton Trans.* 39, 9642, 2010, et Rudolph, W.W., *J. Solution Chem.* 41, 630, 2012
5. Hamer, W.J., et Wu, Y-C., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 1047, 1972
6. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung Cregu C., and Wanner H., *OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank*, 1992
7. The NIST WebBook, Sodium Nitrate,
webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6009950&Mask=80
8. Sutton, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1, 68, 1955
9. Wamser, C.A., Belle, J., Bernsohn, E., and Williamson, B., *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1020, 1952
10. Conn, G.K.T., et Wu, C.K., *Trans. Faraday Soc.* 34, 1483, 1938
11. Lecomte, J., et Freymann, R., *Bull. Soc. Chim.* 8, 622, 1941
12. Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., et Chagnes, A., *Hydrometallurgy* 129, 118, 2012
13. Solie, T.N., *Methods in Enzymology* 26, 50, 1972
14. Meeks, A.C., et Goldfarb, I.J., *Anal. Chem.* 39, 908, 1967
15. Buch, A., Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2001
16. Gannaz, B., Thèse de doctorat, Commissariat à l'Energie Atomique, 2007
17. Komazawa, I., Otake, T., et Higaki, Y., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 3351, 1981
18. Biswas, R.K., Habib, M.A., et Islam, M.N., *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 155, 2000
19. Bhattacharya, K., et Murthy, T.K.S., *Anal. Chim. Acta* 71, 107, 1974
20. Gray, M., Zalupski, P., et Nilsson M., *Procedia Chemistry* 7, 209, 2012
21. Kamide, K., et Sanada, M., *Molecular Weight Determination of Macromolecules by Vapor Pressure Osmometry*, *Kobunshi Kagaku* 24, 751, 1967
22. Meridiano, Y., Berthon, L., Crozes, X., Sorel, C., Dannus, P., Antonio, M., Chiarizia R., et Zemb, T., *Solvent Extr. Ion Exch.* 27, 607, 2009
23. Roos, M., et Bart, H-J., *J. Chem. Eng. Data* 46, 1198, 2001
24. Abboud, J-L.M., et Notario, R., *Pure Appl. Chem.* 71, 645, 1999
25. Danesi, P.R., et Vandegrift G.F., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 17, 109, 1981
26. Pecheur, O., Thèse de doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2014
27. Darvishi, D., Haghshenas, D.F., Etemadi, S., Keshavarz Alamdari, E., et Sadrnezhaad, S.K., *Hydrometallurgy* 88, 92, 2007
28. Muller, J., Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie de Paris, 2012
29. Kojima, T., *Bull. Chem. Soc. Japan* 57, 198, 1984
30. Klofutar, C., Palik, S., Senegacnik, M., et Jerkovic, B., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 3873, 1972
31. Benjelloun, N., Thèse de doctorat, Commissariat à l'Energie Atomique, 1983

32. Fischer, K., *Angew. Chem.* 48, 394, 1935
33. Smith, D.M., Bryant, W.M., et Mitchell, J., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2407, 1939
34. Verhoff, J.C., et Barendrecht, E., *J. Electroanal. Chem.* 71, 305, 1976
35. Scholz, E., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 312, 460, 1982
36. Bucher, J.J., et Diamond, R.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34, 3531, 1972
37. Niitsu, M., et Sekine, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1054, 1975
38. Elmore, K.L., Mason, C.M., et Christensen, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2528, 1946

**Chapitre 3 : Modélisation de l'extraction
liquide-liquide de l'uranium(VI) contenu dans
l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA-
TOPO**

1) Objectif

Le but de ce dernier chapitre est de modéliser l'extraction de l'uranium(VI) présent dans l'acide phosphorique par le mélange synergique d'extractants D2EHPA-TOPO dilué dans un hydrocarbure aliphatique. Plus précisément, nous essaierons de représenter et d'expliquer l'évolution du coefficient de distribution de l'uranium avec la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse et ce pour une concentration en extractants constante. Beltrami *et al.*^[1] se sont déjà intéressés à la variation du coefficient de distribution du métal avec la concentration en extractants pour une concentration en acide phosphorique fixe, à savoir 5,3 mol/L. Ces auteurs ont ainsi proposé un ensemble de réactions chimiques permettant de simuler parfaitement les courbes d'extraction de l'uranium(VI) par des mélanges synergiques contenant diverses concentrations en D2EHPA et en TOPO. Notre ambition est de généraliser ce modèle en l'étendant à une large gamme de concentrations d'acide phosphorique en phase aqueuse, typiquement 1 à 7 mol/L. L'évolution du coefficient de distribution de l'uranium(VI) avec la concentration en acide phosphorique en phase aqueuse, dans le cas du mélange synergique D2EHPA 0,5 mol/L et TOPO 0,125 mol/L, est présentée sur la figure 1. La phase aqueuse de départ est ici composée d'acide phosphorique commercial dilué dans lequel a été ajouté du perchlorate d'uranyle à hauteur de 1.10^{-3} mol/L. La phase organique quant à elle contient initialement 0,5 mol/L de D2EHPA et 0,125 mol/L de TOPO (rapport optimal 4/1) dans l'Isane IP 185 qui est un kérosène aliphatique. Le rapport des volumes des phases vaut ici 1. L'uranium restant dans la phase aqueuse après un contact de 1h à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ sous agitation mécanique avec la phase organique est dosé par ICP-AES (spectromètre Varian Vista Pro). Les solutions aqueuses sont filtrées au moyen d'un filtre hydrophile (Minisart NML 16555 K, acétate de cellulose, porosité : 0,45 μm , diamètre : 28 mm) avant analyse pour éliminer toute trace de phase organique.

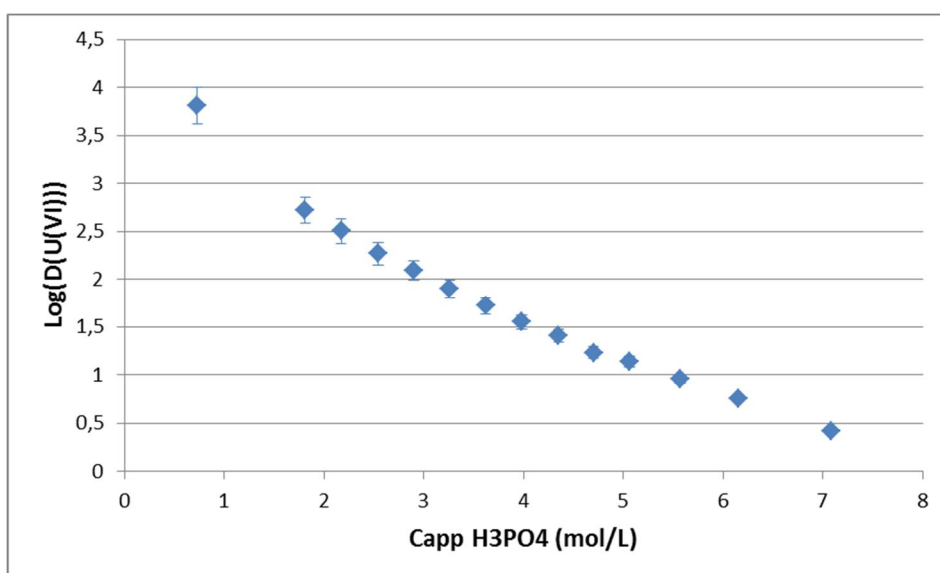


Figure 1 : Evolution du logarithme du coefficient de distribution de l'uranium(VI) avec la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse dans le cas du mélange synergique D2EHPA 0,5 mol/L et TOPO 0,125 mol/L, pour un rapport des volumes des phases égal à 1 et à 25°C

Nous pouvons constater que le coefficient de distribution de l'uranium diminue fortement lorsque la concentration en acide phosphorique augmente. Un tel comportement a déjà été observé par le passé par Bunus *et al.*^[2] et par Girgin *et al.*^[3] pour des concentrations en D2EHPA et en TOPO différentes des nôtres. Ce comportement a également été décrit par Brcic *et al.*^[4] aux mêmes concentrations en extractants que dans cette étude mais à une température de 40°C. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette chute du coefficient de distribution comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 :

- Les écarts à l'idéalité en phases aqueuse et organique
- Les réactions concurrençant la réaction d'extraction de l'uranium(VI) (complexation de l'uranium par le milieu phosphorique aqueux et évolution de l'association des extractants en phase organique)
- Les réactions d'extraction compétitives de celle de l'uranium (ici extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange synergique D2EHPA/TOPO)

Ainsi, pour expliquer l'évolution du coefficient de distribution du métal avec la concentration en acide, nous allons dans un premier temps nous focaliser sur la phase aqueuse. Il s'agira ici de confronter les hypothèses sur la spéciation formulées dans le chapitre 1 (formation des complexes $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$) avec nos résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie infrarouge ainsi qu'avec d'autres données issues de la littérature. Pour ce faire, une procédure de modélisation thermodynamique fondée sur l'équation d'état pour électrolytes de Fürst et Renon^[5] a été mise à profit. Le choix de cette équation a été justifié dans le paragraphe III)-4)-b) du chapitre 1. Au final, nous proposerons une spéciation complète du milieu phosphorique sans et avec uranium. Les coefficients d'activité associés aux différentes espèces seront également estimés.

Dans un second temps, nous nous intéresserons de plus près à la phase organique. Le modèle chimique développé par Beltrami *et al.*^[1] tient compte des réactions d'association entre extractants ainsi que des phénomènes de complexation en phase organique moteurs de l'extraction de l'uranium(VI). Nous allons donc compléter ce modèle afin qu'il prenne également en compte les écarts à l'idéalité et la complexation de l'uranium(VI) en milieu phosphorique ainsi que les extractions de l'eau et de l'acide par le mélange D2EHPA-TOPO. Nous pourrions ainsi observer l'influence des facteurs décrits ci-dessus sur le coefficient de distribution de l'uranium(VI). Il convient de noter que, dans ce travail, nous n'avons pas estimé les écarts à l'idéalité en phase organique. En effet, nous ne disposons pas d'un modèle à la fois prédictif, simple à mettre en œuvre et applicable à toutes les espèces en présence (la relation d'Hildebrand-Scott présentée dans le paragraphe I-III)-4)-a) n'est pas applicable au TOPO, trop polaire, et nous ne sommes pas parvenus à trouver les paramètres UNIFAC associés aux différents groupes fonctionnels des extractants). Par conséquent, nous avons été amenés à considérer, comme le font la plupart des auteurs^{[6]-[9]}, que les coefficients d'activité dans cette phase qui interviennent sous la forme d'un rapport ont une influence négligeable sur la distribution du métal.

II) Modélisation thermodynamique de la phase aqueuse

1) Etude du système $H_3PO_4-H_2O$

Ce système est caractérisé par la nécessité de prendre en compte un aspect chimique dans le modèle à mettre au point en plus de la partie thermodynamique (*i.e.* l'équation d'état) en considérant la dissociation de H_3PO_4 dans l'eau. Le milieu contient donc, en plus de H_3PO_4 et de H_2O , les ions H^+ (préférée ici à H_3O^+ pour simplifier l'écriture des équilibres chimiques, l'existence de H_3O^+ en solution de toute manière étant tout aussi hypothétique que celle de $H^{+[10]}$) et $H_2PO_4^-$. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les auteurs qui ont étudié ce système ne s'accordent pas quant à l'existence du dimère anionique $H_5P_2O_8^-$. Pour lever cette ambiguïté, nous allons modéliser le système $H_3PO_4-H_2O$ sans et avec le dimère. Une fois les paramètres du modèle déterminés, nous verrons quelle hypothèse permet de représenter au mieux les données d'aires de pics infrarouges acquises dans le chapitre 2. Nous pourrons ainsi conclure quant à la spéciation du milieu phosphorique.

Les équilibres dont il faut tenir compte dans la partie chimique du modèle sont les suivants :

$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+ \quad (1) \quad \text{de constante d'équilibre thermodynamique : } K_1^\circ = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{\gamma_{H_2PO_4^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_3PO_4}}$$

$$H_3PO_4 + H_2PO_4^- = H_5P_2O_8^- \quad (2) \quad \text{de constante d'équilibre thermodynamique : } K_2^\circ = \frac{[H_5P_2O_8^-]}{[H_3PO_4] \cdot [H_2PO_4^-]} \cdot \frac{\gamma_{H_5P_2O_8^-}}{\gamma_{H_3PO_4} \cdot \gamma_{H_2PO_4^-}}$$

Les données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle pour le système sans dimère sont récapitulées dans le tableau 1. Il s'agit des activités d'eau mesurées par Elmore *et al.*^[11] via une méthode isopiétique et des concentrations réelles en H_3PO_4 déterminées par Preston et Adams^[12] par spectroscopie Raman, ces derniers auteurs ne considérant pas de dimères en solution.

L'équilibre dont il faut tenir compte dans la partie chimique du modèle est le suivant :

$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+ \quad (1) \quad \text{de constante d'équilibre thermodynamique : } K_1^\circ = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_3PO_4]} \cdot \frac{\gamma_{H_2PO_4^-} \cdot \gamma_{H^+}}{\gamma_{H_3PO_4}}$$

Tableau 1 : Données d'équilibre utilisées dans le cas du système $H_3PO_4-H_2O$ sans dimère

<u>Système</u>	<u>Type de données</u>	<u>Gamme de molalités apparentes en H_3PO_4 (mol/kg)</u>	<u>Nombre de données</u>	<u>Source</u>
$H_3PO_4-H_2O$ (hypothèse : pas de dimère)	Activités d'eau	0,2 - 6,5	31	Elmore <i>et al.</i> ^[11]
	Concentrations réelles en H_3PO_4	0,005 - 4	20	Preston et Adams ^[12]

Cet ajustement est réalisé par minimisation de la fonction objectif F suivante au moyen de l'algorithme de Levenberg-Marquardt :

$$F = \sum_i \left(\frac{val_i^{cal} - val_i^{exp}}{val_i^{exp}} \right)^2$$

Avec :

val_i^{exp} la valeur expérimentale associée au point i

val_i^{cal} la valeur calculée par le modèle pour le point i

Les activités d'eau calculées a_w^{cal} s'écrivent :

$$a_w^{cal} = \exp \left[\left(\frac{\mu_w - \mu_w^0}{RT} \right) - \left(\frac{\mu_w - \mu_w^0}{RT} \right)^{ref} \right]$$

Avec μ_w le potentiel chimique de l'eau, 0 correspondant aux conditions standards de température et de pression et ref à l'état de référence (eau pure). Dans le formalisme de l'équation d'état utilisée, le potentiel chimique résiduel d'un constituant k d'un mélange s'écrit, d'après l'article original de Furst et Renon^[5] :

$$\left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right) = \left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{RF} + \left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{SR1} + \left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{SR2} + \left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{LR}$$

$$\left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{RF} = 1 + \ln \frac{x_k RT}{P_0(v-b)} + \frac{b_k}{v-b}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{SR1} = & \frac{2 \sum_l x_l a_{kl}^{SR}}{RT(b+c)} \ln \frac{v+c}{v+b+2c} - \frac{a^{SR}(b_k+c_k)}{RT(b+c)^2} \ln \frac{v+c}{v+b+2c} \\ & - b_k \frac{a^{SR}}{RT(v+c)(v+b+2c)} - \frac{b_k+c_k}{b+c} \frac{a^{SR}(v-b)}{RT(v+c)(v+b+2c)} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{SR2} = -2 \sum_l \frac{x_l W_{kl}}{v(1-\xi_3)} - \frac{N\pi}{6} \sigma_k^3 \Sigma_k \Sigma_l \frac{x_k x_l W_{kl}}{v^2(1-\xi_3)^2}$$

$$\left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)_{LR} = \frac{\alpha_{LR}^2}{4\pi D} \left(\frac{\partial D}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_l \neq k} \Sigma_j \frac{n_j Z_j^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_j} - \frac{\alpha^2}{4\pi} \frac{Z_k^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_k}$$

Où toutes les grandeurs ont été explicitées précédemment (chapitre 1, partie III)-4)-b)).

Les concentrations calculées en acide phosphorique moléculaire $[H_3PO_4]^{cal}$ sont tirées du bilan-matière sur l'élément P :

$$[H_3PO_4]^{app} = [H_3PO_4]^{cal} + [H_2PO_4^-]$$

$$\Leftrightarrow [H_3PO_4]^{cal} = \frac{[H_3PO_4]^{app}}{1 + \frac{K_1^\circ \cdot \gamma_{H_3PO_4}^{cal}}{[H^+]^{cal} \cdot \gamma_{H_2PO_4^-}^{cal} \cdot \gamma_{H^+}^{cal}}}$$

Où $[H_3PO_4]^{app}$ est la concentration apparente (totale) en acide, $[H^+]^{cal}$ est la concentration en H^+ (calculée), K_1° est ajustée ainsi que les paramètres de la partie thermodynamique du modèle permettant de déterminer $\gamma_{H_3PO_4}^{cal}$, $\gamma_{H_2PO_4^-}^{cal}$ et $\gamma_{H^+}^{cal}$ (ici dans l'échelle des concentrations molaires). Ceux-ci s'obtiennent (dans l'échelles des fractions molaires) de la même façon que l'activité d'eau :

$$\gamma_k^{cal} = \frac{\exp \left[\left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right) - \left(\frac{\mu_k - \mu_k^0}{RT} \right)^{ref} \right]}{x_k}$$

L'algorithme utilisé pour nos calculs (programmé en Fortran 77) contient également des équations de contraintes (bilans-matière sur O et H et électroneutralité) ainsi que des routines de conversions pour les fractions molaires, molarités et molalités et pour les échelles des grandeurs thermodynamiques (comme les γ_k , voir annexe 1).

Les paramètres thermodynamiques (diamètres solvatés σ_i et paramètres d'interaction binaires W_{ij}) ainsi que les paramètres chimiques du modèle sont les suivants :

Tableau 2 : Paramètres du modèle pour le système H_3PO_4 - H_2O sans dimère (* paramètres associés à la règle de mélange de Wong-Sandler, voir chapitre 1, partie III)-4)-b))

Paramètres	Valeurs
Chimique	
K_1° (échelle des concentrations molaires)	$7,75.10^{-3}$
Thermodynamiques	
$\sigma(H^+)$	1,10 Å
$\sigma(H_2PO_4^-)$	2,03 Å
$W(H^+/H_2PO_4^-)$	$0,166.10^{-3}$ dans le Système International d'unités (SI)
$W(H^+/H_2O)$	$-0,405.10^{-4}$ (SI)
$W(H_2PO_4^-/H_2O)$	$0,229.10^{-3}$ (SI)
$W(H^+/H_3PO_4)$	$-0,126.10^{-4}$ (SI)
$l(H_2O/H_3PO_4)^*$	0,58
$\tau(H_2O/H_3PO_4)^*$	7,97 (SI)
$\tau(H_3PO_4/H_2O)^*$	-5,63 (SI)

Nous pouvons noter que le modèle contient ici 10 paramètres et que nous avons utilisé un total de 51 données pour réaliser l'ajustement. Nous avons donc suffisamment d'informations

pour estimer ces paramètres avec un bon intervalle de confiance. Nous pouvons maintenant tenter de faire représenter par le modèle les aires relatives (aires divisées par les aires du pic de référence) des pics infrarouges à 889 et 990 cm^{-1} obtenues dans le chapitre 2. Elles sont considérées dans le modèle comme des concentrations multipliées par un paramètre : le coefficient de réponse. Dans le cas présent, tous les coefficients de réponse sont connus. On rappelle que nous avons, grâce aux étalonnages décrits dans le paragraphe 2-I)-4)-a) :

$$k_{H_3PO_4}^{889} = 0,044 \text{ L/mol}$$

$$k_{H_2PO_4^-}^{889} = 0,024 \text{ L/mol}$$

$$k_{H_3PO_4}^{990} = 0,411 \text{ L/mol}$$

$$k_{H_2PO_4^-}^{990} = 0,122 \text{ L/mol}$$

Une fois ces coefficients introduits dans le modèle, nous obtenons :

Tableau 3 : Résultats de la représentation des aires IR par le modèle pour le système H_3PO_4 - H_2O sans dimère

<u>Système</u>	<u>Type de données</u>	<u>Espèces associées</u>	<u>Gamme de molalités apparentes en H_3PO_4 (mol/kg)</u>	<u>Nombre de données</u>	<u>ARD (%)</u>
H_3PO_4 - H_2O (hypothèse : pas de dimère)	Activités d'eau ^[11]	H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ et H^+	0,2 - 6,5	31	0,65
	Concentrations réelles en H_3PO_4 ^[12]	H_3PO_4	0,005 - 4	20	8,93
	Aires du pic à 889 cm^{-1}	H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$	1 - 13,5	15	4,12
	Aires du pic à 990 cm^{-1}	H_3PO_4 et $H_2PO_4^-$	0,1 - 13,5	19	21,43

Dans tout ce chapitre, l'ARD (pour Average Relative Deviation, écart relatif moyen) sera défini de la manière suivante :

$$ARD = \frac{100}{N_p} \sum \frac{|val_i^{exp} - val_i^{cal}|}{val_i^{exp}}$$

Avec N_p le nombre total de points

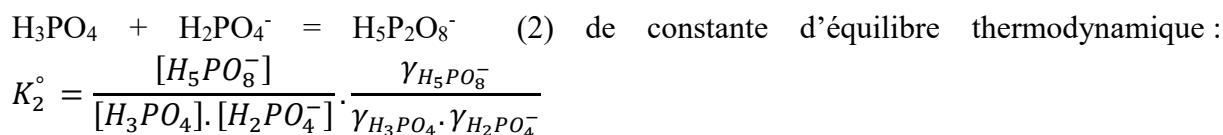
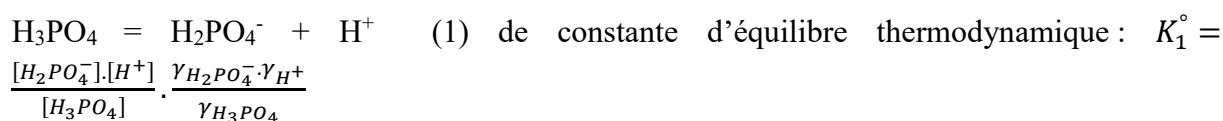
Il nous servira à apprécier la qualité avec laquelle le modèle représente diverses données expérimentales.

Nous pouvons ici constater que les écarts sont importants pour l'ensemble des données et plus particulièrement dans le cas du pic à 990 cm^{-1} propre à H_3PO_4 . Seule l'activité d'eau est bien

représentée mais il s'agit, dans ce cas, d'une mesure assez peu sensible aux coefficients d'activité.

Nous allons maintenant donner les résultats obtenus par le modèle lorsque l'on tient compte du dimère anionique $H_5P_2O_8^-$. Ses paramètres ont été ajustés sur sept jeux de données : les activités d'eau d'Elmore *et al.*^[11], les activités de H^+ (tirées du pH) d'Elmore *et al.*^[13] ainsi que la composition du milieu (concentrations en H_3PO_4 , H^+ , $H_2PO_4^-$ et $H_5P_2O_8^-$) donnée par cette dernière étude^[13]. Cette composition a été déduite de mesures électrochimiques (potentiométrie et conductimétrie).

Les équilibres à prendre en compte dans la partie chimique du modèle sont donc :



Au final, nous avons 4 paramètres de plus à déterminer que dans le cas du système sans dimère mais le nombre de données a lui-même été augmenté de 105, ce qui nous permet, là encore, d'estimer ces paramètres avec un bon intervalle de confiance. Le tableau 4 donne des informations supplémentaires sur ces données.

Tableau 4 : Données utilisées pour paramétrer le modèle pour le système H_3PO_4 - H_2O avec dimère

<u>Système</u>	<u>Type de données</u>	<u>Gamme de molalités apparentes en H_3PO_4 (mol/kg)</u>	<u>Nombre de données</u>	<u>Source</u>
H_3PO_4 - H_2O (hypothèse : avec dimère)	Activités d'eau	0,2 – 6,5	31	Elmore <i>et al.</i> ^[11]
	Activités de H^+	0,1 - 9	25	Elmore <i>et al.</i> ^[13]
	Concentrations réelles en H_3PO_4 , H^+ , $H_2PO_4^-$ et $H_5P_2O_8^-$	0,1 – 9	4 x 25	Elmore <i>et al.</i> ^[13]

On obtient ainsi les paramètres suivants :

Tableau 5 : Paramètres du modèle pour le système H_3PO_4 - H_2O avec dimère

<u>Paramètres</u>	<u>Valeurs</u>
Chimiques	
K_1° (échelle des concentrations molaires)	$8,66.10^{-3}$
K_2° (échelle des concentrations molaires)	1,28
Thermodynamiques	
$\sigma(H^+)$	4,26 Å
$\sigma(H_2PO_4^-)$	1,09 Å
$\sigma(H_5P_2O_8^-)$	4,29 Å
$W(H^+/H_2PO_4^-)$	$-0,711.10^{-3}$ (SI)
$W(H^+/H_2O)$	$0,129.10^{-3}$ (SI)
$W(H_2PO_4^-/H_2O)$	$-0,400.10^{-3}$ (SI)
$W(H^+/H_5P_2O_8^-)$	$-0,601.10^{-3}$ (SI)
$W(H_5P_2O_8^-/H_2O)$	$-0,551.10^{-4}$ (SI)
$W(H^+/H_3PO_4)$	$0,118.10^{-3}$ (SI)
$l(H_2O/H_3PO_4)$	0,54
$\tau(H_2O/H_3PO_4)$	8,14 (SI)
$\tau(H_3PO_4/H_2O)$	-5,97(SI)

Nous disposons donc des paramètres du modèle dans le cas du système avec dimère. Il nous reste maintenant à l'utiliser pour chercher à représenter les aires des pics infrarouges à 889 et 990 cm^{-1} . Contrairement au cas précédent où tous les coefficients de réponse étaient connus, il nous manque cette fois deux d'entre eux : ceux associés à l'espèce $H_5P_2O_8^-$. Nous devons donc les ajuster sur les données d'aires. Les coefficients de réponse des autres composés phosphoriques seront quant à eux fixés aux valeurs rappelées précédemment (juste avant le tableau 3). La représentation des aires par le modèle avec dimère est présentée dans le tableau qui suit.

Tableau 6 : Résultats de la représentation des aires IR par le modèle pour le système H_3PO_4 - H_2O avec dimère

<u>Système</u>	<u>Type de données</u>	<u>Espèces associées</u>	<u>Gamme de molalités apparentes en H_3PO_4 (mol/kg)</u>	<u>Nombre de données</u>	<u>ARD (%)</u>
H ₃ PO ₄ -H ₂ O	Activités d'eau ^[11]	H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₅ P ₂ O ₈ ⁻ et H ⁺	0,2 – 6,5	31	0,42
	Activités de H ⁺ ^[13]	H ⁺	0,1- 9	25	3,72
	Concentrations réelles en H ₃ PO ₄ ^[13]	H ₃ PO ₄	0,1 – 9	25	1,02
	Concentrations	H ₂ PO ₄ ⁻	0,1 – 9	25	7,52

(hypothèse : avec dimère)	réelles en $\text{H}_2\text{PO}_4^{-[13]}$				
	Concentrations réelles en $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^{-[13]}$	$\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	0,1 – 9	25	1,15
	Concentrations réelles en $\text{H}^{+[13]}$	H^+	0,1- 9	25	1,34
	Aires du pic à 889 cm^{-1}	H_3PO_4 , H_2PO_4^- et $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	1 – 13,5	15	1,89
	Aires du pic à 990 cm^{-1}	H_3PO_4 , H_2PO_4^- et $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$	0,1 – 13,5	19	2,84

Nous pouvons constater que notre modèle parvient à représenter avec une bonne précision l'ensemble des données considérées (l'utilisation d'erreurs relatives pénalise les faibles valeurs, ce qui peut expliquer que, dans le cas des concentrations en H_2PO_4^- , nous obtenons un *ARD* plus élevé que pour les autres espèces). Il faut souligner que, dans ce cas, il décrit convenablement les données d'aires des pics infrarouges à 889 et 990 cm^{-1} , ce qui n'était pas le cas avec l'hypothèse précédente. Nous allons donc utiliser l'hypothèse de la présence du dimère dans l'étude du système avec uranium. Nous obtenons également, à l'issue de cette étude du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$:

$$k_{\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-}^{889} = 0,077 \text{ L/mol}$$

$$k_{\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-}^{990} = 0,479 \text{ L/mol}$$

Le modèle peut ainsi nous fournir le diagramme de spéciation de l'acide phosphorique aqueux :

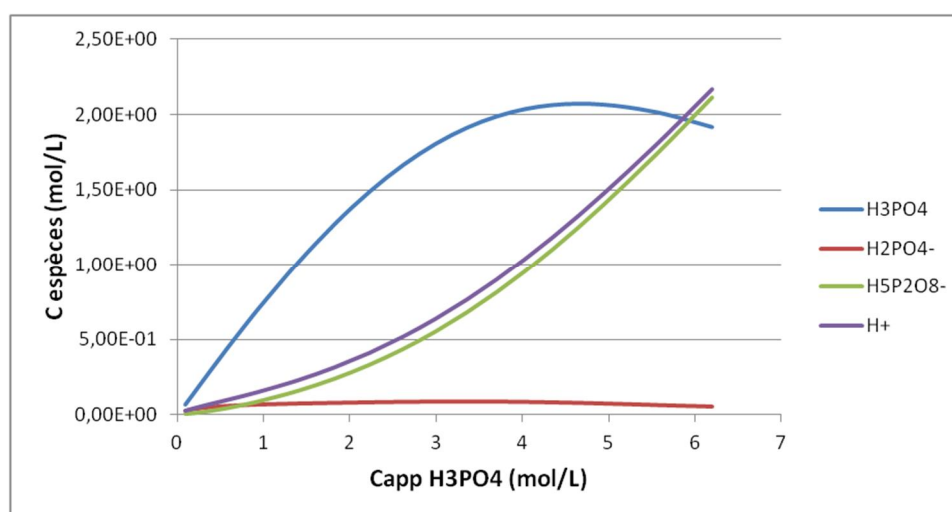


Figure 2 : Diagramme de spéciation du système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Sur ce diagramme, nous pouvons noter que les concentrations en H^+ et en $H_5P_2O_8^-$ augmentent avec la concentration apparente en acide. La concentration en H_3PO_4 augmente elle aussi avant d'atteindre un maximum vers une concentration apparente de 4,5 mol/L. Cette tendance est également observable pour $H_2PO_4^-$ (maximum vers 3 mol/L) dont la concentration reste très faible par rapport aux autres espèces.

Nous pouvons aussi comparer les constantes thermodynamiques des deux équilibres pris en compte dans la modélisation avec les valeurs dans la base de données du chapitre 1-IV)-1) :

Tableau 7 : Comparaison des constantes thermodynamiques issues de notre modélisation avec celles trouvées dans la littérature

Constante	Valeur (modélisation)	Valeur (littérature)
K_1°	$8,66.10^{-3}$	$7,24.10^{-3}$ ^[14]
K_2°	1,28	0,26 ^[15]

On peut remarquer que la valeur de la constante de dissociation K_1° de l'acide phosphorique déterminée dans notre étude est très proche de celle provenant de la littérature. En revanche, un écart plus important est observé en ce qui concerne la constante de dimérisation K_2° de l'acide. Cet écart est probablement dû au fait que la valeur que nous avons sélectionnée dans la littérature résulte elle aussi d'un ajustement au moyen d'un modèle thermodynamique différent du nôtre (en l'occurrence celui de Pitzer) sur des données également différentes.

Notre modèle nous donne aussi l'évolution des coefficients d'activité des quatre espèces en présence (dans l'échelle des concentrations molaires et en convention asymétrique) et de l'activité d'eau avec la concentration apparente en acide :

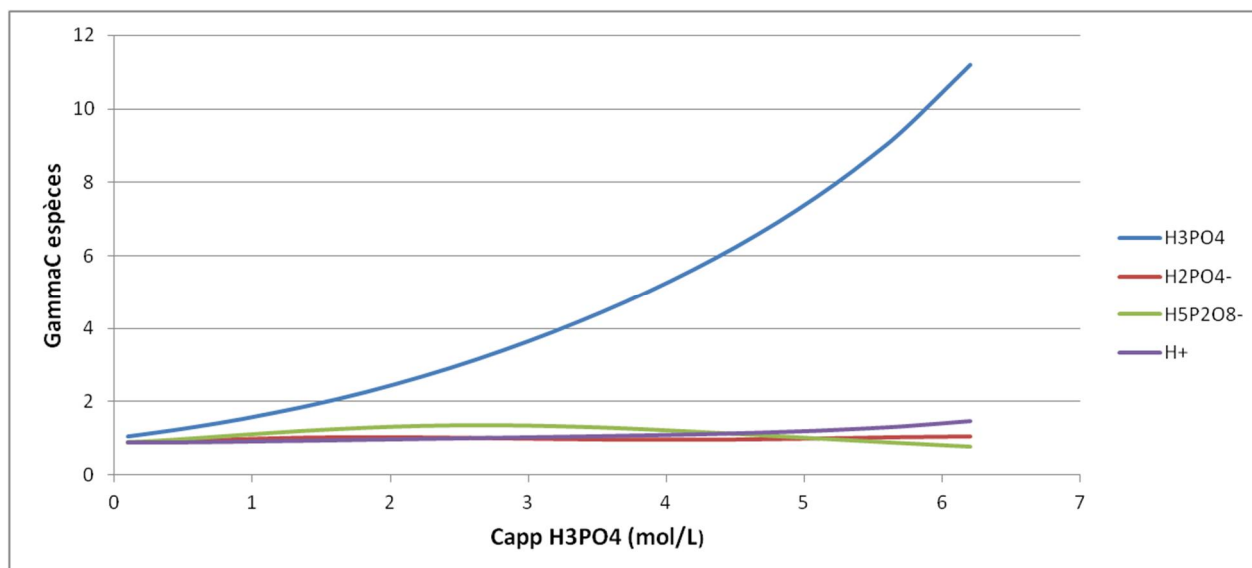


Figure 3 : Evolution des coefficients d'activité dans le système $H_3PO_4-H_2O$

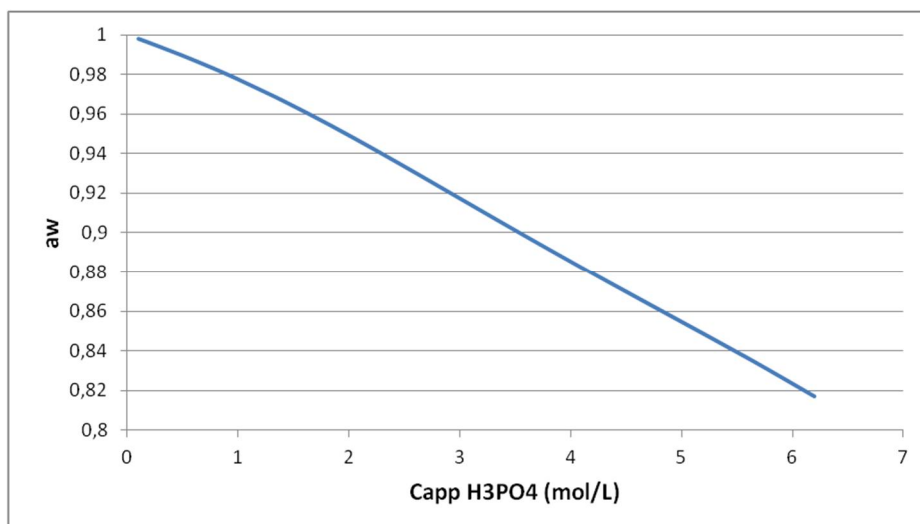


Figure 4 : Evolution de l'activité d'eau dans le système $H_3PO_4-H_2O$

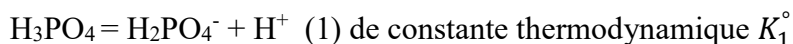
Sur la figure 3, nous pouvons observer que les coefficients d'activité de $H_2PO_4^-$, de H^+ et surtout de H_3PO_4 augmentent avec la concentration apparente en acide phosphorique. Ceci est dû à la solvation de ces espèces par l'eau, solvation qui est partiellement compensée dans le cas des ions par les interactions électrostatiques, ce qui explique que leurs coefficients d'activité n'augmentent pas autant que celui de H_3PO_4 . Dans le cas de $H_5P_2O_8^-$, on constate que les interactions électrostatiques prennent le pas sur la solvation à partir d'une concentration apparente en acide de 4 mol/L environ. Cela vient probablement du fait que le dimère est plus gros que les autres ions en présence et qu'il demeure par conséquent moins solvaté.

L'activité d'eau dans le système, présentée sur la figure 4, diminue quant à elle avec la concentration apparente en acide, ce qui est normal puisque la concentration en eau diminue et que son coefficient d'activité diminue aussi du fait de la solvation des différentes espèces.

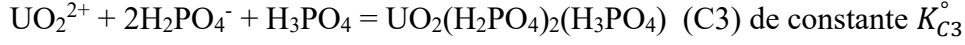
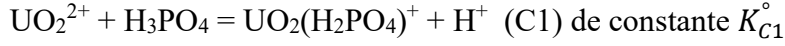
Maintenant que nous avons une représentation thermodynamique complète de l'acide phosphorique aqueux, nous allons tenter de construire un modèle cohérent pour le système U(VI)- $H_3PO_4-H_2O$. Il s'agit là d'un des objectifs majeurs de ce travail.

2) Etude du système U(VI)- $H_3PO_4-H_2O$

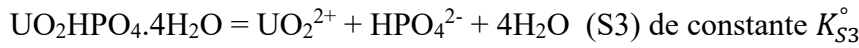
La complexité par rapport au système précédent tient à la présence de complexes de l'uranium(VI), dont le nombre potentiel est important. Suite à l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, nous allons uniquement considérer les complexes $UO_2(H_2PO_4)^+$, $UO_2(H_2PO_4)_2$ et $UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)$. Pour ce faire, nous allons appliquer le modèle précédemment défini pour la représentation du système $H_3PO_4-H_2O$ à la représentation des données de la littérature et des données d'aires de pics infrarouges acquises dans le chapitre 2. La partie chimique du modèle contiendra donc les équilibres suivants :



$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ (2) de constante K_2° (nous avons vu dans la partie précédente qu'il est nécessaire de prendre en compte cet équilibre)



Lors de l'étape d'ajustement des paramètres du modèle, nous utiliserons des données de solubilité de phosphates d'uranyle dans l'acide phosphorique. Il faudra donc également tenir compte de ces équilibres :



Comme nous pouvons le constater, la dissolution de ces trois phosphates d'uranyle implique l'apparition des espèces HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} dans le milieu. Cependant, comme les pH finaux des solutions étudiées seront toujours inférieurs à 3, on considérera que ces deux espèces seront totalement converties en H_2PO_4^- et en H_3PO_4 .

Les données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle sont récapitulées dans le tableau 8. Il s'agit de coefficients d'activité moyens de $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ dans l'eau, d'absorbances UV à 393 nm de solutions d' $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ dans H_3PO_4 (considérées comme des concentrations au coefficients de réponse près), de solubilités de $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{UO}_2(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'acide phosphorique aqueux (traitées par le modèle en activités) et des données d'extraction de l'uranium présentées au début de ce chapitre (figure 1). Concernant ces dernières, nous avons en fait, dans notre modèle, défini la contrainte suivante sur les activités :

$$[U_{org}] = K \cdot \frac{a\text{UO}_2^{2+}}{(a\text{H}^+)^2}$$

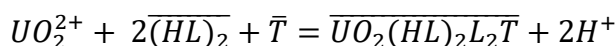
Avec :

$[U_{org}]$ la concentration en uranium dans la phase organique (mélange D2EHPA/TOPO dans l'Isane IP 185) à l'équilibre

K une constante

$a\text{UO}_2^{2+}$ et $a\text{H}^+$ les activités de l'ion uranyle et de l'ion H^+ dans la phase aqueuse (acide phosphorique) à l'équilibre

En effet, d'après Beltrami *et al.*^[1], la principale réaction d'extraction de l'uranium en milieu phosphorique par un mélange de D2EHPA (noté HL) et de TOPO (noté T) est :



On ne considère pas ici les autres réactions d'extraction. La constante thermodynamique d'extraction de l'uranium s'écrit alors, si l'on fait l'approximation qu'en phase organique les activités sont assimilables aux concentrations :

$$k_{ex}^{\circ} = \frac{[\overline{UO_2(HL)_2L_2\bar{T}}] \cdot (aH^+)^2}{aUO_2^{2+} \cdot [\overline{(HL)}_2]^2 \cdot [\bar{T}]}$$

Soit, avec $[\overline{UO_2(HL)_2L_2\bar{T}}] = [U_{org}]$:

$$[U_{org}] = k_{ex}^{\circ} \cdot \frac{aUO_2^{2+} \cdot [\overline{(HL)}_2]^2 \cdot [\bar{T}]}{(aH^+)^2}$$

Le D2EHPA et le TOPO étant en large excès par rapport aux quantités d'uranium, d'eau et d'acide phosphorique échangées, on peut considérer que leurs concentrations ne varient pas avec la concentration en acide dans la phase aqueuse. Nous pouvons ainsi écrire, avec $K = k_{ex}^{\circ} \cdot [\overline{(HL)}_2]^2 \cdot [\bar{T}]$:

$$[U_{org}] = K \cdot \frac{aUO_2^{2+}}{(aH^+)^2}$$

Tableau 8 : Données utilisées pour paramétrer le modèle pour le système U(VI)-H₃PO₄-H₂O (ND : Non Disponible)

<u>Système</u>	<u>Type de données</u>	<u>Gamme de concentrations apparentes en H₃PO₄ (mol/L)</u>	<u>Gamme de concentrations apparentes en U(VI) (mol/L)</u>	<u>Nombre de données</u>	<u>Source</u>
UO ₂ (ClO ₄) ₂ -H ₃ PO ₄ -H ₂ O	Coefficients d'activité moyens de UO ₂ (ClO ₄) ₂ dans l'eau	ND	0,1 – 5,5 (en molalités)	22	Goldberg <i>et al.</i> ^[16]
	Absorbances UV à 393 nm	0,02 – 3,7	0,02	40	Thamer ^[17]
	Solubilités de (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	7,1.10 ⁻³ – 0,20	6,2.10 ⁻⁴ – 5,2.10 ⁻³	7	Markovic et Pavkovic ^[18]
	Solubilités de (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1,0.10 ⁻³ – 1,3.10 ⁻²	1,1.10 ⁻⁵ – 2,8.10 ⁻⁴	8	Schreyer et Baes ^[19]
	Solubilités de UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O	7,3.10 ⁻³ – 0,11	3,2.10 ⁻⁴ – 4,0.10 ⁻³	24	Markovic et Pavkovic ^[18]
	Solubilités de UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O	1,4.10 ⁻² - 2,9	3,4.10 ⁻⁴ – 0,63	15	Schreyer et Baes ^[19]
	Concentrations en uranium dans la phase organique	ND	6,85.10 ⁻⁴ – 1,24.10 ⁻³	15	Beltrami ^[2]

Les paramètres obtenus sont les suivants :

Tableau 9 : Paramètres du modèle pour $U(VI)$ - H_3PO_4 - H_2O ajustés sur les données de la littérature

Paramètres	Valeurs	Commentaires
Chimiques		
K_1° (échelle des concentrations molaires)	$8,66 \cdot 10^{-3}$	Fixé (voir 1))
K_2°	1,28	Fixé (voir 1))
K_{C1}°	$1,68 \cdot 10^7$	Ajustée
K_{C2}°	$5,75 \cdot 10^{10}$	Ajustée
K_{C3}°	$9,71 \cdot 10^9$	Ajustée
K_{S1}°	$4,21 \cdot 10^{-72}$	Ajustée
K_{S2}°	$1,24 \cdot 10^{-56}$	Ajustée
K_{S3}°	$1,94 \cdot 10^{-10}$	Ajustée
K	$2,47 \cdot 10^9$	Ajustée
Thermodynamiques		
$\sigma(H^+)$	$4,26 \text{ \AA}$	Fixé (voir 1))
$\sigma(H_2PO_4^-)$	$1,09 \text{ \AA}$	Fixé (voir 1))
$\sigma(H_5P_2O_8^-)$	$4,29 \text{ \AA}$	Fixé (voir 1))
$\sigma(UO_2^{2+})$	$4,44 \text{ \AA}$	Ajusté
$\sigma(UO_2H_2PO_4^+)$	$4,21 \text{ \AA}$	Ajusté
$\sigma(UO_2(H_2PO_4)_2)$	$5,40 \text{ \AA}$	Ajusté
$\sigma(UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4))$	$5,20 \text{ \AA}$	Ajusté
$\sigma(ClO_4^-)$	$4,18 \text{ \AA}$	Ajusté
$W(H^+/H_2PO_4^-)$	$-0,711 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Fixé (voir 1))
$W(H^+/H_2O)$	$0,129 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Fixé (voir 1))
$W(H_2PO_4^-/H_2O)$	$-0,400 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Fixé (voir 1))
$W(H^+/H_5P_2O_8^-)$	$-0,601 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Fixé (voir 1))
$W(H_5P_2O_8^-/H_2O)$	$-0,551 \cdot 10^{-4}$ (SI)	Fixé (voir 1))
$W(H^+/H_3PO_4)$	$0,118 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Fixé (voir 1))
$W(UO_2^{2+}/H_2PO_4^-)$	$0,467 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Ajusté
$W(UO_2^{2+}/H_5P_2O_8^-)$	$-0,334 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Ajusté
$W(UO_2^{2+}/ClO_4^-)$	$-0,126 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Corrélé aux diamètres*
$W(UO_2^{2+}/H_2O)$	$0,738 \cdot 10^{-4}$ (SI)	Ajusté
$W(UO_2H_2PO_4^+/H_2PO_4^-)$	$-0,781 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Ajusté
$W(UO_2H_2PO_4^+/H_5P_2O_8^-)$	$0,323 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Ajusté
$W(UO_2H_2PO_4^+/ClO_4^-)$	$-0,156 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Ajusté
$W(UO_2H_2PO_4^+/H_2O)$	$0,764 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Ajusté
$W(H^+/ClO_4^-)$	$-0,112 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Corrélé aux diamètres*
$W(ClO_4^-/H_2O)$	$0,148 \cdot 10^{-3}$ (SI)	Ajusté
$l(H_2O/H_3PO_4)$	0,54	Fixé (voir 1))
$\tau(H_2O/H_3PO_4)$	8,14 (SI)	Fixé (voir 1))
$\tau(H_3PO_4/H_2O)$	-5,97 (SI)	Fixé (voir 1))
Coefficients de réponse à 393 nm		
UO_2^{2+}	$7,40 \cdot 10^{-2}$	Ajusté
$UO_2(H_2PO_4)^+$	4,14	Ajusté
$UO_2(H_2PO_4)_2$	19,41	Ajusté

$UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)$	1,58	Ajusté
----------------------------	------	--------

* : la corrélation utilisée ici est :

$$W_{ca} = \lambda_5 (\sigma_c + \sigma_a)^4 + \lambda_6 \text{ (c pour cation et a pour anion)}$$

Avec :

$$\lambda_5 = -3,19.10^{-7}$$

$$\lambda_6 = 504,70.10^{-6}$$

λ_5 et λ_6 ont été ajustés sur des données relatives à un grand nombre d'électrolytes forts^[6]

Nous avons donc au final 24 paramètres à ajuster pour 131 données, ce qui nous garantit ici encore un intervalle de confiance satisfaisant sur les paramètres obtenus.

Nous pouvons maintenant essayer de représenter les aires des pics à 889, 928 et 990 cm^{-1} avec ce modèle. Il convient de rappeler que, dans le cadre de cette étude, l'uranium(VI) a été introduit dans l'acide phosphorique sous forme de diuranate de sodium $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Sa réaction de dissolution s'écrit : $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Na}^+ + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$. Cette réaction étant supposée totale, nous n'aurons pas besoin d'ajuster une nouvelle constante d'équilibre. En revanche, si l'on peut négliger l'impact de l'eau produite par la dissolution sur le milieu, nous devons tenir compte du sodium ainsi introduit. Il faudra donc ajouter une espèce (l'ion Na^+) à notre modèle et ajuster les paramètres physiques liés à cette espèce sur les données d'aires. Les coefficients de réponse à 928 cm^{-1} de toutes les espèces contenant l'élément uranium devront également être ajustés sur ces données. Les autres coefficients seront pris égaux aux valeurs présentées dans le chapitre 2.

Nous obtenons donc, pour la représentation des aires par le modèle :

Tableau 10 : Résultats de la représentation des aires IR par le modèle pour U(VI)-H₃PO₄-H₂O (ND : Non Disponible)

<u>Type de données</u>	<u>Espèces associées</u>	<u>Gamme de concentrations apparentes en H₃PO₄ (mol/L)</u>	<u>Gamme de concentrations apparentes en U(VI) (mol/L)</u>	<u>Nombre de données</u>	<u>ARD (%)</u>
Coefficients d'activité moyens de UO ₂ (ClO ₄) ₂ dans l'eau	UO ₂ ²⁺ et ClO ₄ ⁻	ND	0,1 – 5,5 (en molalités)	22	3,48
Absorbances UV à 393 nm ^[13]	UO ₂ ²⁺ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ⁺ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ et UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ (H ₃ PO ₄)	0,02 – 3,7	0,02	40	3,07
Solubilités de (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O ^[14]	UO ₂ ²⁺ , tous les complexes et toutes les espèces phosphoriques	7,1.10 ⁻³ – 0,2	6,2.10 ⁻⁴ – 5,2.10 ⁻³	7	2,15
Solubilités de (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O ^[15]	UO ₂ ²⁺ , tous les complexes et toutes les espèces phosphoriques	1,0.10 ⁻³ – 1,3.10 ⁻²	1,1.10 ⁻⁵ – 2,8.10 ⁻⁴	8	0,70
Solubilités de UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O ^[14]	UO ₂ ²⁺ , tous les complexes et toutes les espèces phosphoriques	7,3.10 ⁻³ – 0,11	3,2.10 ⁻⁴ – 4,0.10 ⁻³	24	0,64
Solubilités de UO ₂ HPO ₄ ·4H ₂ O ^[15]	UO ₂ ²⁺ , tous les complexes et toutes les espèces phosphoriques	1,4.10 ⁻² - 2,9	3,4.10 ⁻⁴ – 0,63	15	1,25
Concentrations en uranium dans la phase organique	UO ₂ ²⁺ , tous les complexes et toutes les espèces phosphoriques	ND	6,85.10 ⁻⁴ – 1,24.10 ⁻³	15	18,69
Aires du pic à 889 cm ⁻¹	H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ et H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	4,0 – 6,0	0,41 – 1,21	14	>100
Aires du pic à 928 cm ⁻¹	UO ₂ ²⁺ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ⁺ , UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ et UO ₂ (H ₂ PO ₄) ₂ (H ₃ PO ₄)	4,0 – 6,0	0,41 – 1,21	14	0,42
Aires du pic à 990 cm ⁻¹	H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ et H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	4,0 – 6,0	0,41 – 1,21	14	17,65

Nous pouvons noter que le modèle utilisé ici ne représente pas avec une bonne précision les concentrations de l'uranium en phase organique fournies par Beltrami^[2]. Ceci est très certainement dû aux deux hypothèses que nous avons formulées afin d'obtenir l'égalité

$[U_{org}] = K \cdot \frac{a_{UO_2^{2+}}}{(a_{H^+})^2}$, à savoir qu'il n'y a qu'une seule réaction d'extraction de l'uranium et que les activités en phase organique peuvent être assimilées aux concentrations.

Nous pouvons également constater que notre modèle ne parvient pas à décrire convenablement les aires des pics à 889 et 990 cm^{-1} . Ceci a fait l'objet d'une analyse afin de comprendre l'origine de ce problème : mauvaise représentation due au modèle, erreurs dans les mesures ou imprécisions lors du processus de déconvolution. C'est cette dernière explication qui semble être en cause. En effet, étant donné que le pic situé à 889 cm^{-1} possède une intensité très faible, on peut supposer que l'incertitude sur son aire est très élevée. En revanche, le pic à 990 cm^{-1} est le plus intense du spectre, son aire doit donc être plus précise mais elle ne l'est sans doute pas encore assez pour être bien décrite.

Pour contourner ce problème, nous avons décidé d'essayer de faire représenter par le modèle les intensités du pic à 990 cm^{-1} et non plus ses aires. Nous avons ainsi déterminé, de façon analogue au travail effectué sur les aires dans le chapitre 2 (les intensités obéissant également à la loi de Beer-Lambert), les coefficients de réponse de chaque espèce répondant à 990 cm^{-1} . Nous avons ainsi trouvé :

$$kI_{H_3PO_4}^{990} = 0,136 \text{ L/mol}$$

$$kI_{H_2PO_4^-}^{990} = 0,088 \text{ L/mol}$$

Le coefficient de réponse $kI_{H_5P_2O_8^-}^{990}$ est ici inconnu : il sera donc ajusté sur les données d'intensités. L'ARD obtenu sur cette nouvelle série de données est de 1,12%, ce qui tend à prouver que l'intensité d'un pic est parfois plus fiable que son aire (dans les cas où le pic en question est large, comme c'est le cas ici, son intensité sera moins « polluée » que son aire par d'éventuelles contributions parasites).

Au final, les nouveaux paramètres ajustés sur les données d'aires à 920 cm^{-1} (on garde ici l'aire car le pic est très fin) et d'intensités à 990 cm^{-1} sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Paramètres du modèle pour U(VI)-H₃PO₄-H₂O ajustés sur nos données expérimentales

Paramètres	Valeurs	Commentaires
$\sigma(Na^+)$	2,35 Å	Ajusté
$W(Na^+/H_2PO_4^-)$	$0,173 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Ajusté
$W(Na^+/H_5P_2O_8^-)$	$0,418 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Ajusté
$W(Na^+/ClO_4^-)$	$-0,757 \cdot 10^{-4}$ (SI)	Corrélation aux diamètres*
$W(Na^+/H_2O)$	$0,147 \cdot 10^{-2}$ (SI)	Corrélation au diamètre**
$kI_{H_5P_2O_8^-}^{990}$	0,250	Ajusté
$k_{UO_2^{2+}}^{928}$	$0,424 \cdot 10^4$	Ajusté
$k_{UO_2H_2PO_4^+}^{928}$	$0,450 \cdot 10^{-1}$	Ajusté
$k_{UO_2(H_2PO_4)_2}^{928}$	$0,438 \cdot 10^{-1}$	Ajusté
$k_{UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)}^{928}$	0,109	Ajusté

* : la corrélation utilisée est la même que celle présentée après le tableau 11

** : la corrélation est :

$$W_{cw} = \lambda_3 \sigma_c + \lambda_4 \quad (c \text{ pour cation et } w \text{ pour eau})$$

Avec :

$$\lambda_3 = 590,52.10^{-6}$$

$$\lambda_4 = 82,93.10^{-6}$$

λ_3 et λ_4 ont été ajustés sur des données relatives à un grand nombre d'électrolytes forts^[6]

Notre modèle a donc été validé par l'expérience, ce qui veut dire que les hypothèses faites dans le chapitre 1 sur les espèces en présence sont réalistes. Nous pouvons maintenant comparer les constantes de complexation de l'uranium(VI) obtenues ici avec celles précédemment sélectionnées dans la littérature.

Tableau 12 : Comparaison des constantes thermodynamiques issues de notre modélisation avec celles sélectionnées dans la littérature

<u>Constante</u>	<u>Valeur (modélisation)</u>	<u>Valeur (littérature)</u>
K_{C1}°	$1,68.10^7$	$1,32.10^{1[20]}$
K_{C2}°	$5,75.10^{10}$	$8,32.10^{4[20]}$
K_{C3}°	$9,71.10^9$	$2,09.10^{6[21]}$

Nous pouvons noter que les valeurs des constantes obtenues au moyen de notre modèle demeurent bien plus élevées que celles tirées de la littérature, ce qui est probablement dû au fait que les équilibres chimiques considérés dans ce travail sont différents de ceux pris en compte par les auteurs en question (par exemple, Baes Jr^[20] admet la formation de $UO_2H_3PO_4^{2+}$ et de $UO_2(H_2PO_4)(H_3PO_4)^+$ mais pas celle de $UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)$ ni celle du dimère anionique $H_5P_2O_8^-$). Il est maintenant possible de générer le diagramme de spéciation de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique (pour une concentration totale en uranium fixée à 1.10^{-3} mol/L) :

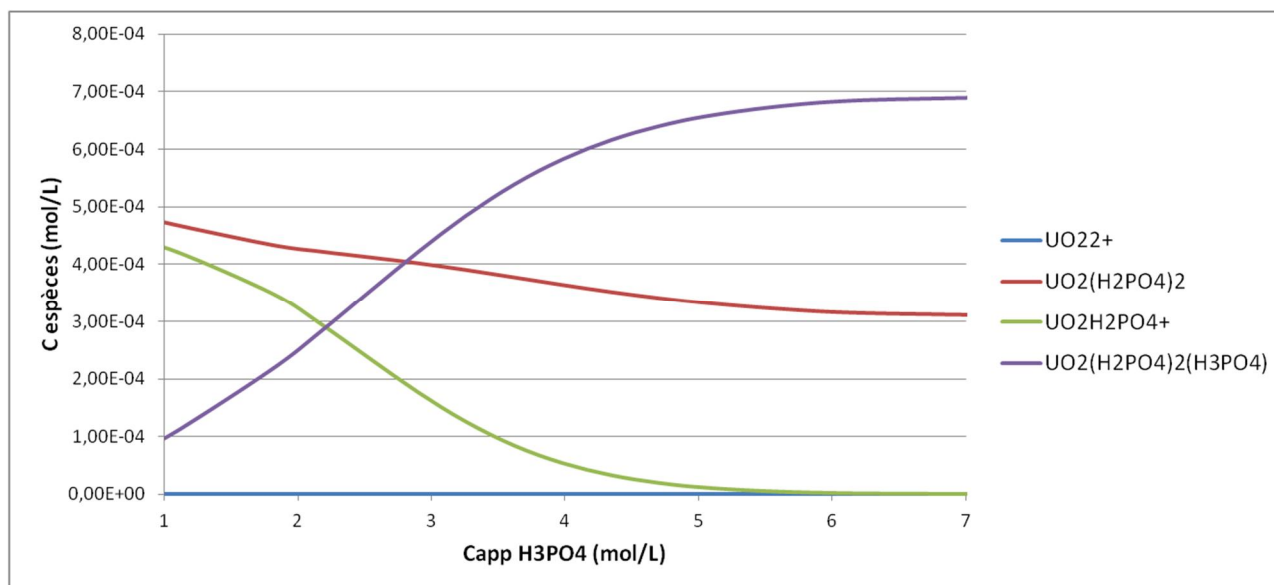


Figure 5 : Diagramme de spéciation de l'uranium(VI) dans l'acide phosphorique aqueux

Sur cette figure, nous pouvons voir que deux complexes de l'uranium(VI) sont majoritaires dans l'acide phosphorique : $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ jusqu'à une concentration apparente en acide d'environ 3 mol/L et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$ au-delà. Cette observation est partiellement en accord avec les résultats de Beltrami *et al.*^[22] qui ont montré, par Spectrofluorométrie Laser Résolue en Temps (SLRT), qu'une unique espèce du type $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_{m^{2-m}}$ (avec $n + m = 3$) prédomine dans une gamme de concentrations apparentes allant de 0,73 à 7,08 mol/L. Il convient cependant de souligner que les complexes $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$, structurellement proches, ne sont peut-être pas aisément différenciables en SLRT. Cette figure est en revanche en très bon accord avec la spéciation de l'uranium(VI) en milieu phosphorique donnée par Thamer^[17].

Les coefficients d'activité des différentes espèces en présence peuvent être également être estimés à l'aide du modèle. Pour plus de clarté, seuls les coefficients d'activité (dans l'échelle des concentrations molaires et en convention asymétrique) des espèces contenant l'élément uranium sont présentés sur la figure ci-dessous :

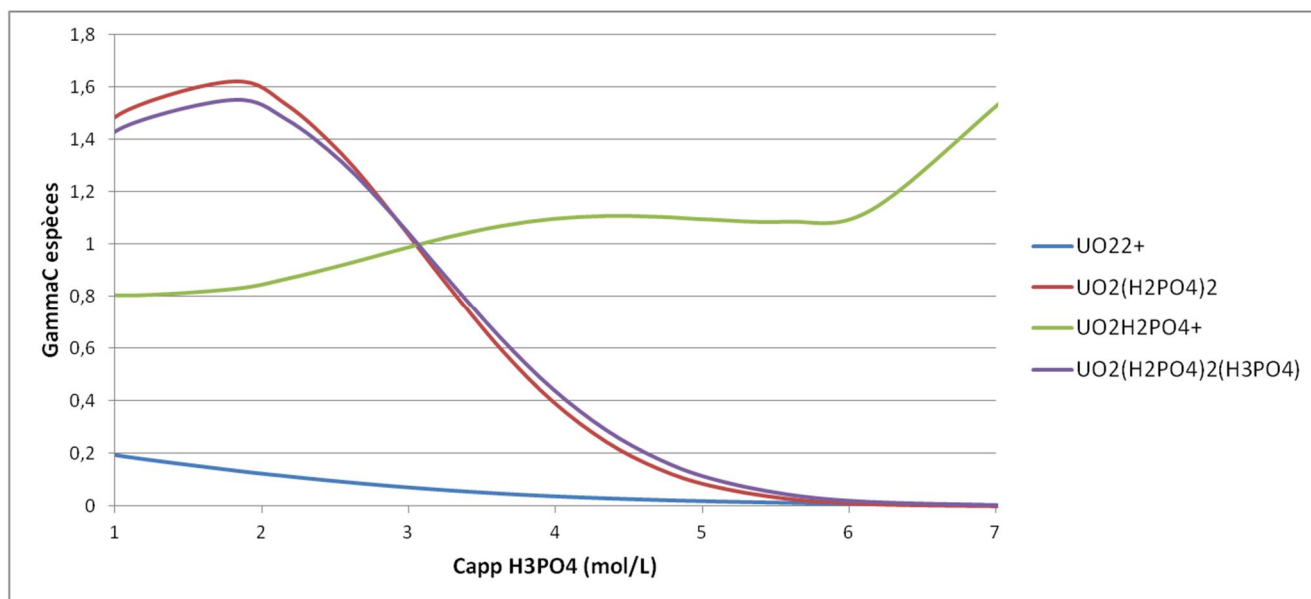


Figure 6 : Evolution des coefficients d'activité avec la concentration apparente en acide phosphorique dans le système U(VI)-H₃PO₄-H₂O

Nous pouvons constater, sur la figure 6, que le coefficient d'activité UO_2^{2+} diminue lorsque la concentration apparente en acide augmente. Ce comportement traduit la domination des interactions électrostatiques par rapport aux phénomènes de solvation, ce qui semble normal puisque UO_2^{2+} est un ion de diamètre important (donc peu solvaté) et doublement chargé. Un tel comportement ne se retrouve pas chez d'autres métaux introduits dans le système $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (comme le fer(III)^[24], le cuivre(II)^[25] ou encore le cadmium(II)^[26]), ce qui est probablement dû à la plus petite taille (c'est-à-dire à la plus forte solvation) de leurs cations respectifs. On remarque également que le coefficient d'activité de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ augmente avec la concentration apparente (prédominance cette fois de la solvation face aux interactions coulombiennes, moindre ici du fait de la moindre charge) et que ceux de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et de $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$ sont très proches et présentent un maximum. Un tel comportement est caractéristique des systèmes associatifs dans lesquels on ne tient pas compte des équilibres chimiques. Il doit donc exister ici une corrélation résiduelle entre les constantes ajustées et les paramètres du modèle. Des données supplémentaires ou l'utilisation de contraintes entre les paramètres permettrait de remédier à ce problème.

Pour finir, nous pouvons appliquer notre modèle aux solutions d'acide phosphorique chargées en uranium(VI) en équilibre avec les phases organiques contenant 0,5 mol/L de D2EHPA et 0,125 mol/L de TOPO dans l'Isane IP 185. La concentration en uranium dans chacune des deux phases a été déterminée et l'évolution du coefficient de distribution du métal avec la concentration en acide a été tracée (voir figure 1). Nous avons récapitulé dans le tableau 13 un certain nombre de données utiles au couplage du modèle U(VI)-H₃PO₄-H₂O avec le modèle chimique en phase organique de Beltrami *et al.*^[1], couplage qui devrait nous permettre à terme d'expliquer quantitativement la diminution du coefficient de distribution expérimental $\text{D}_{\text{exp}}(\text{U(VI)})$ observée sur la figure 1. On note $\gamma(\text{UO}_2^{2+})$ le coefficient d'activité de UO_2^{2+} , a_w , $a_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ et a_{H^+} les activités respectives de l'eau, de l'acide phosphorique moléculaire et de l'ion H^+ et α le facteur de complexation en phase aqueuse défini par : $[\text{U(VI)}]_{\text{aq}} = [\text{UO}_2^{2+}] \cdot \alpha$.

Nous considérerons dans toute la suite que l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique, l'apport d'ions H^+ par le D2EHPA ainsi que le transfert du D2EHPA et du TOPO en phase aqueuse n'ont pas d'influence sur ces cinq paramètres.

Tableau 13 : Données utiles au couplage phase aqueuse – phase organique

<u>[H₃PO₄]total</u> <u>(mol/L)</u>	<u>[U(VI)]total</u> <u>(mmol/L)</u>	<u>[U(VI)]aq</u> <u>(mmol/L)</u>	<u>Dexp</u> <u>(U(VI))</u>	<u>α</u>	<u>$\gamma(UO_2^{2+})$</u>	<u>aH^+</u>	<u>a_w</u>	<u>aH_3PO_4</u>
0,73	1,24	$1,92 \cdot 10^{-4}$	6461,88	$7,07 \cdot 10^7$	$2,25 \cdot 10^{-1}$	0,11	0,984	0,75
1,81	1,07	$2,03 \cdot 10^{-3}$	525,86	$7,55 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	0,27	0,959	2,51
2,17	1,17	$3,68 \cdot 10^{-3}$	317,49	$7,44 \cdot 10^7$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	0,34	0,950	3,25
2,54	1,17	$6,30 \cdot 10^{-3}$	184,33	$7,35 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	0,42	0,940	4,12
2,90	1,14	$9,24 \cdot 10^{-3}$	122,64	$7,35 \cdot 10^7$	$9,54 \cdot 10^{-2}$	0,50	0,932	5,00
3,26	1,13	$1,43 \cdot 10^{-2}$	78,41	$7,48 \cdot 10^7$	$8,23 \cdot 10^{-2}$	0,59	0,923	5,93
3,62	1,11	$2,10 \cdot 10^{-2}$	51,80	$7,79 \cdot 10^7$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	0,69	0,914	6,93
3,98	1,08	$2,98 \cdot 10^{-2}$	35,20	$8,27 \cdot 10^7$	$6,08 \cdot 10^{-2}$	0,79	0,906	7,91
4,35	1,09	$4,16 \cdot 10^{-2}$	25,26	$9,00 \cdot 10^7$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,898	8,93
4,70	1,05	$5,88 \cdot 10^{-2}$	16,86	$9,97 \cdot 10^7$	$4,56 \cdot 10^{-2}$	1,02	0,891	9,93
5,06	1,04	$7,14 \cdot 10^{-2}$	13,59	$1,12 \cdot 10^8$	$3,99 \cdot 10^{-2}$	1,14	0,883	10,92
5,57	1,05	$1,05 \cdot 10^{-1}$	9,00	$1,37 \cdot 10^8$	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,33	0,874	12,33
6,15	1,01	$1,51 \cdot 10^{-1}$	5,67	$1,76 \cdot 10^8$	$2,74 \cdot 10^{-2}$	1,57	0,863	13,91
7,08	0,95	$2,65 \cdot 10^{-1}$	2,59	$2,74 \cdot 10^8$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	2,01	0,847	16,41

Nous allons maintenant présenter le modèle chimique en phase organique de Beltrami *et al.*^[1] ainsi que la démarche adoptée pour rendre compte de l'influence de certains facteurs (écarts à l'idéalité en phase aqueuse, complexation, extractions compétitives, ...) sur le comportement du coefficient de distribution de l'uranium.

III) Couplage phase aqueuse – phase organique : amélioration du modèle de Beltrami et al.

Dans cette dernière partie, nous allons tout d'abord décrire le modèle mis au point par Beltrami *et al.*^[1]. Ce modèle permet de simuler le coefficient de distribution de l'uranium(VI) entre une phase aqueuse d'acide phosphorique et une phase organique contenant le mélange synergique D2EHPA/TOPO. Cependant, si le modèle a été conçu pour représenter l'évolution du coefficient de distribution de l'uranium à des concentrations variables en D2EHPA et/ou en TOPO, il n'est fiable que pour la concentration en acide à laquelle ont travaillé les auteurs, à savoir 5,3 mol/L. Nous verrons donc ensuite quelles modifications lui apporter pour qu'il décrive ce coefficient de distribution pour des concentrations en acide variables. Pour finir, nous ferons en sorte qu'il prenne en compte les extractions de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO, phénomènes qui n'ont pas été étudiés par Beltrami *et al.*^[1].

1) Présentation du modèle

Ce modèle chimique repose sur un certain nombre d'équilibres qui ont été présentés dans le chapitre 1 et dont la pertinence a été analysée, pour quelques-uns d'entre eux, dans le chapitre 2. Ils sont récapitulés dans le tableau 14 où le D2EHPA est noté HL et le TOPO est noté T :

Tableau 14 : Equilibres considérés dans le modèle de Beltrami et al.^[1]

<u>Equilibres</u>	<u>Constantes apparentes</u>
$HL = \overline{HL}$	P
$HL = L^- + H^+$	k_a
$2\overline{HL} = \overline{(HL)_2}$	k_2
$T = \overline{T}$	$k_{D,T}$
$\overline{(HL)_2} + \overline{T} = \overline{(HL)_2 - T}$	k_{21}
$\overline{(HL)_2} + 2\overline{T} = \overline{(HL)_2 - T_2}$	k_{22}
$\overline{HL} + 2\overline{(HL)_2} + \overline{T} = \overline{(HL)_5 - T}$	k_{51}
$UO_2^{2+} + 2\overline{(HL)_2} = \overline{UO_2(HL_2)_2} + 2H^+$	$k_{ex,1}$
$UO_2^{2+} + 2\overline{(HL)_2} + \overline{T} = \overline{UO_2(HL)_2L_2T} + 2H^+$	$k_{ex,2}$
$UO_2^{2+} + \overline{T} + \overline{(HL)_2} = \overline{UO_2L_2T} + 2H^+$	$k_{ex,3}$

Le coefficient de distribution s'écrit quant à lui :

$$D(U(VI)) = \frac{[U(VI)]_{org}}{[U(VI)]_{aq}} = \frac{[U(VI)]_{org}}{[UO_2^{2+}] \cdot \alpha}$$

Avec :

$[U(VI)]_{org}$ la concentration totale en uranium dans la phase organique à l'équilibre

$[U(VI)]_{aq}$ la concentration totale en uranium dans la phase aqueuse à l'équilibre

$[UO_2^{2+}]$ la concentration en uranium libre (non complexé) dans la phase aqueuse à l'équilibre

α le facteur de complexation

Dans le cadre de notre étude, nous avons vu que seuls les complexes $UO_2(H_2PO_4)^+$, $UO_2(H_2PO_4)_2$ et $UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)$ sont formés dans le milieu phosphorique. On peut alors écrire :

$$\alpha = 1 + \frac{[UO_2H_2PO_4^+]}{[UO_2^{2+}]} + \frac{[UO_2(H_2PO_4)_2]}{[UO_2^{2+}]} + \frac{[UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4)]}{[UO_2^{2+}]}$$

Soit

$$\alpha = 1 + K_{c1}^{\circ} \cdot \frac{\gamma(UO_2^{2+}) \cdot a(H_3PO_4)}{\gamma(UO_2H_2PO_4^+) \cdot a(H^+)} + K_{c2}^{\circ} \cdot \frac{\gamma(UO_2^{2+}) \cdot a(H_2PO_4^-)^2}{\gamma(UO_2(H_2PO_4)_2)} + K_{c3}^{\circ} \cdot \frac{\gamma(UO_2^{2+}) \cdot a(H_2PO_4^-)^2 \cdot a(H_3PO_4)}{\gamma(UO_2(H_2PO_4)_2(H_3PO_4))}$$

Où les γ et les a représentent respectivement les coefficients d'activité et les activités dans l'échelle des concentrations.

Beltrami *et al.*^[1] ont travaillé à 5,3 mol/L d'acide phosphorique, concentration qui est largement supérieure à leurs concentrations totales en uranium(VI), de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Ils ont ainsi émis l'hypothèse que la composition de la phase aqueuse, hormis l'uranium extrait, ne change pas lorsque l'on fait varier les concentrations en extractants. Ils ont donc considéré que le facteur α et que le pH de la phase aqueuse restent constants quelque soit la concentration en D2EHPA et en TOPO dans la phase organique. Ces deux grandeurs sont donc fixées pour une concentration en acide donnée mais, comme nous l'avons vu dans le tableau 13, elles varient beaucoup avec cette dernière.

Le coefficient de distribution $D(U(VI))$ peut être obtenu en résolvant le système d'équation formé par les bilans matière en D2EHPA, TOPO et uranium(VI). Ils s'écrivent, en considérant les équilibres récapitulés dans le tableau 16 :

$$[\overline{HL}]_0 = [\overline{HL}] \times \left(1 + \frac{1}{P} + 2k_2[\overline{HL}] + \frac{k_a}{P[H^+]} + 2k_{21}k_2[\overline{T}][\overline{HL}] + 2k_{22}k_2[\overline{T}]^2[\overline{HL}] \right. \\ \left. + 5k_{51}k_2^2[\overline{HL}]^4[\overline{T}] + 4\frac{k_{ex,1}}{\alpha}k_2^2\frac{[U(VI)_{aq}][\overline{HL}]^3}{[H^+]^2} + \right. \\ \left. 4\frac{k_{ex,2}}{\alpha}k_2^2\frac{[U(VI)_{aq}][\overline{T}][\overline{HL}]^3}{[H^+]^2} + 2\frac{k_{ex,3}}{\alpha}k_2\frac{[U(VI)_{aq}][\overline{T}][\overline{HL}]}{[H^+]^2} \right)$$

$$[\overline{T}]_0 = [\overline{T}] \times \left(1 + \frac{1}{k_{D,T}} + k_{21}k_2[\overline{HL}]^2 + k_{51}k_2^2[\overline{HL}]^5 + 2k_{22}k_2[\overline{T}][\overline{HL}]^2 \right. \\ \left. + \frac{k_{ex,2}}{\alpha}k_2^2\frac{[U(VI)_{aq}][\overline{HL}]^4}{[H^+]^2} + \frac{k_{ex,3}}{\alpha}k_2\frac{[U(VI)_{aq}][\overline{HL}]^2}{[H^+]^2} \right)$$

$$[U]_0 = [U(VI)_{aq}] \times \left(1 + \frac{k_{ex,1}}{\alpha}k_2^2\frac{[\overline{HL}]^4}{[H^+]^2} + \frac{k_{ex,2}}{\alpha}k_2^2\frac{[\overline{T}][\overline{HL}]^4}{[H^+]^2} + \frac{k_{ex,3}}{\alpha}k_2\frac{[\overline{T}][\overline{HL}]^2}{[H^+]^2} \right)$$

où $[\overline{HL}]_0$, $[\overline{T}]_0$ et $[U]_0$ sont respectivement les concentrations totales (initiales) en D2EHPA, TOPO et uranium(VI).

Les auteurs ont ensuite ajusté certaines des constantes présentées dans le tableau 16, au moyen du logiciel Scilab®, sur des coefficients de distribution expérimentaux mesurés à concentration en acide phosphorique fixée à 5,3 mol/L mais à concentrations en D2EHPA et/ou en TOPO variables. Les données utilisées sont regroupées dans le tableau 15 :

Tableau 15 : Données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle de Beltrami et al.^[1]

Type de données	Concentrations initiales en D2EHPA (mol/L)	Concentrations initiales en TOPO (mol/L)	Nombre de points
Coefficients de distribution de U(VI)	0,1 – 1,6	0,125	13
Coefficients de distribution de U(VI)	0,5	$5.10^{-3} - 0,3$	13

Au final, les paramètres du modèle sont :

Tableau 16 : Paramètres du modèle de Beltrami et al.^[1]

Paramètres	Valeurs	Origines
P	$3,4.10^3$	[27]
k_a	$2,0.10^{-2}$	[27]
k_2	$3,39.10^4$	[27]
$k_{D,T}$	10^4	[27]
k_{21}	25	Ajustement
k_{22}	150	Ajustement
k_{51}	$5,5.10^4$	Ajustement
$\frac{k_{ex,1}}{\alpha}$	12,2	Ajustement
$\frac{k_{ex,2}}{\alpha}$	$8,1.10^4$	Ajustement
$\frac{k_{ex,3}}{\alpha}$	$7,1.10^2$	Ajustement

Il convient ici de noter que les constantes apparentes d'extraction $k_{ex,1}$, $k_{ex,2}$ et $k_{ex,3}$ n'ont pu être déterminées qu'au facteur α près. On constate également que seuls 6 paramètres du modèles ont été ajustés et ce sur 26 données, ce qui nous permet d'être relativement confiant quant aux paramètres obtenus.

Les auteurs ont également montré, en acquérant de nouveaux points expérimentaux toujours à 5,3 mol/L d'acide, que leur modèle est prédictif et que les paramètres P , k_a et $k_{D,T}$ sont peu sensibles.

2) Modélisation de l'isotherme d'extraction de l'uranium(VI) en fonction de la concentration en acide phosphorique

a) *Prise en compte des écarts à l'idéalité et de la spéciation en phase aqueuse*

Il convient, afin de balayer une large gamme de concentrations en acide phosphorique dans la phase aqueuse, d'introduire dans le modèle le facteur de complexation α , l'activité de H^+ $a(H^+)$ ainsi que le coefficient d'activité de l'ion uranyle libre $\gamma(UO_2^{2+})$ (car le modèle

travaille avec les concentrations en H^+ et en uranium aqueux). Ces grandeurs ont été déterminées, pour différentes concentrations en acide, à la fin du paragraphe 3-II).

Pour simplifier le processus d'ajustement, nous avons également considéré que $k_{ex,1} = 0$ et que $k_{ex,3} = 0$, ce qui revient à dire que l'on néglige les réactions d'extraction secondaires de l'uranium(VI). Cette hypothèse est justifiée par le fait que Beltrami *et al.*^[1] ont montré, par une analyse de sensibilité, que fixer ces deux paramètres à 0 n'avait qu'un impact minime sur la valeur calculée du coefficient de distribution.

Au final, les équations du modèle s'écrivent de la manière suivante :

$$\begin{aligned} [HL]_0 &= [HL] \times \left(1 + \frac{1}{P} + 2k_2[HL] + \frac{k_a^\circ}{P.a(H^+)} + 2k_{21}k_2[T][HL] + 2k_{22}k_2[T]^2[HL] \right. \\ &\quad \left. + 5k_{s1}k_2^2[HL]^4[T] + 4\frac{k_{ex,2}^\circ}{\alpha}k_2^2 \frac{[U(VI)_{aq}][T][HL]^3.\gamma(UO_2^{2+})}{a(H^+)^2} \right) \\ [T]_0 &= [T] \times \left(1 + \frac{1}{k_{D,T}} + k_{21}k_2[HL]^2 + k_{s1}k_2^2[HL]^5 + 2k_{22}k_2[T][HL]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_{ex,2}^\circ}{\alpha}k_2^2 \frac{[U(VI)_{aq}][HL]^4.\gamma(UO_2^{2+})}{a(H^+)^2} \right) \\ [U]_0 &= [U(VI)_{aq}] \times \left(1 + \frac{k_{ex,2}^\circ}{\alpha}k_2^2 \frac{[T][HL]^4.\gamma(UO_2^{2+})}{a(H^+)^2} \right) \end{aligned}$$

Notons que k_a et $k_{ex,2}$ sont devenues des constantes thermodynamiques du fait de l'introduction de $a(H^+)$ et de $\gamma(UO_2^{2+})$ dans le modèle. Elles seront donc écrites dans toute la suite k_a° et $k_{ex,2}^\circ$. On rappelle que :

$$k_{ex,2}^\circ = \frac{a(UO_2(HL)_2L_2T).a(H^+)^2}{a(UO_2^{2+}).a((HL)_2)^2.a(\bar{T})} \approx \frac{[UO_2(HL)_2L_2T].a(H^+)^2}{a(UO_2^{2+}).[(HL)_2]^2.[\bar{T}]}$$

Et on considère que :

$$k_a^\circ \approx k_a$$

On peut maintenant entrer dans le programme de calcul les valeurs de α , de $a(H^+)$, de $\gamma(UO_2^{2+})$ et des concentrations totales en U(VI) contenues dans les tableau 13. Les concentrations totales en D2EHPA (0,5 mol/L) et en TOPO (0,125 mol/L) sont également nécessaires. Nous pouvons alors lancer l'ajustement de $k_{ex,2}^\circ$ sur les valeurs expérimentales du coefficient de distribution (voir tableau 13 également). Tous les autres paramètres du modèle,

à l'exception de $k_{ex,1}$ et de $k_{ex,3}$ fixés à 0, sont pris égaux aux valeurs indiquées dans le tableau 16.

On obtient ainsi :

$$k_{ex,2}^{\circ} = (1,9 \pm 0,1).10^{14}$$

L'évolution de coefficient de distribution calculé Dcal1 avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse est représentée sur la figure 7. Elle est comparée à celle du coefficient de distribution expérimental Dexp.

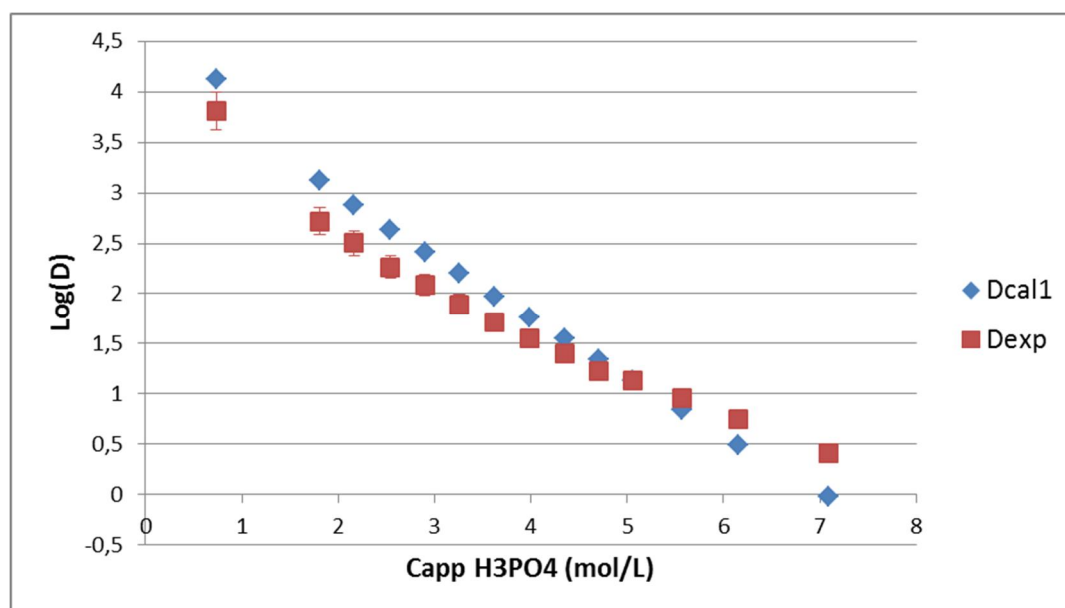
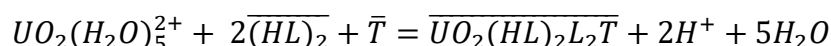


Figure 7 : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculé de l'uranium(VI) avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse

Nous pouvons noter que notre modèle permet déjà de rendre compte de la diminution du coefficient de distribution de l'uranium(VI) lorsque la concentration en acide phosphorique augmente de 1 à 7 mol/L. Néanmoins, en l'état, il surestime la valeur de ce coefficient de distribution pour $[H_3PO_4] < 5$ mol/L environ et au contraire le sous-estime au-dessus. L'écart entre Dcal1 et Dexp est ici assez important (l'ARD sur leurs logarithmes vaut 21%). Ceci peut être dû à la non prise en compte des écarts à l'idéalité en phase organique et/ou à l'extraction de l'eau et de l'acide par le mélange synergique. Cela peut également venir du fait que l'uranium aqueux non complexé par les phosphates ne se trouve pas sous forme de UO_2^{2+} comme nous l'avons écrit de manière simplifiée mais plutôt sous forme pentahydratée $UO_2(H_2O)_5^{2+}$. L'existence de cette dernière espèce a en effet été démontrée par Tsushima et Suzuki^[28] et par Druchok *et al.*^[29] via des techniques de modélisation moléculaire ainsi que par Allen *et al.*^[30] et par Dent *et al.*^[31] par des mesures en EXAFS. Nous pouvons donc réécrire la réaction d'extraction de l'uranium(VI) par le mélange D2EHPA/TOPO :



La constante d'extraction s'écrit alors :

$$k_{ex,2}^{\circ'} = \frac{[UO_2(HL)_2L_2T].a(H^+)^2.aw^5}{a(UO_2(H_2O)_5^{2+}).[(HL)_2]^2.[\bar{T}]}$$

Au final, cinq équivalents d'eau sont échangés par équivalent uranium. En admettant que $\gamma(UO_2(H_2O)_5^{2+}) = \gamma(UO_2^{2+})$, il nous suffit de remplacer $k_{ex,2}^{\circ}$ par $\frac{k_{ex,2}^{\circ'}}{aw^5}$ dans le système d'équation formés par les trois bilans matière pour tenir compte de cette désolvation de UO_2^{2+} . Les activités d'eau utilisées sont celles indiquées dans le tableau 13. On ajuste alors $k_{ex,2}^{\circ'}$ et un nouveau coefficient de distribution calculé Dcal2 est obtenu.

Nous avons :

$$k_{ex,2}^{\circ'} = (1,0 \pm 0,1).10^{14}$$

L'évolution du coefficient de distribution Dcal2 est présentée sur la figure 8 et comparée à celles des coefficients Dexp et Dcal1.

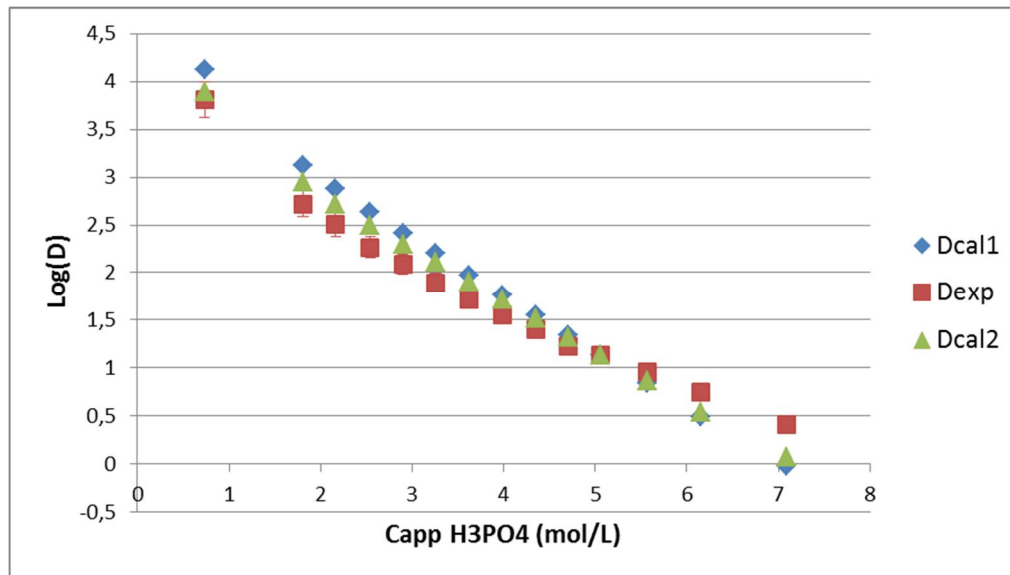


Figure 8 : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculés (sans et avec hydratation de l'uranyle) avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse

Nous pouvons constater que la prise en compte de la désolvation des ions uranyle améliore nettement le modèle. En effet, l'écart entre Dcal2 et Dexp est moindre que celui entre Dcal1 et Dexp (l'ARD sur les logarithmes de Dcal2 et Dexp est de l'ordre de 15%). Ainsi, prendre en compte l'hydratation de l'ion uranyle permet de mieux représenter le coefficient de distribution de l'uranium(VI). Cependant, l'écart entre calcul et expérience reste élevé. Comme nous l'avons spécifié précédemment, cet écart est probablement dû aux coefficients

d'activité en phase organique, que nous n'avons pas pris en compte ici, ainsi qu'à l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange synergique D2EHPA/TOPO.

Concernant ce dernier point, nous avons déterminé, dans le paragraphe 2-III), les constantes apparentes d'extraction de l'eau et de l'acide par le D2EHPA et par le TOPO. Ainsi, en introduisant ces constantes dans notre modèle, nous pourrions rendre compte de ces extractions compétitives de celle de l'uranium. C'est ce que nous allons faire dans la sous-partie suivante.

b) Prise en compte de l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO

A la fin du paragraphe 2-III), nous avons conclu que l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA et par le TOPO était régie par les équilibres récapitulés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Rappel des équilibres d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA et le TOPO

<u>Equilibre</u>	<u>Constante apparente</u>
$\overline{(H_2L_2)} + H_2O = \overline{(H_2L_2)(H_2O)}$	$k_{w,1} = 0,34$
$\overline{(TOPO)} + H_2O = \overline{(TOPO)(H_2O)}$	$k_{w,2} = 0,93$
$\overline{(H_2L_2)} + 0,5H_3PO_4 = \overline{(H_2L_2)(H_3PO_4)_{0,5}}$	$k_{ac,1} = 4,2 \cdot 10^{-2}$
$\overline{(TOPO)} + H_3PO_4 = \overline{(TOPO)(H_3PO_4)}$	$k_{ac,2-1} = 0,12$
$2 \cdot \overline{(TOPO)} + H_3PO_4 = \overline{(TOPO)_2(H_3PO_4)}$	$k_{ac,2-2} = 1,9$

Pour tenir compte de ces équilibres dans le modèle, il est nécessaire de modifier une nouvelle fois ses équations (les bilans matière en D2EHPA, TOPO et uranium(VI)). On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}
 [\overline{HL}]_0 &= [\overline{HL}] \times \left(1 + \frac{1}{P} + 2k_2[\overline{HL}] + \frac{k_a^\circ}{P \cdot a(H^+)} + 2k_{21}k_2[\overline{T}][\overline{HL}] + 2k_{22}k_2[\overline{T}]^2[\overline{HL}] \right. \\
 &\quad \left. + 5k_{51}k_2^2[\overline{HL}]^4[\overline{T}] + 4 \frac{k_{ex,2}^{on}}{\alpha \cdot aw^5} k_2^2 \frac{[U(VI)_{aq}][\overline{T}][\overline{HL}]^3 \cdot \gamma(UO_2^{2+})}{a(H^+)^2} + 2k_2k_{w,1}[\overline{HL}]aw \right. \\
 &\quad \left. + 2k_2k_{ac,1}[\overline{HL}]a(H_3PO_4)^{0,5} \right) \\
 [\overline{T}]_0 &= [\overline{T}] \times \left(1 + \frac{1}{k_{D,T}} + k_{21}k_2[\overline{HL}]^2 + k_{51}k_2^2[\overline{HL}]^5 + 2k_{22}k_2[\overline{T}][\overline{HL}]^2 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{k_{ex,2}^{on}}{\alpha \cdot aw^5} k_2^2 \frac{[U(VI)_{aq}][\overline{HL}]^4 \cdot \gamma(UO_2^{2+})}{a(H^+)^2} + k_{w,2} \cdot aw + k_{ac,2-1} \cdot a(H_3PO_4) + 2k_{ac,2-2}[\overline{T}]a(H_3PO_4) \right)
 \end{aligned}$$

$$[U]_0 = [U(VI)_{aq}] \times \left(1 + \frac{k_{ex,2}^{\circ''}}{\alpha \cdot aw^5} k_2^2 \frac{[\overline{T}][\overline{HL}]^4 \cdot \gamma(UO_2^{2+})}{a(H^+)^2} \right)$$

Récapitulons maintenant l'ensemble des données d'entrée et des paramètres du modèle utilisés dans cette dernière sous-partie :

Tableau 18 : Données d'entrée et paramètres du modèle utilisés dans cette partie

<u>Noms</u>	<u>Valeurs</u>
<i>Données d'entrée</i>	
α	Voir tableau 13
$a(H^+)$	Voir tableau 13
$\gamma(UO_2^{2+})$	Voir tableau 13
aw	Voir tableau 13
$a(H_3PO_4)$	Voir tableau 13
<i>Paramètres</i>	
P	$3,4 \cdot 10^{3[27]}$
k_a°	$2,0 \cdot 10^{-2[27]}$
k_2	$3,39 \cdot 10^{4[27]}$
$k_{D,T}$	$10^{4[27]}$
k_{21}	$25^{[1]}$
k_{22}	$150^{[1]}$
k_{51}	$5,5 \cdot 10^{4[1]}$
$k_{ex,2}^{\circ''}$	Ajustée
$k_{w,1}$	0,34
$k_{w,2}$	0,93
$k_{ac,1}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$
$k_{ac,2-1}$	0,12
$k_{ac,2-2}$	1,9

Nous pouvons ainsi calculer le coefficient de distribution Dcal2' qui tient compte de l'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le mélange D2EHPA/TOPO. On considère ici que l'uranium non complexé en phase aqueuse est sous forme de $UO_2(H_2O)_5^{2+}$. L'évolution de Dcal2' avec la concentration apparente en acide est présentée sur la figure 9 et comparée à celle du coefficient de distribution expérimental Dexp. On obtient également :

$$k_{ex,2}^{\circ''} = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$$

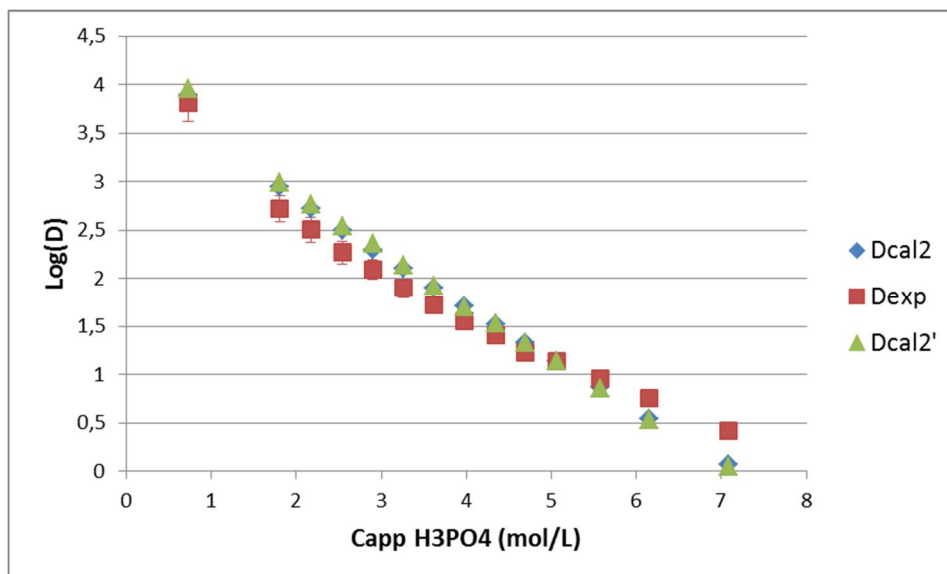


Figure 9 : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculés (avec hydratation de l'uranyle et en tenant compte ou non de l'extraction de l'eau et de l'acide) avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse

Comme nous pouvons le constater, l'écart entre les logarithmes de Dcal2' et de Dexp (ARD de l'ordre de 17%) est légèrement plus élevé que celui entre les logarithmes de Dcal2 et de Dexp.

Ainsi, l'introduction dans le modèle des équilibres d'extraction de l'eau et de l'acide phosphorique par le D2EHPA et par le TOPO n'améliore pas l'accord entre calcul et expérience. Ceci tend donc à prouver que ces équilibres n'influencent que peu l'extraction de l'uranium(VI) et justifie le fait qu'ils ne soient que rarement pris en compte dans les études traitant de ce sujet.

Au final, nous pouvons quand même noter que Log(Dcal2) et Log(Dcal2') sont très proches de Log(Dexp) dans la gamme de concentrations apparentes en acide 0,73 – 5,57 mol/L (ARD à 9%). En revanche, au-delà de 5,57 mol/L, l'écart entre les logarithmes calculés et expérimental augmentent rapidement, notre calcul sous-estimant le coefficient de distribution de l'uranium.

On peut supposer que cette sous-estimation est due aux hypothèses de départ de notre modèle qui sont peut-être trop simplificatrices. En effet, nous avons considéré, dans ce travail, que les écarts à l'idéalité en phase organique sont négligeables, tout comme les réactions d'extraction secondaires de l'uranium par le mélange D2EHPA/TOPO. Afin de vérifier la pertinence de cette dernière approximation, nous avons introduit dans le modèle une constante d'extraction $k_{ex,3}^{\circ''}$ 100 fois inférieure à $k_{ex,2}^{\circ''}$ ($k_{ex,3}^{\circ''} = 1,5 \cdot 10^{12}$) comme le suggère Beltrami *et al.*^[1]. Nous avons alors relancé le calcul de Dcal2' au-delà de 5,57 mol/L en acide. La figure 10 expose les résultats obtenus.

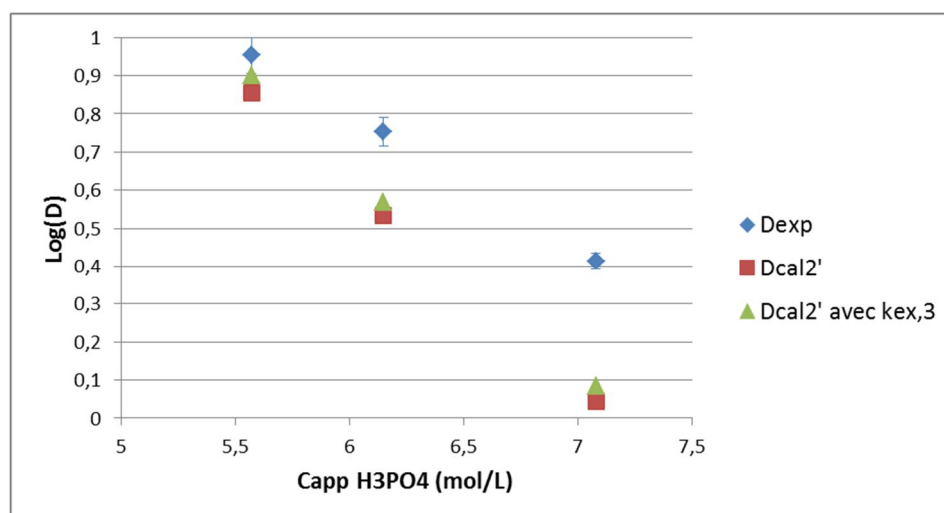


Figure 10 : Evolution des coefficients de distribution expérimental et calculés (sans et avec une réaction secondaire d'extraction) au-delà de 5,57 mol/L en acide phosphorique dans la phase aqueuse

Nous pouvons voir que la prise en compte d'une réaction secondaire d'extraction de l'uranium ne permet pas de réduire significativement l'écart entre $\text{Log}(\text{Dcal2'})$ et $\text{Log}(\text{Dexp})$ au-delà de 5,57 mol/L en acide. L'origine de cet écart doit donc résider dans les données d'entrée du modèle et plus particulièrement dans les valeurs de α , $a(\text{H}^+)$ et $\gamma(\text{UO}_2^{2+})$. On peut alors supposer que notre modélisation thermodynamique de la phase aqueuse, d'où sont tirées ces données, s'éloigne du comportement réel du système $\text{U(VI)}\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ au-delà de 5,57 mol/L en acide. Le manque de données relatives à ce système pour de hautes concentrations en acide doit certainement expliquer cette représentation perfectible.

IV) Bibliographie du chapitre 3

1. Beltrami, D., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., et Chagnes, A., Hydrometallurgy 129, 118, 2012
2. Bunus, F.T., Domocos, V.C., et Dumitrescu, P., J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 117, 1978
3. Girgin, S., Acarkan, N., et Ali Sirkeci, A., J. Radioanal. Nucl. Chem. 251, 263, 2002
4. Brcic, I., Fatovic, I., Meles, S., Polla, E., et Radosevic, M., Hydrometallurgy 18, 117, 1987
5. Fürst, W., et Renon, H., AIChE J. 39, 335, 1993
6. Yang, J-Z., Liu, X-Z., Kang, Y-H., et Song, K-Y., Fluid Phase Equilib. 78, 249, 1992
7. Fang, D-W., Wang, H., Xiong, Y., Gu, X-J., et Zang, S-L., Fluid Phase Equilib. 300, 116, 2011
8. Himmi, B., Messnaoui, B., Kitane, S., Eddaif, A., Alaoui, A., Bouklouz, A., et Soufiaoui, M., Hydrometallurgy 93, 39, 2008
9. Sousa Junior, C.S., Nascimento, M., Masson, I.O.C., et Cunha, O.G.C., Hydrometallurgy 103, 114, 2010
10. Stoyanov, E.S., Stoyanova, I.V. et Reed, C.A., J. Am. Chem. Soc. 132, 1484, 2010
11. Elmore, K.L., Mason, C.M., et Christensen, J.H., J. Am. Chem. Soc. 68, 2528, 1946
12. Preston, C.M., et Adams, W.A., Can. J. Spectrosc. 22, 125, 1977

13. Elmore, K.L., Hatfield, J.D., Dunn, R.L., et Jones, A.D., *J. Phys. Chem.* 69, 3520, 1965
14. Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung Cregu, C., et Wanner, H., OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, 1992
15. Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, M. N., Abderrabba, M., et Fürst, W., *Fluid Phase Equilib.* 175, 197, 2000
16. Goldberg R.N., Kishore N. et Lennen R.M., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 31, No. 2, 2002
17. Thamer, B.J., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4298, 1957
18. Markovic, M., et Pavkovic, N., *Inorg. Chem.* 22, 978, 1983
19. Schreyer, J. M., et Baes, Jr., C. F., *J. Am. Chem. Soc.* 76, 354, 1954
20. Baes, C.F., Jr., *J. Phys. Chem.* 60, 878, 1956
21. Elyahyaoui, A., Bouhlassa, S., Hussonois, M., Brillard, L., et Guillaumont, R., *J. Less-Comm. Met.* 143, 195, 1988
22. Beltrami, D., Mercier-Bion, F., Cote, G., Mokhtari, H., Courtaud, B., Simoni, E., et Chagnes, A., *J. Mol. Liq.* 190, 42, 2014
23. Thamer, B.J., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4298, 1957
24. Ocio, A., et Elizalde, M.P., *Solvent Extr. Ion Exch.* 29, 337, 2011
25. Ocio, A., et Elizalde, M.P., *Fluid Phase Equilib.* 284, 144, 2009
26. Almela, A., et Elizalde, M.P., *Fluid Phase Equilib.* 153, 243, 1998
27. Biswas, R.K., Habib, M.A., et Islam, M.N., *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 155, 2000
28. Tsushima, S., et Suzuki, A., *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 529, 21, 2000
29. Druchok, M., Bryk, T., et Holovko, M., *J. Mol. Liq.* 120, 11, 2005
30. Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., et Reich, T., *Inorg. Chem.* 36, 4676, 1997
31. Dent, A.J., Ramsay, J.D.F., et Swanton, S.W., *J. Colloid Interface Sci.* 150, 45, 1992

Conclusion et perspectives

L'objectif du présent travail était de modéliser l'extraction de l'uranium(VI) contenu dans l'acide phosphorique par le mélange synergique D2EHPA/TOPO. Plus précisément, il était question d'expliquer la diminution du coefficient de distribution de l'uranium avec la concentration apparente en acide phosphorique dans la phase aqueuse lorsque celle-ci varie entre 1 et 7 mol/L. Pour ce faire, nous avons tout d'abord travaillé sur les deux phases mises en jeu lors de l'extraction :

- La phase aqueuse contenant l'acide phosphorique ainsi que l'uranium(VI). Nous avons acquis, dans un premier temps, des données brutes de spéciation (aires et intensités de pics infrarouges) relatives au milieu phosphorique sans et avec uranium. Ces données ont dans un second temps été confrontées, au moyen d'une modélisation thermodynamique rigoureuse par une équation d'état d'électrolytes, à différentes hypothèses sur la composition du milieu. Il ressort de cette étude que les principales espèces en présence sont H_3PO_4 , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ et H^+ , l'uranium se présentant quant à lui sous forme de UO_2^{2+} , $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$, $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Les coefficients d'activité de toutes les espèces ont également été déterminés.
- La phase organique contenant le mélange synergique d'extractants D2EHPA/TOPO dans un hydrocarbure aliphatique. Notre travail a principalement consisté ici à vérifier expérimentalement (par osmométrie à pression de vapeur) certaines hypothèses communément admises sur ces extractants. S'il est avéré que le TOPO ne forme pas de multimères, nous avons montré que le D2EHPA forme non seulement des dimères mais également des trimères. Cette dernière observation va à l'encontre de la plupart des études sur le sujet qui démontrent par des méthodes de partage que le D2EHPA est très majoritairement dimérique. L'analyse de mélanges D2EHPA/TOPO par VPO semble quant à elle montrer l'existence d'un unique (ou du moins très majoritaire) agrégat de ces deux composés, agrégat dont nous ne connaissons pas la stœchiométrie mais qui pourrait bien être $(\text{HL})_5 - \text{TOPO}$. Enfin, nous avons prouvé que la présence d'eau en phase organique ne modifie pas significativement le comportement du D2EHPA et du TOPO. Tous ces résultats sont en accord avec un modèle chimique de spéciation en phase organique développé par Beltrami *et al.*.

Ensuite, nous avons étudié le comportement des phases organiques contenant du D2EHPA et du TOPO à l'équilibre avec des phases aqueuses d'acide phosphorique. Après avoir mené des investigations sur les phases organiques (méthode de Karl-Fischer et dosage pH-métrique), nous sommes arrivés à la conclusion que le D2EHPA et surtout le TOPO extraient partiellement l'eau et l'acide phosphorique. Les constantes apparentes d'extraction ont été déterminées et certaines d'entre elles ont pu être converties en constantes thermodynamiques via un modèle thermodynamique simple. Il a également été montré que la présence conjointe de D2EHPA et de TOPO en phase organique modifie peu l'extraction de l'eau par rapport aux solutions individuelles de ces deux extractants.

Pour finir, nous avons couplé les résultats obtenus sur la phase aqueuse avec le modèle chimique de spéciation en phase organique développé par Beltrami *et al.*, ce dernier ayant été

modifié de façon à prendre en compte les extractions compétitives de l'eau et de l'acide. Par contre, considérant qu'il serait très délicat de déterminer à partir de nos mesures la stoechiométrie et les constantes de formation des agrégats du D2EHPA et du D2EHPA avec le TOPO, nous avons conservé la spéciation proposée par Beltrami *et al.*, laquelle ignore la formation de trimères du D2EHPA. Ce travail nous a permis de montrer que la diminution de coefficient de distribution de l'uranium avec la concentration apparente en acide phosphorique est due principalement à l'augmentation du facteur de complexation de l'uranium(VI) en phase aqueuse. Cette complexation de l'uranium par les phosphates se traduit par la formation des espèces $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, majoritaires pour des concentrations en acide phosphorique inférieures à 2,5 mol/L. Au-delà de 3 mol/L, c'est le complexe $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{H}_3\text{PO}_4)$ qui se forme majoritairement. Au final, nous parvenons à représenter convenablement l'évolution du coefficient de distribution jusqu'à une concentration en acide de l'ordre de 5,6 mol/L, celui-ci étant sous-estimé au-delà.

Ainsi, il serait intéressant, pour compléter ce travail, d'acquérir des données thermodynamiques relatives au système U(VI)- H_3PO_4 - H_2O (solubilités de sels d'uranium(VI) dans l'acide phosphorique, activités d'eau ou coefficients osmotiques, etc.) pour de hautes concentrations en acide (supérieures à 5,6 mol/L). Ces données permettraient d'ajuster au mieux les paramètres du modèle de phase aqueuse (diamètres solvatés et paramètres d'interaction binaires) et donc de rendre plus fiable la description des solutions phosphoriques d'uranium(VI).

Il serait également profitable de faire évoluer le modèle chimique de phase organique vers un modèle thermodynamique adapté (comme le modèle NRTL par exemple). Cela nous permettrait de quantifier les écarts à l'idéalité en phase organique et ainsi d'observer leur influence sur le coefficient de distribution du métal (influence qui est souvent négligée). Il faudrait cependant optimiser un grand nombre de paramètres avec assez peu de données, ce qui rendrait avantageuse l'utilisation d'un modèle prédictif tel UNIFAC. Certains paramètres demeureraient néanmoins difficiles à prédire, notamment les paramètres d'interaction relatifs aux agrégats D2EHPA-TOPO. Une étude expérimentale par spectroscopie IR et par RMN- ^1H et ^{31}P est par ailleurs en cours à Chimie ParisTech pour caractériser ces agrégats mixtes et tenter de confirmer la présence de l'agrégat supposé majoritaire $(\text{HL})_5 - \text{TOPO}$.

Pour finir, il conviendrait de transposer ces travaux à l'acide phosphorique industriel, *i.e.* à un acide phosphorique contenant d'autres impuretés métalliques que l'uranium(VI). Le cas du fer(III) est particulièrement intéressant car il s'agit d'un métal présent en grandes quantités dans les acides industriels (donc qui peut potentiellement influencer fortement sur la thermodynamique de la phase aqueuse) et qui peut également interférer avec le mélange synergique D2EHPA/TOPO par l'intermédiaire de réactions d'extraction compétitives de celle de l'uranium (même si la sélectivité du système extractant vis-à-vis du fer est relativement élevée). Inclure ce métal dans notre modélisation, en commençant par mener à bien la même étude en phase aqueuse que pour l'uranium, rapprocherait donc cette étude de la réalité industrielle.

Annexe 1 : conversion des grandeurs thermodynamiques

1) Conversion molalités – molarités

Dans ce travail, la formule suivante a été utilisée pour convertir les molalités en concentrations molaires (et vice-versa) :

$$C_i = \frac{1000 \cdot m_i \cdot d}{(1000 + \sum_i M_i m_i)}$$

Avec :

C_i la concentration molaire du soluté i en mol/L

m_i la molalité de i en mol/kg

M_i la masse molaire de i en g/mol

d la densité de la solution

2) Conversion entre échelles des molalités, des concentrations molaires et des fractions molaires

Etant donné que le modèle thermodynamique utilisé dans cette étude (l'équation d'état pour électrolytes de Fürst et Renon^[1]) fait intervenir des fractions molaires et que les données issues de la littérature ou de nos expérimentations sont le plus souvent des concentrations molaires ou des molalités, il a été nécessaire d'harmoniser les coefficients d'activité ainsi que les constantes d'équilibre. Les formules suivantes ont ainsi été employées :

$$\gamma_{i,x} = \gamma_{i,m} \cdot (1 + M_s \cdot 10^{-3} \cdot m_i) = \gamma_{i,c} \cdot \frac{(d + C_i \cdot 10^{-3} \cdot (M_s - M_i))}{d_s}$$

Avec :

$\gamma_{i,x}$, $\gamma_{i,m}$ et $\gamma_{i,c}$ les coefficients d'activité du soluté i respectivement dans l'échelle des fractions molaires, des molalités et des concentrations molaires

M_s la masse molaire du solvant s en g/mol

d_s la densité de s

$$K_x = \exp(\ln(K_m) + \sum_j \partial_j \cdot \ln(M_s \cdot 10^{-3})) = \exp(\ln(K_c) + \sum_j \partial_j \cdot \ln(v_s))$$

Avec :

K_x , K_m et K_c des constantes associées au même équilibre chimique mais respectivement dans l'échelle des fractions molaires, des molalités et des concentrations molaires

∂_j le coefficient stœchiométrique du constituant j intervenant dans l'équilibre

v_s le volume molaire du solvant s en L/mol

3) Conversion convention symétrique – convention asymétrique

Nous avons également parfois dû transposer des coefficients d'activité en convention symétrique (état de référence : corps pur) dans la convention asymétrique (état de référence : dilution infinie) et ce afin de pouvoir par exemple les comparer avec des résultats de la littérature (cas du paragraphe 2)-II-4)-a)). Les relations suivantes^[2] ont été utilisées :

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i$$

$$\frac{\gamma_i^*}{\gamma_i} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^*$$

Avec :

γ_i et γ_i^* les coefficients d'activité du constituant i respectivement en convention symétrique et asymétrique

x_i la fraction molaire de i dans le mélange

4) Densités

Certaines formules décrites ci-dessus font intervenir la densité d d'une solution contenant un solvant s ainsi que plusieurs solutés. Nous avons donc dû estimer les densités de nos solutions aqueuses et organiques à défaut de pouvoir les mesurer. Ainsi, nous avons été amenés à considérer que :

- L'ajout d'uranium(VI) à une solution aqueuse d'acide phosphorique ne modifie pas sa densité. Cette densité est prise égale à celle mesurée par Egan et Luff^[3] en 1955. Elle évolue de la façon suivante avec la concentration en acide :

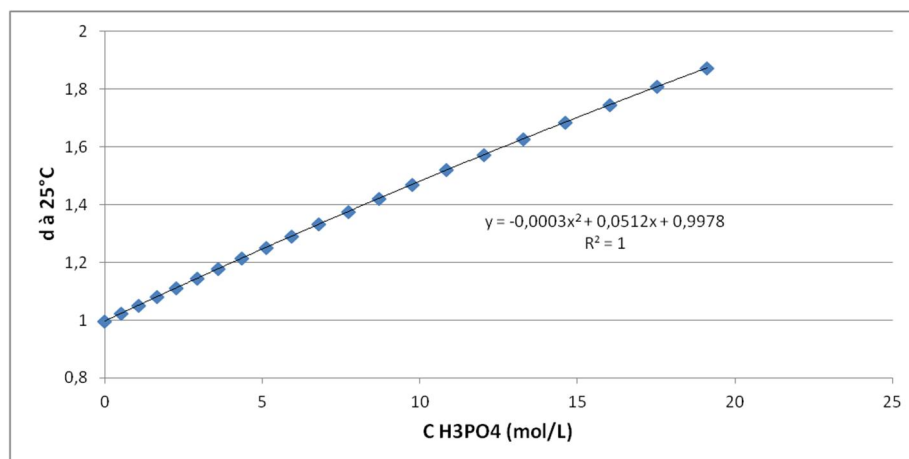


Figure 1 : Evolution de la densité d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 25°C avec la concentration en acide^[3]

Un exception demeure cependant : les solutions d'acide décrites dans le paragraphe 2-I)-4)-b) qui sont fortement chargées en uranium(VI) (entre 0,4 et 1,2 mol/L). Elles sont préparées par dissolution de diuranate de sodium Na₂U₂O₇ dans des solutions d'acide phosphorique à 4, 5 et 6 mol/L. Dans ce cas, les densités sont estimées à l'aide de la formule suivante :

$$d = \frac{(m_{H_3PO_4} + m_{Na_2U_2O_7})}{\left(\frac{m_{H_3PO_4}}{d_{H_3PO_4}} + \frac{m_{Na_2U_2O_7}}{d_{Na_2U_2O_7}}\right)}$$

Avec :

$m_{H_3PO_4}$ la masse de solution d'acide phosphorique utilisée en g

$d_{H_3PO_4}$ la densité de la solution d'acide à 4, 5 ou 6 mol/L (d'après Egan et Luff^[3])

$m_{Na_2U_2O_7}$ la masse de diuranate en g

$d_{Na_2U_2O_7}$ la densité du diuranate solide, à savoir 3,93 (d'après Karraker^[4])

- Les densités des solutions de D2EHPA et de TOPO ainsi que celles des mélanges D2EHPA – TOPO dans le pentane ou le dodécane sont estimées au moyen de la formule qui suit :

$$d = \frac{(1000 + \sum_i M_i m_i)}{\left(\frac{1000}{d_s} + \sum_i v_i m_i\right)}$$

Avec :

i un soluté quelconque (D2EHPA, TOPO, eau ou acide phosphorique, ces deux derniers étant pris en compte dans le calcul de d)

m_i la molalité de i en mol/kg

M_i la masse molaire de i en g/mol

v_i le volume molaire de i en mL/mol

d_s la densité du solvant utilisé (pentane ou dodécane)

Ces densités, masses molaires et volumes molaires à 25°C sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Données utiles au calcul des densités des solutions organiques

<u>Composé</u>	$M_i(\text{g/mol})$	$v_i(\text{mL/mol})$	d_s
D2EHPA	322,42	334,11	
TOPO	386,63	439,35	
Eau	18,02	18,05	
Acide phosphorique	98,00	45,20	
Pentane			0,628
Dodécane			0,745

5) Bibliographie

1. Fürst, W., et Renon, H., AIChE J. 39, 335, 1993
2. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., et Gomes de Azevedo, E., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Prentice Hall PTR, 1999
3. Egan, E.P., et Luff, B.B., Ind. Eng. Chem. 47, 1280, 1955
4. Karraker, D.G., Uranium Settling Rates in SRS Waste Supernate, WSRC-TR-94-058, 1993

Annexe 2 : vérification de la stœchiométrie du diuranate synthétisé

1) Position du problème

Comme nous l'avons vu dans le sous-chapitre 2-I)-4)-b), nous avons introduit l'uranium(VI) dans nos solutions d'acide phosphorique sous la forme de diuranate de sodium $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Ce diuranate a été préparé par précipitation en ajoutant à une solution aqueuse de nitrate d'uranyle une solution d'hydroxyde de sodium. Le protocole expérimental décrit par Sutton^[1] a été scrupuleusement suivi afin d'avoir la garantie d'obtenir $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Néanmoins, Wamser^[2] utilise un protocole similaire mais n'obtient pas $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (il forme les uranates $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$ et $\text{Na}_6\text{U}_7\text{O}_{24}$). Nous admettrons cependant, conformément aux observations de Guiter^[3] et de Tridot^[4], qu'un ajout d'hydroxyde de sodium à une solution de nitrate d'uranyle aboutit à la formation d'un uranate de stœchiométrie $\text{Na}_2\text{U}_x\text{O}_{3x+1}$ (et donc de masse molaire $286x + 62$ g/mol). Afin de déterminer ce coefficient x , nous allons doser l'uranium par spectrophotométrie UV-Visible dans nos solutions d'acide phosphorique (donc après dissolution de l'uranate dans l'acide).

2) Détermination de x par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons commencé par réaliser un étalonnage en uranium(VI) en préparant des solutions d'acide phosphorique à 4, 5 et 6 mol/L contenant des quantités variables de nitrate d'uranyle. Les absorbances à 462,5 nm (longueur d'onde optimale pour nos mesures) ont été relevées et ont permis le tracé suivant :

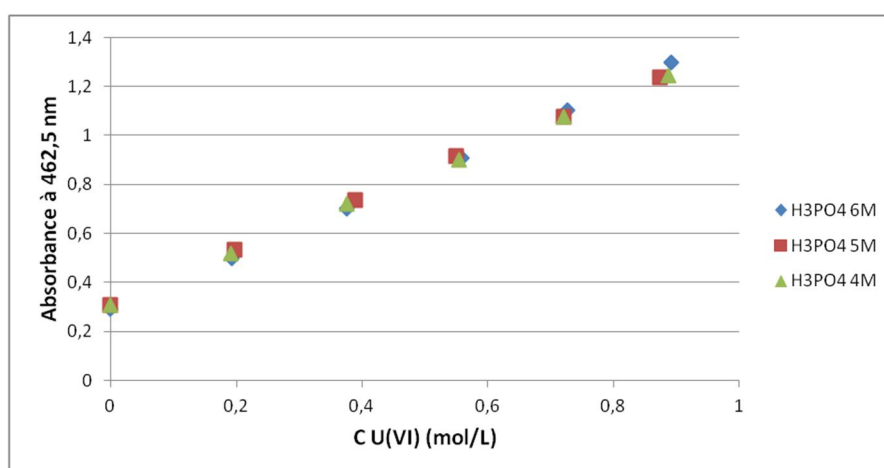


Figure 1 : Evolution de l'absorbance à 462,5 nm avec la concentration en uranium(VI)

Comme nous pouvons le constater, l'absorbance à 462,5 nm ne dépend pas de la quantité d'acide dans la solution mais seulement de la quantité d'uranium(VI). Elles sont liées par la relation suivante :

$$A^{462,5} = 1,08 \cdot C(U(VI)) + 0,30$$

Notons également que l'acide phosphorique absorbe à cette longueur d'onde (une absorbance de 0,30 est observée pour les solutions sans uranium, que l'on soit à 4, 5 ou 6 mol/L d'acide).

Nous avons par la suite analysé les solutions d'acide dans lesquelles l'urate avait été dissous. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Dosage UV-Visible de l'uranium(VI) dans les solutions d'acide phosphorique

<u>Concentration en H_3PO_4 (mol/L)</u>	<u>Masse d'urate dissous m(urate) (g)</u>	<u>Concentration en uranium(VI) par UV (mol/L)</u>	<u>Quantité d'uranium(VI) par UV n(U(VI)) (mmol)</u>
5,99	1,93	0,61	6,09
5,99	2,57	0,81	8,12
5,99	3,22	1,02	10,16
5,99	3,87	1,21	12,20
5,01	1,29	0,40	4,01
5,01	1,61	0,50	5,02
5,01	1,93	0,59	5,98
5,01	2,26	0,69	6,99
5,01	2,57	0,78	7,98
5,01	2,90	0,89	9,00
4,00	1,61	0,51	5,12
4,00	1,93	0,62	6,26
4,00	2,26	0,71	7,19
4,00	2,58	0,82	8,23

Or nous avons la relation :

$$\frac{m(urate)}{M(urate)} \cdot x = n(U(VI))$$

Avec $M(urate) = 286 \cdot x + 62 \text{ g/mol}$, il vient :

$$\frac{m(urate)}{n(U(VI))} = 286 + \frac{62}{x}$$

En utilisant les données du tableau 1, il est possible de calculer le rapport $\frac{m(urate)}{n(U(VI))}$. Une valeur moyenne de ce rapport est :

$$\frac{m(\text{uranate})}{n(\text{U(VI)})} = 318 \pm 10 \text{ g/mol}$$

On obtient donc :

$$x = 1,9$$

Nous pouvons ainsi conclure que nous avons bien formé le diuranate de sodium $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ lors de nos expérimentations.

3) Bibliographie

1. Sutton, J., J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 68, 1955
2. Wamser, C.A., Belle, J., Bernsohn, E., and Williamson, B., J. Amer. Chem. Soc. 74, 1020, 1952
3. Guiter, H., Bull. Soc. Chim., 403, 1946 et Guiter, H., Bull. Soc. Chim., 275, 1947
4. Tridot, G., Ann. Chim. 5, 369, 1950

Résumé : Du fait de la présence d'uranium dans les minerais de phosphates, les acides phosphoriques produits par voie humide peuvent contenir jusqu'à 300 ppm d'uranium(VI). Ils constituent donc une source alternative économiquement attractive de ce métal. Les industriels cherchent ainsi à mettre au point des procédés d'extraction par solvant viables, performants et sélectifs. Pour ce faire, il est nécessaire de connaître les équilibres impliqués dans l'extraction, la spéciation de l'uranium ainsi que ses propriétés thermodynamiques en solution. C'est sur ces deux derniers points que nous avons choisi de nous focaliser.

Dans un premier temps, une revue détaillée de la littérature nous a permis de dégager les espèces les plus probablement présentes dans le milieu phosphorique contenant de l'uranium(VI). Un modèle thermodynamique fondé sur une équation d'état d'électrolytes a dans un deuxième temps été construit en accord avec ces hypothèses puis validé sur des données brutes de spéciation issues de mesures originales en spectroscopie ATR-IR. Les résultats obtenus (composition et coefficients d'activité) ont été finalement introduits dans un modèle chimique associé à une phase organique contenant un mélange synergique d'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) et d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (TOPO) afin de représenter l'évolution du coefficient de distribution de l'uranium(VI) avec la concentration en H_3PO_4 en phase aqueuse. Ce dernier modèle, précédemment développé à Chimie ParisTech à une concentration donnée en H_3PO_4 (*i.e.*, 5,3 mol/L), a été testé dans une gamme étendue de concentrations en acide phosphorique (*i.e.*, 1-7 mol/L) et amélioré par nos soins.

Mots-clés : Acide phosphorique, uranium, spéciation, modélisation, extraction liquide-liquide

Abstract : Because small amounts of uranium are present in phosphate rocks, wet phosphoric acids may contain up to 300 ppm of uranium(VI). Therefore, such acids are a cost-effective unconventional source of this metal. Its recovery is a challenge for metallurgical firms which must develop reliable and selective solvent extraction processes. Such processes need to know the chemical equilibria involved in the extraction process, the speciation of uranium and its thermodynamics in solution. These two last points have been investigated in this work.

Firstly, the most probable species of uranium(VI) in phosphoric acid solutions have been selected thanks to a detailed review of the literature. Then, a thermodynamic model founded on an equation of state for electrolytes has been built according these hypotheses. It has been validated with speciation data coming from original ATR-IR spectroscopy measurements. Finally, the composition of the aqueous phosphoric acid solutions and the activity coefficients obtained have been combined with a chemical model of uranium(VI) extraction into an organic phase containing a synergistic mixture of bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) and tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) in order to represent the variation of the distribution coefficient of uranium(VI) with H_3PO_4 concentration. This model had been previously developed at Chimie ParisTech at a given concentration of H_3PO_4 (*i.e.*, 5,3 mol/L), but in the present study we have tested its validity in an extended range of phosphoric acid concentrations (*i.e.*, 1-7 mol/L) and improved it.

Keywords : Phosphoric acid, uranium, speciation, modeling, liquid-liquid extraction