



Etude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par des extractants monoamides

Romain Berlemont

► To cite this version:

Romain Berlemont. Etude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par des extractants monoamides. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066320 . tel-01884170

HAL Id: tel-01884170

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01884170>

Submitted on 30 Sep 2018

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

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

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388)

Laboratoire PHENIX

Etude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par des extractants monoamides

THESE DE DOCTORAT DE CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et Chimie Analytique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Romain BERLEMONT

le 28 septembre 2015, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs	Pr. Moncef STAMBOULI Pr. Werner KUNZ	Ecole Centrale Paris Université de Ratisbonne, Allemagne.
Examineurs	Pr. Eric CLIMENT Dr. Jean-Pierre SIMONIN Dr. Isabelle MABILLE M. Pascal BARON Dr. Anne LELIAS Dr. Manuel MIGUIRDITCHIAN	Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse Chercheur CNRS, Université de Paris VI Enseignant chercheur, Université de Paris VI - ENSCP Chef de programme, CEA Saclay Ingénieur chercheur, CEA Marcoule Ingénieur chercheur, CEA Marcoule
Invité	Dr. Stéphanie De Sio	Chargé d'affaire AREVA NC

*Directeur de thèse : Dr Jean-Pierre SIMONIN
Tuteurs CEA : Anne LELIAS et Manuel MIGUIRDITCHIAN*



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer tout d'abord mes remerciements aux membres du jury, pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions et remarques constructives le jour de la soutenance. Je remercie en particulier Moncef Stambouli et Werner Kunz qui ont accepté et pris le temps de lire ce manuscrit.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Jean-Pierre Simonin pour les conseils, la confiance et la liberté qu'il m'a donné depuis le début de cette thèse mais aussi les discussions que nous avons eu sur un plan plus personnel.

Il ne m'aurait pas été possible de réaliser ces travaux de thèse sans l'accueil, le savoir scientifique et le dynamisme de Manuel Miguiditchian, chef du LCPE, mais aussi l'aide, l'encadrement, la patience et le soutien d'Anne Lelias.

Mes remerciements vont également à Murielle Bertrand du laboratoire LDPS pour l'accueil au sein des laboratoires LEPIC et CS sans oublier Denis Ode du laboratoire LGCI pour m'avoir permis de travailler au laboratoire HEC. Merci en particulier à Sophie Charton, Hervé Roussel, Fabrice Lamadie, Thierry Davin et Didier Borel pour m'avoir conseillé et aidé tout au long de cette thèse. Je tiens aussi à remercier Binh Dinh et Pascal Baron pour leur intérêt sur la cinétique de transfert et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eu jusqu'au bout.

Un grand merci à toutes les personnes du Laboratoire de Conception des Procédés d'Extraction (LCPE) dans lequel j'ai évolué pendant ces 3 ans et demi incluant mon stage de fin d'étude ingénieur.

Plus particulièrement, merci à...

...Philippe Marc et Pauline Moeyaert pour vos conseils et votre implication dans la modélisation des coefficients de diffusion moléculaire.

...Laurence Berthon et Philippe Guilbaud du laboratoire LILA pour m'avoir aidé et éclairé sur la structure supramoléculaire des monoamides et Claude Berthon pour les expériences de diffusion moléculaire au LN1.

...les équipes du L16 et du L28 pour votre enthousiasme, humour et disponibilité.

...Cécile Marie pour ta présence à mes côtés au congrès ISEC 2014 en Allemagne et les souvenirs qui nous sont revenus !

...Mireille Kilmann pour sa gentillesse et les discussions que nous avons partagées.

...Gilles Bernier, mon colocataire de bureau, pour le partage de la photographie, de la vidéo, du VTT, de la randonnée et de la découverte du Club Alpin de la Région du Vaucluse.

...AISTHER (Association InterSites des Thésards du Rhône) pour m'avoir fait découvrir d'autres lieux scientifiques et m'avoir donné gout à la conception de sites internet.

... Victor Haquin, Marjorie Laszczyk, Boris Fries, Elodie Boué, Audrey Hertz, Hélène & Joël Arena, Maxime Fournier, Amaury Costagliola, Adrien Rooses et mes voisins, Michael et Marie, pour notre amitié et les multiples soirées passées à vos côtés !

...les Fuzz'tet (Jazz-Funk Band) pour la musique, les concerts, les répétitions que j'ai partagés à vos côtés. Merci également à Pink Floyd, Supertramp, The Police, Fleetwood Mac, Jamie Cullum, Paul McCartney, Toto, Tears for Fears, Prefab Sprout, Simple Mind, Level 42, Hôtel Costes... liste non exhaustive, pour leur soutien indispensable pendant la période de rédaction.

...ma famille (France, Belgique et Italie) pour leur soutien le plus précieux. C'est grâce à vous si je suis arrivé jusque-là ! Je dédie en particulier ce mémoire à mes grands-parents paternels et maternels, toujours présents.

Enfin, merci à toi Lucille Mazzella pour tes encouragements, ton réconfort et ton aide dans la rédaction du manuscrit. Ta présence m'apporte et m'apportera toujours beaucoup de bonheur.

RESUME

Etude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par des extractants monoamides.

Ces travaux de thèse, effectués dans le cadre des études sur le retraitement des combustibles nucléaires usés par extraction liquide-liquide, concernent l'étude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) en milieu acide nitrique par un mélange d'extractants de type monoamide. Trois techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier les cinétiques d'extraction et identifier les régimes de transfert : la méthode de la goutte unique, la cellule d'extraction de Nitsch et la cellule à membrane tournante (RMC). Les résultats obtenus avec la goutte unique indiquent que les cinétiques de transfert d'U(VI) et Pu(IV) sont proches. Une étude hydrodynamique des gouttes et la modélisation du transfert de l'U(VI) ont montré que la présence d'une circulation interne à la goutte diminue les résistances diffusionnelles pour des tailles de goutte croissantes. L'influence de la concentration d'U(VI) dans le solvant sur la cinétique d'extraction a montré que le transfert d'U(VI) et Pu(IV) ralentit lorsque la concentration d'U(VI) en phase organique et la viscosité augmentent. L'ensemble de ces résultats couplé à l'étude du transfert de l'U(VI) par la cellule de Nitsch conduisent à supposer une cinétique gouvernée par la diffusion principalement localisée dans la phase organique. Les études réalisées avec la RMC ont permis de déterminer la constante chimique d'extraction de l'U(VI), du même ordre de grandeur que les cinétiques obtenues par la goutte unique et de confirmer la présence d'une réaction chimique interfaciale. Enfin, le transfert d'U(VI) et Pu(IV) s'avère 3 fois plus lent que celui par le TBP mais reste adapté pour un procédé d'extraction à l'échelle industrielle.

Mots-clés : uranium(VI), plutonium(IV), cinétique, extraction liquide-liquide, N,N-dialkylamides, goutte unique, cellule de Nitsch, RMC

ABSTRACT

Kinetics extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) using N,N-dialkylamides

This thesis was conducted in the framework of the reprocessing of spent nuclear fuels. The kinetics extraction of uranium(VI) and plutonium(IV) by N,N-dialkylamides or monoamides in an aliphatic diluent were studied from an aqueous nitric solution using 3 different techniques: "single drop technique", Nitsch cell and Rotating Membrane Cell (RMC). All these experiments were useful to attempt the identification of the transfer process between the phases which can be controlled by kinetic or diffusional regime. The kinetics of extraction of U(VI) by monoamides solvent seems to be similar to that of the Pu(IV). In general, molecular diffusion in organic phase slows down the extraction process and the limiting thickness of organic phase increases with organic phase viscosity. Depending on experimental conditions, the process in "single drop technique" seems to be controlled not only by diffusion but also by the chemical reaction. Then the extraction kinetics of U(VI) has been carried out by Nitsch cell and the RMC. Diffusionnal regime is the limiting step in Nitsch cell and rotation speed in organic phase has a higher impact on the global mass-transfer coefficient. This result confirms that molecular diffusion in organic phase should mainly control the kinetics transfer. Then experiments performed by the RMC indicate that the kinetics is in the same order as transfer coefficient obtained by "single drop technique" and the chemical reaction occurs at the interface. Finally, these results were compared with data obtained in similar conditions with a TBP solvent (tributyl phosphate) currently used in the PUREX process in order to estimate the interest of such a new solvent. The kinetics of extraction of U(VI) by this monoamide-based solvent is three times lower than that of the TBP 30 % but remains fast and suitable for a future industrial process.

Key words : uranium(VI), plutonium(IV), kinetics, liquid-liquid extraction, N,N-dialkylamides, single drop, Nitsch cell, Rotating Membrane Cell

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	2
1. Le procédé PUREX.....	2
2. Avantages et inconvénients du phosphate de tributyle	3
3. Les monoamides, une alternative au TBP	3
4. Objectifs	5
 CHAPITRE I - CINETIQUE EN EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	 7
1 L'extraction liquide-liquide par les monoamides	7
1.1 L'extraction liquide-liquide	7
1.2 Les extractants monoamides	8
2 Théorie sur la cinétique de transfert de matière	10
2.1 Modélisation du phénomène de transfert de matière.....	10
2.2 Détermination des résistances de transfert	14
2.3 Identification des régimes de transfert en extraction liquide-liquide	18
2.4 Influence de la température	19
3 Présentation des techniques de mesure de cinétique	20
3.1 Technique de la goutte unique.....	20
3.2 Les cellules d'extraction à aire interfaciale constante.....	33
3.3 Cellule à membrane tournante.....	37
3.4 Choix des techniques pour la cinétique.....	42
 CHAPITRE II - APPLICATION A LA CINETIQUE D'EXTRACTION DES NITRATES D'ACTINIDES PAR LE TBP ET LES EXTRACTANTS A FONCTION AMIDE.	 43
1 Cinétique de transfert du nitrate d'uranyle et de plutonium par le TBP	43
1.1 Principales données cinétiques d'extraction du nitrate d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP	43
1.2 Paramètres d'étude du transfert.....	44
2 Cinétique de transfert par les extractants à fonction amide.....	49
2.1 Cinétique d'extraction des lanthanides(III) et actinides(III) par les diamides.....	49
2.2 Cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par les monoamides.....	53
3 Conclusion	54
 CHAPITRE III - DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE L'U(VI) PAR UNE METHODE SPECTROPHOTOMETRIQUE	 56
1 Introduction	56
2 Démarche expérimentale.....	57
2.1 Description de la méthode du capillaire fermé	57
2.2 Version spectrophotométrique UV-visible de la méthode du capillaire	58
2.3 Choix des conditions chimiques.....	60
3 Résultats et discussion.....	61
3.1 Diffusion du nitrate d'uranyle en milieu aqueux nitrique	61
3.2 Diffusion du nitrate d'uranyle en milieu organique monoamides et TBP	64

3.3	Conclusion	65
CHAPITRE IV - CINETIQUES D'EXTRACTION D'U(VI) ET PU(IV)		66
1	Etude paramétrique de la cinétique d'extraction par la technique de la goutte unique.	66
1.1	Description et modes opératoires	67
1.2	Influence de la taille de goutte sur le transfert	70
1.3	Influence de la concentration d'U(VI) initiale dans le solvant monoamide sur le transfert d'U(VI) et Pu(IV) 73	
1.4	Influence de l'acidité nitrique sur la cinétique d'extraction de Pu(IV)	78
1.5	Comparaison avec le transfert par le TBP.....	79
1.6	Etude hydrodynamique de la goutte : application à la cinétique de transfert d'U(VI).....	81
1.7	Conclusion	87
2	Cinétique d'extraction d'U(VI) par la cellule de Nitsch	88
2.1	Description et hydrodynamique de la cellule	88
2.2	Extraction d'U(VI) : résultats préliminaires.....	94
2.3	Etude de localisation des résistances au transfert d'U(VI) lors de l'extraction	96
2.4	Comparaison avec le transfert d'U(VI) par le TBP	98
2.5	Conclusion	98
3	Cinétique d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par la cellule à membrane tournante (RMC).....	99
3.1	Description et modes opératoires	99
3.2	Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA	102
3.3	Extraction d'U(VI) par le TBP 30 %.....	106
3.4	Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA	107
3.5	Conclusion	108
CHAPITRE V - BILAN ET RECOUPEMENT DES TECHNIQUES CINETIQUES.....		109
1	Evaluation des techniques	109
1.1	Bilan expérimental.....	109
1.2	Inconvénients majeurs	110
1.3	Conclusion	111
2	Régime de transfert par le DEHiBA/DEHBA.....	113
2.1	Extraction d'U(VI) avec la cellule de Nitsch et la RMC.....	114
2.2	Extraction d'U(VI) avec la technique de la goutte unique : modélisation du transfert	115
2.3	Extraction de Pu(IV)	128
CONCLUSION GENERALE.....		129
BIBLIOGRAPHIE		133
Annexe A. Résultats bibliographiques.....		138
Annexe B. Techniques de caractérisation.....		143
Annexe C. Conditions chimiques expérimentales et analyses		145
Annexe D. Images des techniques cinétiques mises en œuvres		147
Annexe E. Incertitudes de mesure et résultats cinétiques		148
Annexe F. Etude hydrodynamique des gouttes		164
Annexe G. Modélisation du transfert par la technique de la goutte-unique		167

TABLE DES FIGURES

Figure 1 - Molécule de Phosphate de tributyle (TBP)	2
Figure 2 - Schéma simplifié du procédé PUREX	3
Figure 3 - N,N dialkylamides étudiés pour remplacer le TBP.....	4
Figure 4 - Complexation d'un ion métallique par un ligand monoamide	8
Figure 5 - Extraction d'U(VI) par un extractant de type amide sous la forme d'un complexe 1:2.....	9
Figure 6 - Schéma de transfert de matière selon le modèle du double film.	12
Figure 7 - Identification des différentes composantes au transfert de matière : exemple de l'extraction d'U(VI) par le solvant.....	17
Figure 8 - Schéma théorique sur l'identification des régimes cinétiques	18
Figure 9 - Colonne de la goutte unique en fonctionnement FAC et FOC	21
Figure 10 - Phénomènes hydrodynamiques d'une goutte dans un fluide immobile	24
Figure 11 - Diagramme de Clift.....	25
Figure 12 - Vitesse des gouttes en fonction du diamètre	26
Figure 13 - Modèles de Kronig et Brink (gauche) et Handlos et Baron (droite).....	29
Figure 14 - Cellule de Lewis (1954).....	33
Figure 15 - Cellule de Nitsch et ARMOLLEX	34
Figure 16 - Ecoulement axial du fluide dans la cellule.....	34
Figure 17 - Cellule RDC et RSC.....	37
Figure 18 - Cellule RMC.....	38
Figure 19 - Transfert de matière au sein de la RMC	40
Figure 20 - Fonction $-\ln(1-P)$ traduisant le transfert de matière en RMC.....	41
Figure 21 - Variation du coefficient de transfert de masse de l'U(VI) en fonction de la taille des goutte et de l'acidité nitrique ¹⁹ lors de l'extraction par le TBP 30 % à 25°C et $[U(VI)] = 500\text{mg.L}^{-1}$	47
Figure 22 - Résultats expérimentaux de l'extraction de l'euporium(III) par le DMDBDTMA avec la RMC ¹⁸ ...	51
Figure 23 - Résultats expérimentaux de l'extraction de l'euporium(III) par le DMDOHEMA avec la RMC ¹⁸ ...	51
Figure 24 - Schéma décrivant un capillaire scintillant pour la détermination des coefficients de diffusion ...	57
Figure 25 - Montage expérimental pour la détermination des coefficients de diffusion en capillaire.....	59
Figure 26 - Evolution de la concentration d'U(VI) dans le capillaire en fonction du temps.....	59
Figure 27 - Détermination de $\mathcal{D}_{U(VI)}$ en milieu aqueux nitrique 3 M, p_{inf} et p_{sup} représentent les pourcentages d'U(VI) dans les parties inférieure et supérieure respectivement du capillaire.	61
Figure 28 - Détermination de $\mathcal{D}_{U(VI)}$ dans les milieux nitrique 3 M et 5 M.....	62
Figure 29 - Détermination du coefficient de diffusion de l'U(VI) dans les solvants monoamides et TBP	64
Figure 30 - Montage de la colonne à goutte unique - exemple en fonctionnement FOC.....	67
Figure 31 - Validation de la technique de la goutte unique.....	70
Figure 32 - Influence de la taille de goutte sur le transfert d'U(VI) et Pu(IV) - fonctionnement FOC	71
Figure 33 - Influence de la taille de goutte sur le transfert d'U(VI) et du Pu(IV) - fonctionnement FAC.....	72
Figure 34 - Influence de la concentration d'U(VI) initiale dans le solvant sur le transfert d'U(VI) et Pu(IV) ...	74
Figure 35 - Variation de la taille de goutte pour le transfert d'U(VI) en fonction de la concentration d'U(VI) organique initiale en FOC.	75
Figure 36 - Variation de la température pour le transfert d'U(VI) en fonction de la concentration d'U(VI) organique initiale en FOC.	76
Figure 37 - Influence de l'acidité nitrique sur la cinétique d'extraction du Pu(IV).....	78
Figure 38 - Cinétique de transfert par la méthode de la goutte unique - comparaison avec le TBP	79
Figure 39 - Vitesse de la goutte en fonction du diamètre pour la cinétique de l'U(VI) en FOC	82
Figure 40 - Tourbillons externes observés sur une goutte aqueuse d'un diamètre de 2,3 mm - $Re = 45$	82
Figure 41 - Vitesse de la goutte en fonction du diamètre pour la cinétique de l'U(VI) en FAC.....	83
Figure 42 - Vitesse de chute de la goutte en fonction du diamètre pour un solvant chargé à 0,17 M U(VI) ..	84
Figure 43 - Comportement d'une goutte lors de son parcours dans une phase continue en FOC.....	85
Figure 44 - Vitesse de chute de la goutte en fonction du diamètre pour un solvant contenant 0,34 M U(VI) ..	86
Figure 45 - Schéma détaillé de la cellule de Nitsch utilisée	89
Figure 46 - Hydrodynamique de la cellule de Nitsch utilisée	90
Figure 47 - Ecoulement du fluide dans la cellule expérimentale	90

Figure 48 - Représentation des courants de débit de pompage et de circulation	91
Figure 49 - Domaine de fonctionnement de la cellule de Nitsch à 25°C.....	93
Figure 50 -Variation de $\ln(1-E)$ en fonction du temps pour l'extraction d'U(VI) par la cellule de Nitsch.....	95
Figure 51 - Variation du coefficient global de transfert K_{Aq} en fonction du nombre de Reynolds - extraction d'U(VI) par le mélange DEHiBA/DEHBA.....	95
Figure 52 - Variation des coefficients globaux de transfert en fonction de la vitesse d'agitation en phase aqueuse.	96
Figure 53 - Variation des coefficients globaux de transfert en fonction de la vitesse d'agitation en phase organique.....	97
Figure 54 - Schéma du montage de la cellule à membrane tournante	99
Figure 55 - Mode opératoire de la cellule à membrane tournante	100
Figure 56 - Variation de la fonction $-\ln(1-P(t))$ en fonction du temps de transfert pour l'extraction d'U(VI)	102
Figure 57 - Extraction d'U(VI) par la technique de la RMC à 300 et 600 tour.min ⁻¹	103
Figure 58 - Extraction d'U(VI) 1,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹ par le DEHiBA/DEHBA à 300 et 600 tour.min ⁻¹	104
Figure 59 - Extraction d'U(VI) par le TBP à 600 tour.min ⁻¹	106
Figure 60 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA à 600 tour.min ⁻¹	107
Figure 61 - Représentation du transfert et conditions hydrodynamiques du modèle de goutte rigide	116
Figure 62 - Représentation du transfert et conditions hydrodynamiques du modèle de goutte agitée	119
Figure 63 - Modélisation dans le cadre des expériences en FAC pour d = 1,3 et 3,3 mm de diamètre	123
Figure 64 - Modélisation dans le cadre des expériences en FOC pour d = 1,4 et 3,4 mm de diamètre	124
Figure 65 - Coefficients globaux de transfert de matière en fonction de la taille de goutte en FOC et FAC.	126
Figure 66 - Résultats cinétiques en FOC et FAC de l'extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA avec la technique de la goutte unique.....	128

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Données cinétiques obtenues lors de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP en cellule de Lewis	43
Tableau 2 - Données cinétiques obtenues lors de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP en goutte unique	44
Tableau 3 - Influence de l'aire interfaciale sur le transfert avec la cellule de Lewis.....	45
Tableau 4 - Résultats cinétiques de l'extraction de l'uranium(VI) par le TBP par la technique de la goutte unique.....	46
Tableau 5 - Cinétique d'extraction des lanthanides et actinides (III) par un diamide avec la cellule RSC ⁴²	49
Tableau 6 - Cinétique d'extraction du néodyme (III) par les diamides avec la cellule AMADEUS à 25°C ⁴³	50
Tableau 7 - Cinétique d'extraction du néodyme (III) par les diamides avec la cellule ARMOLLEX et la colonne à goutte unique à 25°C ²¹	50
Tableau 8 - Cinétique d'extraction de l'euporium(III) par les diamides en RMC ¹⁸	52
Tableau 9 - Valeurs des coefficients globaux de transfert pour l'extraction d'U(VI) par les monoamides avec la cellule ARMOLLEX modifiée ⁴²	53
Tableau 10 - Résultats sur les coefficients de diffusion de l'uranyle en milieu aqueux et données bibliographiques.	63
Tableau 11 - Résultats sur les coefficients de diffusion de l'uranyle à 25°C en milieu organique et données bibliographiques.	65
Tableau 12 - Viscosité dynamique du solvant et coefficients de distribution en fonction des concentrations d'U(VI) à 25°C	73
Tableau 13 - Variation des coefficients de distribution d'U(VI) en fonction de la température.....	76
Tableau 14 - Bilan sur la cinétique d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par la goutte unique en FOC.....	77
Tableau 15 - Variation du coefficient de distribution de Pu(IV) en fonction de l'acidité nitrique	78
Tableau 16 - Données physico-chimiques du TBP et du mélange DEHiBA/DEHBA pour l'extraction d'U(VI)...	80
Tableau 17 - Nombre de Reynolds pour l'extraction d'U(VI) en FOC et variation de la taille de goutte	82
Tableau 18 - Nombre de Reynolds pour l'extraction d'U(VI) en FAC et variation de la taille de goutte	83
Tableau 19 - Nombre de Reynolds pour l'extraction d'U(VI) en FOC et variation de la concentration d'U(VI) dans le solvant avec la taille de goutte	85
Tableau 20 - Dimensions de la cellule de Nitsch utilisée	88
Tableau 21 - Données caractéristiques de l'agitation dans la cellule.....	92
Tableau 22 - Résultats cinétiques de l'extraction d'U(VI) par le TBP avec la cellule de Nitsch	98
Tableau 23 - Données caractéristiques de la membrane pour l'étude de la RMC.....	101
Tableau 24 - Données cinétiques issues de l'extraction d'U(VI) par la RMC	103
Tableau 25 - Données cinétiques issues de l'extraction d'U(VI) à $1,5 \cdot 10^{-2}$ M par la RMC.....	105
Tableau 26 - Données cinétiques issues de l'extraction de Pu(IV) avec la RMC	108
Tableau 27 - Principales caractéristiques expérimentales des techniques cinétiques utilisées.....	112
Tableau 28 - Modèles cinétiques de transfert dans le cadre des gouttes rigides.....	118
Tableau 29 - Modèles cinétiques de transfert dans le cadre des gouttes parfaitement agitées	120
Tableau 30 - Coefficients de transfert diffusionnel en phase continue et régimes d'écoulement à 25°C	121
Tableau 31 - Données des cinétiques de transfert en FAC pour d = 1,3 et 3,3 mm	122
Tableau 32 - Données des cinétiques de transfert en FOC pour d = 1,4 et 3,4 mm.....	122
Tableau 33 - Bilan sur la cinétique d'extraction d'U(VI) par la goutte unique en FAC et FOC.....	127
Tableau 34 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FOC et variation de l'acidité nitrique	155

TABLE DES ANNEXES

<i>Annexe 1 - Extraction du nitrate d'uranyle(VI) par le TBP</i>	<i>138</i>
<i>Annexe 2 - Extraction du nitrate de plutonium(IV) par le TBP</i>	<i>139</i>
<i>Annexe 3 - Extraction du nitrate d'uranyle(VI) par le TBP</i>	<i>140</i>
<i>Annexe 4 - Extraction du nitrate de plutonium(IV) par le TBP</i>	<i>141</i>
<i>Annexe 5 - Extraction du nitrate d'uranyle(VI) par les monoamides</i>	<i>141</i>
<i>Annexe 6 - Extraction d'U(VI) par le DEHiBA 1,5 M</i>	<i>142</i>
<i>Annexe 7 - Désextraction du nitrate d'uranyle(VI) par le DEHiBA 1,5 M</i>	<i>142</i>
<i>Annexe 8 - Variation du coefficient de distribution en fonction des concentrations d'U(VI) à l'équilibre en phases aqueuse et organique</i>	<i>146</i>
<i>Annexe 9 - Données physico-chimiques des phases à 25°C</i>	<i>146</i>
<i>Annexe 10 - Photo de la colonne goutte unique nucléarisée en boîte à gants et schéma de l'injecteur conçu par F. Gandi au CEA Marcoule (DTEC/SGCS/LGCI)</i>	<i>147</i>
<i>Annexe 11 - Cellule d'extraction de Nitsch (conception A. Geist) (gauche) et RMC (droite) utilisées</i>	<i>147</i>
<i>Annexe 12 - Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA et influence de la concentration d'U(VI) organique initiale en FOC à 25°C</i>	<i>151</i>
<i>Annexe 13 - Influence de la température sur le transfert d'U(VI) et influence de la concentration d'U(VI) organique initiale en FOC</i>	<i>153</i>
<i>Annexe 14 - Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA en FAC</i>	<i>153</i>
<i>Annexe 15 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FOC</i>	<i>154</i>
<i>Annexe 16 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FOC en présence d'U(VI) initiale dans le solvant</i>	<i>154</i>
<i>Annexe 17 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FAC</i>	<i>156</i>
<i>Annexe 18 - Extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP 30 % en FOC</i>	<i>156</i>
<i>Annexe 19 - Résultats expérimentaux de l'extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA avec la cellule de Nitsch</i>	<i>157</i>
<i>Annexe 20 - Résultats expérimentaux de l'extraction d'U(VI) par le TBP 30 % avec la cellule de Nitsch</i>	<i>160</i>
<i>Annexe 21 - Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) à 40g.L⁻¹ 5 M HNO₃ par le DEHiBA/DEHBA 1,4 M avec la RMC</i>	<i>161</i>
<i>Annexe 22 - Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) à 3,5g.L⁻¹ par le DEHiBA/DEHBA 1,4 M avec la RMC</i>	<i>162</i>
<i>Annexe 23 - Résultats cinétiques d'extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA 1,4 M avec la RMC</i>	<i>162</i>
<i>Annexe 24 - Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) à 40 g.L⁻¹ par le TBP 30 % avec la RMC</i>	<i>163</i>
<i>Annexe 25 - Diagramme de Clift pour des gouttes aqueuses lorsque la colonne est en configuration FOC</i>	<i>164</i>
<i>Annexe 26 - Diagramme de Clift pour des gouttes organiques lorsque la colonne est en configuration FAC</i>	<i>164</i>
<i>Annexe 27 - Résultats de l'étude hydrodynamique des gouttes en FAC et FOC en présence de transfert d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA à 25°C</i>	<i>166</i>
<i>Annexe 28 - Résultats de l'étude hydrodynamique des gouttes en FOC et influence de la concentration d'U(VI) dans le solvant à 25°C</i>	<i>166</i>

LISTE DES SYMBOLES

Généralités

Symboles	Définition	Unités
J	flux de matière	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\mathcal{D}$	coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D	coefficient de distribution d'un soluté	
t	temps	s
T	température	°C
C	concentration d'un soluté	mol.L^{-1}
C^*	concentration que le soluté aurait dans une phase donnée à l'équilibre thermodynamique avec l'autre phase	mol.L^{-1}
K	coefficient de transfert de masse individuel	m.s^{-1}
k_f	constante de réaction chimique dans le sens aq $\rightarrow$ org	m.s^{-1}
k_r	constante de réaction chimique dans le sens org $\rightarrow$ aq	m.s^{-1}
K_g	coefficient de transfert de masse global	m.s^{-1}
R_g	résistance globale de transfert	s.m^{-1}
E_a	énergie d'activation	kJ.mol^{-1}
R	constante des gaz parfaits	$8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
V	volume	m^3
L	longueur	m
S	surface	m^2
S'	surface spécifique	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
P(t)	proportion de matière transférée	
d	diamètre de goutte	m
u_d	vitesse de chute ou de montée d'une goutte	m.s^{-1}
g	accélération gravitationnelle = $9,81 \text{ m s}^{-2}$	m.s^{-2}

Indices et exposants

i	interface
O	instant initial
*, eq	équilibre
a, aq	phase aqueuse
o, org	phase organique
d	phase dispersée
c	phase continue
diff	diffusionnelle
chim	chimique
g	global

LISTE DES SYMBOLES (SUITE)

Lettres grecques

δ	épaisseur de la couche diffusionnelle ou couche limite	m
δ_H	couche limite hydrodynamique	m
ν	viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ρ	masse volumique	$\text{kg}.\text{L}^{-1}$
μ	viscosité dynamique	$\text{Pa}.\text{s}$
γ	tension interfaciale	$\text{N}.\text{m}^{-1}$
λ	tortuosité	
σ	porosité de la membrane	
τ	temps de transfert	s
ω	vitesse de rotation	$\text{rad}.\text{s}^{-1}$

Nombres adimensionnels

E_o	nombre de d'Eötvös
$\mathcal{R}e$	nombre de Reynolds
Sh	nombre de Sherwood
Sc	nombre de Schmidt
Pe	nombre de Péclet
Ar	nombre d'Archimède
C_D	coefficient de traînée

Introduction

INTRODUCTION

1. Le procédé PUREX

Actuellement le combustible irradié est retraité dans les usines de La Hague en France par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction)¹. Le retraitement du combustible usé et le recyclage des actinides permettent d'une part, de recycler la matière valorisable (uranium et plutonium) pour la fabrication de nouveaux combustibles Mox (Mixed Oxide) et, d'autre part, de réduire le volume des déchets radioactifs ultimes.

Le procédé PUREX est basé sur l'extraction liquide-liquide sélective par solvant conduisant à la récupération d'un flux d'uranium et d'un flux de plutonium purifiés distincts. Suite à la dissolution du combustible usé dans une solution nitrique concentrée, l'extraction de l'uranium et du plutonium s'effectue par le phosphate de tributyle (TBP) dilué à 30 % dans le TPH (tétrapropylène hydrogéné) (Figure 1).

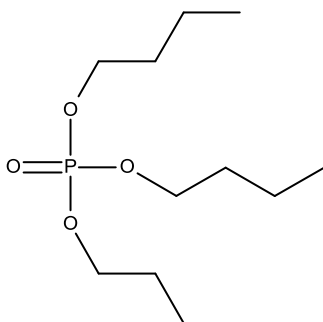


Figure 1 - Molécule de Phosphate de tributyle (TBP)

De façon schématique (Figure 2), l'uranium(VI) et le plutonium(IV) sont coextraits sélectivement par le TBP, tandis que les produits de fission restent en phase aqueuse, ces derniers étant ensuite concentrés puis vitrifiés. La seconde étape consiste à réduire le Pu(IV) en Pu(III) (non extractible par le TBP) par une solution d'U(IV) et d'hydrazine (étape de partition U/Pu). L'uranium(VI) est ensuite désextrait du solvant par ajout d'une solution aqueuse nitrique diluée. Lors des seconds cycles du procédé, l'uranium et le plutonium sont ensuite purifiés séparément par des opérations successives d'extraction liquide-liquide complémentaires.

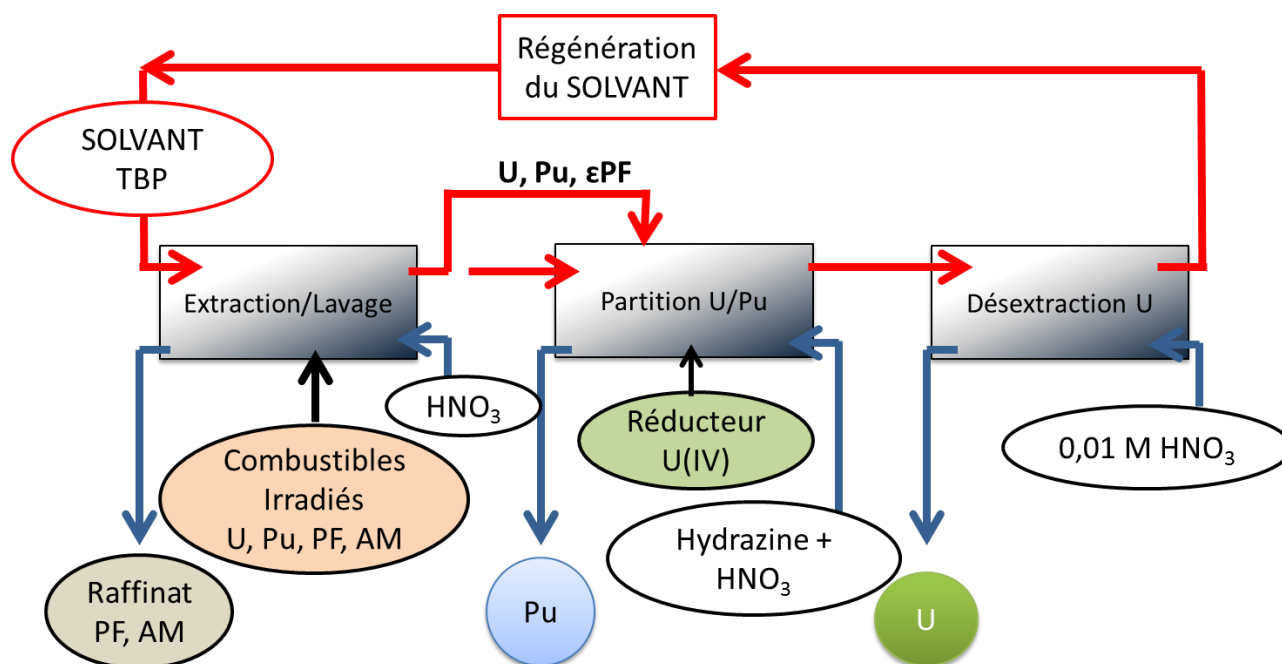


Figure 2 - Schéma simplifié du procédé PUREX

2. Avantages et inconvénients du phosphate de tributyle

Le tributyle phosphate présente une sélectivité importante vis-à-vis des degrés d'oxydation (IV) et (VI) des actinides (U(VI) et Pu(IV)). Cependant, en plus de son caractère non-incinérable dû à la présence d'un atome de phosphore dans la molécule, le TBP au cours du procédé génère des sous-produits par hydrolyse et radiolyse, comme le HDBP (acide dibutylphosphorique) et le H₂MBP (acide monobutylphosphorique). Ces produits de dégradation compliquent la gestion du solvant dans l'usine et peuvent perturber le procédé en provoquant notamment la rétention d'uranium et de plutonium dans le solvant¹. Par ailleurs, la nécessité de recourir à une réaction rédox pour séparer l'uranium et le plutonium complexifie le procédé. L'ajout d'hydrazine, qui empêche la réoxydation du plutonium (III) en consommant l'acide nitreux, forme un sous-produit, le HN₃ instable sous certaines conditions. Enfin, la solubilité non négligeable du TBP en phase aqueuse impose la mise en œuvre d'étapes de lavage avec le diluant TPH. Dans ce contexte, des recherches ont été menées depuis les années 60 en vue de développer de nouvelles molécules extractantes comme substituts du TBP.

3. Les monoamides, une alternative au TBP

Les N,N-dialkylamides (ou monoamides) de formule RCONR'R'' ont été largement étudiés, d'abord aux Etats-Unis puis en France, au CEA, dans les années 80 et s'avèrent être des extractants sélectifs de l'U(VI) et du Pu(IV) en milieu nitrique. Cette famille de molécules pourrait, sous certaines conditions, remplacer le TBP dans le procédé de retraitement du combustible irradié²⁻⁶.

Grâce à l'influence des fonctions aliphatiques R, R' et R'', les propriétés extractantes des monoamides peuvent être améliorées et offrir la possibilité de coextraire l'uranium(VI) et le plutonium(IV) des produits de fission, lors d'une extraction à forte acidité, et de séparer le plutonium(IV) de l'uranium(VI), lors d'une désextraction à plus faible acidité ($\text{HNO}_3 \approx 0,5 \text{ M}$), sans avoir recours à des réactifs redox. De plus, ces composés sont constitués uniquement d'atomes de C, H, O et N, permettant une incinération totale et une diminution des volumes de déchets secondaires produits. Plusieurs monoamides respectant ces critères ont été testés au CEA.

Les recherches approfondies menées au CEA ont sélectionné un mélange de deux monoamides, le **DEHBA** et le **DEHiBA**, respectivement le **N,N-di (éthyl-2 hexyl) butanamide** et **N,N-di (éthyl-2 hexyl) isobutanamide**⁵. Ce solvant « mixte » est capable d'assurer un procédé de retraitement adéquat, où la séparation U/Pu est effectuée sans rédox. Le DEHBA a été choisi pour sa faculté à coextraire quantitativement l'uranium et le plutonium à forte acidité et le DEHiBA, pour sa sélectivité pour l'uranium(VI) vis-à-vis du plutonium(IV) à plus faible acidité (0,1 - 0,5 M HNO_3). La Figure 3 regroupe les trois monoamides principalement étudiés actuellement au CEA, le DEHBA, le DEHiBA et le DEHDMBA (**N,N-di (éthyl-2 hexyl) tertibutylacétamide**).

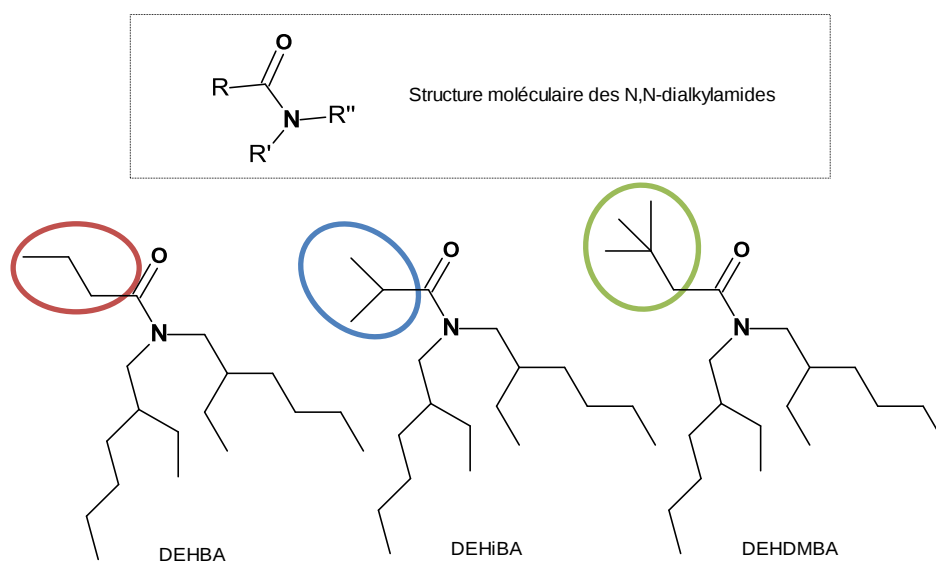


Figure 3 - N,N dialkylamides étudiés pour remplacer le TBP

Outre ses performances d'extraction, cette famille de molécules doit être compatible chimiquement et physiquement avec les installations de l'usine de La Hague. Certaines de leurs caractéristiques comme la tenue à la radiolyse, à l'hydrolyse ainsi que les produits de dégradation formés sont différents des caractéristiques de l'extractant TBP. De plus, la viscosité du solvant peut avoir un impact non négligeable sur la cinétique de transfert.

4. Objectifs

La connaissance des données relatives à la cinétique d'extraction des actinides se révèle indispensable pour modéliser correctement l'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par ces nouveaux solvants afin de pouvoir ensuite extrapoler le procédé à une échelle industrielle. En effet, les débits des phases injectées, la hauteur des colonnes pulsées ou le nombre d'étages des mélangeurs-décanteurs dépendent à la fois des caractéristiques physico-chimiques de l'extractant utilisé mais aussi des cinétiques de transfert des solutés entre les phases. Ce dernier paramètre peut conduire à définir le type d'extracteur industriel.

Dans le cadre de la thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par un mélange de monoamides DEHiBA/DEHBA. Cette étude a notamment pour but d'évaluer différentes techniques cinétiques utilisées en extraction liquide-liquide.

Ce mémoire de thèse s'articule donc en plusieurs parties. La première partie est consacrée à une revue bibliographique où sont définies :

- les bases de la cinétique de transfert appliquée à l'extraction liquide-liquide,
- la cinétique du transfert du nitrate d'uranyle et de plutonium lors de l'extraction par les monoamides,
- la présentation des trois techniques cinétiques retenues pour ce travail de thèse permettant la mesure des coefficients de transfert de matière et l'identification d'un régime cinétique, la méthode de la **goutte unique**, la **cellule de Nitsch** et la **cellule à membrane tournante** ou Rotating Membrane Cell (RMC).

La deuxième partie est dédiée à l'étude expérimentale des cinétiques d'extraction de l'uranium et du plutonium par les différentes techniques expérimentales de cinétique en milieu biphasique ainsi qu'une étude portant sur la détermination des coefficients de diffusion de l'U(VI) en phases aqueuse et organique. La troisième partie est consacrée à l'identification des régimes cinétiques associés ainsi que la comparaison des techniques cinétiques entre elles, leur complémentarité et pertinence vis-à-vis des résultats cinétiques obtenus.

Revue bibliographique

Chapitre I - Cinétique en extraction liquide-liquide

1 L'extraction liquide-liquide par les monoamides

1.1 L'extraction liquide-liquide

1.1.1 Définition

L'extraction liquide-liquide met en œuvre une phase aqueuse contenant le soluté et une phase organique contenant l'extractant. Le système extractant peut être composé d'une ou plusieurs molécules extractantes solubilisées dans un diluant destiné à diminuer la densité et la viscosité de l'extractant et à ajuster la concentration souhaitée. Le soluté à extraire est transféré d'une phase dans l'autre par agitation des phases (formation d'une émulsion) jusqu'à ce que s'établisse l'état d'équilibre thermodynamique.

Les performances extractantes du solvant sont évaluées par la mesure du coefficient de distribution D qui est égal au rapport des concentrations du soluté sous toutes ses formes entre la phase organique (M_{org}) et la phase aqueuse (M_{aq}) à l'équilibre :

$$D(M) = \frac{[M_{org}^{eq}]}{[M_{aq}^{eq}]} \quad (1)$$

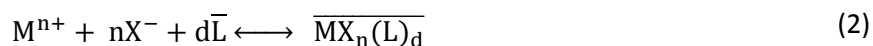
Ainsi, plus $D(M)$ est élevé, plus l'extraction est importante.

1.1.2 Mécanismes d'extraction

Plusieurs modes d'extraction sont identifiés selon la nature des échanges qui contrôlent le transfert du cation vers la phase organique.

1.1.2.1 *L'extraction par solvation*

L'extraction par solvation est effectuée à l'aide d'extractants neutres. Les cations métalliques sont co-extraits sous forme de complexes neutres dans la phase organique en présence d'un anion dans les proportions stœchiométriques pour assurer la neutralité électrique des entités extraites :



avec M^{n+} le cation de charge n , X^{-} son contre-ion et L l'extractant organique.

1.1.2.2 L'extraction par échange cationique ou anionique

L'extraction par échange cationique ou anionique fait intervenir l'échange de deux ions de même signe entre les deux phases, tout en respectant l'électroneutralité. Dans le cas d'un échange cationique, un proton de l'acide HR, présent dans la phase organique, est échangé par un cation métallique, selon la réaction chimique suivante :



1.1.2.3 L'extraction par mélange synergique

Il s'agit d'une extraction faisant intervenir deux extractants aux propriétés différentes, souvent un extractant neutre et un extractant acide. Si le coefficient de distribution avec le mélange des deux extractants est plus élevé que la somme des coefficients de distribution de chaque extractant seul, alors on parle de mélange synergique.

1.2 Les extractants monoamides

1.2.1 Généralités

Les monoamides possèdent un groupement amide polaire et des chaînes alkyles suffisamment lipophiles pour leur assurer une bonne solubilité dans les diluants aliphatiques. Compte tenu de la très faible solubilité des monoamides en phase aqueuse et de leurs propriétés tensioactives, l'interface aqueux-organique est un site privilégié pour la réaction de complexation (Figure 4). Tout comme le TBP, le groupement fonctionnel des monoamides a un caractère nucléophile et joue le rôle de ligand des espèces déficientes en électrons et donc des cations métalliques comme le plutonium(IV) et l'uranium(VI)⁷.

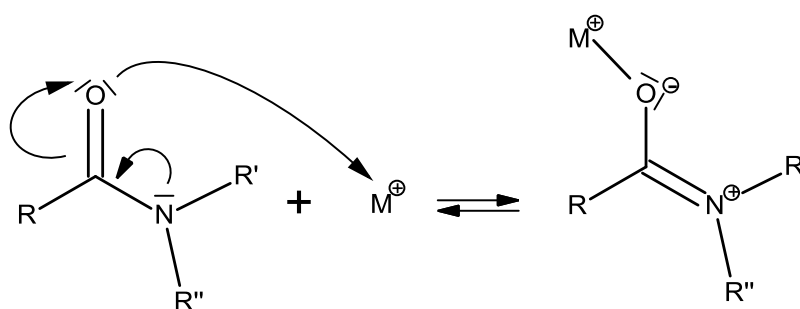
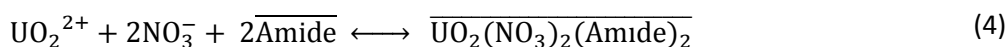


Figure 4 - Complexation d'un ion métallique par un ligand monoamide

L'uranium à extraire se trouve en solution aqueuse acide nitrique, sous la forme cationique la plus stable UO_2^{2+} , soit un degré d'oxydation (VI). De même, le plutonium est stable chimiquement sous son degré d'oxydation (IV).

Différentes études structurales ont été réalisées sur des complexes nitrate d'uranyle-amide, l'extraction de l'uranium (VI) par les amides étant généralement présentée de la même manière que pour l'extraction d'U(VI) par le TBP⁸:



La Figure 5 résume le transfert d'U(VI) par un solvant monoamide :

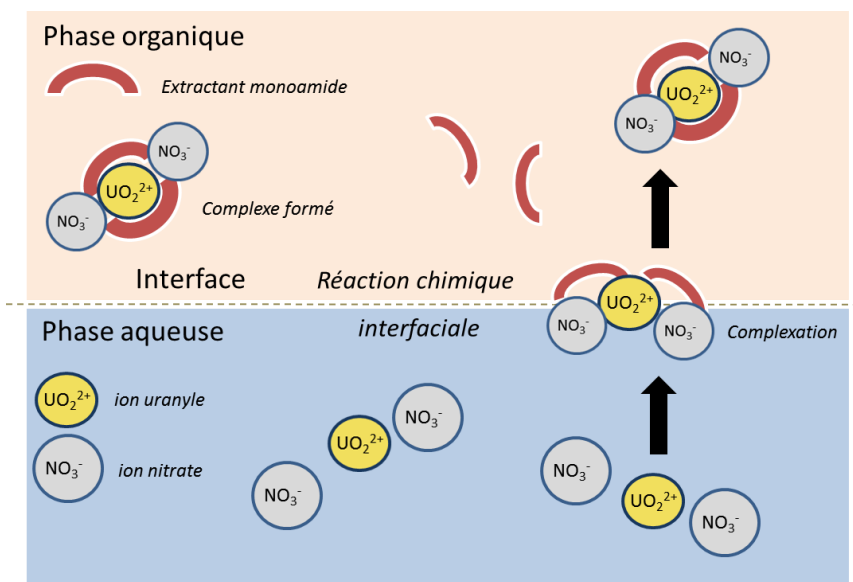


Figure 5 - Extraction d'U(VI) par un extractant de type amide sous la forme d'un complexe 1:2

Les études relatives à la complexation du Pu(IV)-amide sont beaucoup moins nombreuses. D'après la littérature, les complexes Pu(IV)-amide existent essentiellement sous deux formes : $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{Amide})_2}$ et $\overline{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{Amide})_3}$ ^{8,9}.

1.2.2 Choix d'un nouveau solvant

Suite aux travaux CEA de Musikas sur les monoamides⁵ poursuivis depuis par les équipes du CEA Marcoule¹⁰⁻¹², le mélange DEHBA/DEHiBA a été choisi pour sa sélectivité vis-à-vis du nitrate d'uranyle et de plutonium. La composition du mélange s'explique par les deux caractéristiques suivantes :

- le DEHBA possède un groupement **alkyle linéaire butyl** du côté de la fonction carbonyle qui permet de coextraire l'U(VI) et le Pu(IV) à forte acidité nitrique mais ne possède pas une sélectivité suffisante pour réaliser une partition sans redox,
- le DEHiBA contenant un groupement **alkyle ramifié isobutyl** du côté de la fonction carbonyle montre une forte sélectivité de l'U(VI) vis-à-vis du Pu(IV) mais n'extraît pas suffisamment ce dernier, même à forte acidité.

Le mélange des deux extractants en optimisant le rapport DEHiBA/DEHBA (0,9 M / 0,5 M dans notre cas) permet donc à la fois de coextraire U(VI) et Pu(IV) à 4 M HNO₃ puis de désextraire sélectivement Pu(IV) à 0,5 HNO₃.

2 Théorie sur la cinétique de transfert de matière

La cinétique de transfert peut dépendre de plusieurs phénomènes comme la diffusion moléculaire, la convection, la turbulence mais aussi l'intervention d'une éventuelle réaction chimique. La nature du transfert est un paramètre majeur de toute étude cinétique d'extraction, qui conduit à une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel intervenant. Selon le type de transfert considéré, il est possible de le caractériser mathématiquement en étudiant le flux de matière mis en jeu au cours de l'extraction.

2.1 Modélisation du phénomène de transfert de matière

2.1.1 Définition du flux de transfert

Soit, $\vec{J}$ le terme désignant le flux de matière. Dans le cas où le soluté est présent dans un liquide immobile, la loi de Fick décrit le flux de matière :

$$\vec{J} = -\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} C \quad (5)$$

avec $\mathcal{D}$, le coefficient de diffusion du soluté dans la phase considérée et C , la concentration au point considéré. Cette relation indique que le déplacement de matière, caractéristique par diffusion moléculaire, s'effectue d'un milieu plus concentré vers un milieu moins concentré.

Lorsque la diffusion s'effectue dans un liquide en mouvement, un terme convectif s'ajoute au terme précédent. Il s'agit de la concentration en soluté multipliée par la vitesse du fluide en mouvement :

$$\vec{J} = -\mathcal{D} \cdot \vec{\nabla} C + C\vec{v} \quad (6)$$

En effectuant le bilan de transfert de matière à travers une surface dS pour un élément de volume dV pendant un temps dt , le théorème d'Ostrogradsky permet de traduire mathématiquement le flux :

$$\iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} dV = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (7)$$

D'où, après intégration pour un liquide incompressible ($\text{div } \vec{v} = 0$) :

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} - \mathcal{D} \cdot \Delta C + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C = 0} \quad (8)$$

2.1.2 Les différents modèles de transfert de matière

Afin de modéliser au mieux le transfert de matière entre deux phases supposées immiscibles, plusieurs théories ont été utilisées :

1. le modèle de la pénétration,
2. le modèle de renouvellement de surface,
3. le modèle du double film ou de la couche limite.

Le flux transféré représenté dans ces modèles revêt toujours la forme du produit du coefficient de transfert par un potentiel de transfert. La signification de ce coefficient de transfert de matière est différente en fonction des modèles et des hypothèses supposées :

$$J = k \cdot (C^i - C) \quad (9)$$

2.1.2.1 *Modèle du double film*¹³

D'après le modèle du double film proposé par Nernst en 1904 puis Lewis et Whitman en 1924, le transfert diffusionnel d'une phase aqueuse vers une phase organique repose sur les deux étapes suivantes :

- [i] la diffusion en phase aqueuse amène le soluté à extraire près de l'interface. Ce phénomène se traduit par une couche limite située en phase aqueuse, d'épaisseur δ_a ,
- [ii] la diffusion en phase organique du soluté se traduit par une couche limite située en phase organique d'épaisseur δ_o .

Le transfert intervient jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermodynamique entre les deux phases (Figure 6). L'interface i est supposée plane (représentée par une ligne verticale dans notre cas), le transfert se réalise selon l'axe z . Les concentrations C_a et C_o sont les concentrations respectives en phases aqueuse et organique. Les concentrations C_a^i et C_o^i correspondent aux concentrations à l'interface, en phases aqueuse et organique, respectivement.

Le modèle du double film s'appuie sur deux hypothèses :

1. chacune des phases est suffisamment agitée pour qu'il n'existe aucun gradient de concentration en dehors des couches limites,
2. le profil de concentration à l'intérieur des films diffusionnels est stationnaire.

Concentration

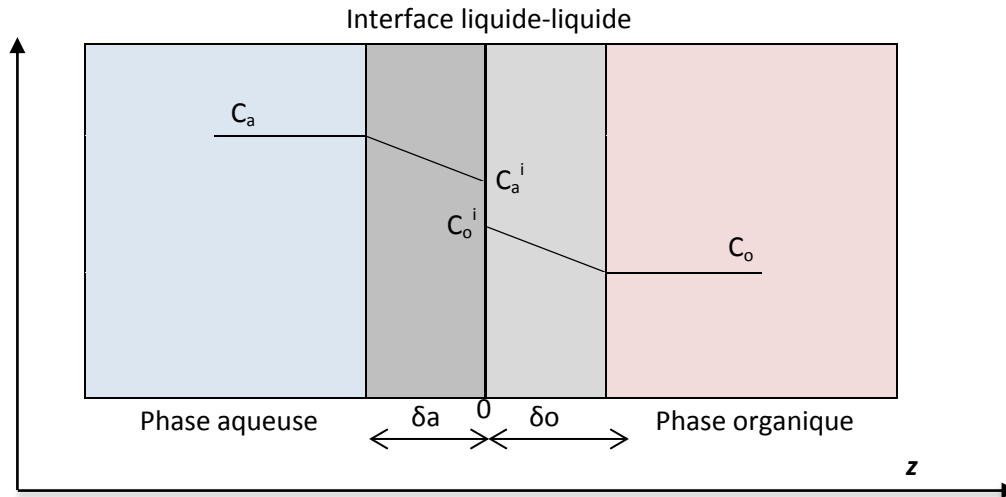


Figure 6 - Schéma de transfert de matière selon le modèle du double film.

En considérant un régime stationnaire et le liquide immobile dans les couches de diffusion, le flux de transfert s'écrit dans la phase aqueuse pour une diffusion unidirectionnelle :

$$J = -D_a \frac{dC}{dz} = -D_a \cdot \frac{C_a - C_a^i}{\delta_a} \quad (10)$$

$$J = k_a \cdot (C_a - C_a^i) \quad (11)$$

Par analogie, le flux de transfert dans la phase organique s'écrit :

$$J = -D_o \frac{dC}{dz} = D_o \cdot \frac{C_o^i - C_o}{\delta_o} \quad (12)$$

$$J = k_o \cdot (C_o^i - C_o) \quad (13)$$

k_a et k_o sont respectivement les coefficients individuels de transfert respectifs en phases aqueuse et organique.

De manière générale :

$$k = \frac{\mathcal{D}}{\delta} \quad (14)$$

$\mathcal{D}$ étant le coefficient de diffusion du soluté dans la phase considérée.

2.1.2.2 *Modèle de la pénétration - Higbie¹⁴*

Développé par Higbie en 1935, ce modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- [i] le cœur de la phase pour laquelle s'applique le modèle est parfaitement agité,
- [ii] des éléments issus du cœur se déplacent jusqu'à l'interface : ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de se mélanger avec le cœur de la phase,
- [iii] les temps de contact sont tels que le profil stationnaire de concentrations n'est pas établi,
- [iv] l'équilibre est réalisé à l'interface.

A partir du bilan de matière et de l'expression du flux dans le cas présent, le coefficient de transfert moyen de la phase est donné par :

$$k = 2 \sqrt{\frac{\mathcal{D}}{\pi \cdot \tau}} \quad (15)$$

où τ est le temps de séjour des éléments à l'interface. Notons que ce calcul est valable pour des temps de contact courts.

2.1.2.3 *Théorie de renouvellement de surface - Danckwerts*

Cette théorie a été développée dans le cas de réacteurs agités mécaniquement. Le coefficient de transfert dans ce cas est décrit par:

$$k = \sqrt{\mathcal{D} \cdot s} \quad (16)$$

où s est la fréquence (s^{-1}) de renouvellement de la surface.

Les hypothèses de ce modèle¹⁵ sont identiques aux précédentes, à l'exception de la probabilité de renouvellement de l'interface qui est considérée comme constante. Le temps de contact est remplacé par une vitesse de renouvellement de surface, égale à la fraction de la surface renouvelée par unité de temps.

Le modèle du double film ou modèle de la double couche limite a principalement été retenu pour son expression mathématique aisée et exploitable avec les différentes techniques de mesure cinétique qui seront abordées. Ce modèle apporte des informations/hypothèses simples d'emploi dont l'importance ne doit pas être sous-estimée.

2.2 Détermination des résistances de transfert

La détermination expérimentale du flux J est délicate en raison de la difficulté de mesurer les concentrations interfaciales. Il est toutefois possible d'y parvenir en exprimant le flux du transfert de matière de manière globale, qui donne accès à des grandeurs mesurables comme le montre l'équation suivante.

$$J = K_A \cdot (C_a - C_a^*) = K_O \cdot (C_o^* - C_o) \quad (17)$$

- K_A et K_O sont les coefficients de transfert globaux respectivement en phases aqueuse et organique,

- C_a et C_o sont les concentrations moyennes respectives dans les phases aqueuse et organique,

- C_a^* et C_o^* sont les concentrations de soluté dans les phases aqueuse et organique en équilibre avec la concentration moyenne des phases organique et aqueuse respectivement.

Par analogie avec les équations précédentes, on peut exprimer le coefficient de distribution en fonction des concentrations moyennes et celles à l'équilibre :

$$D = \frac{C_o^*}{C_a} = \frac{C_o}{C_a^*} \quad (18)$$

Cette égalité est vérifiée lorsque le coefficient de distribution est considéré constant pendant la durée du transfert.

2.2.1 Transfert sans réaction chimique

En l'absence de réaction chimique, le flux de matière s'exprime en fonction des coefficients de transfert globaux et individuels détaillés ci-dessous :

$$J = K_A \cdot (C_a - C_a^*) = K_O \cdot (C_o^* - C_o) = k_a \cdot (C_a - C_a^i) = k_o \cdot (C_o^i - C_o) \quad (19)$$

En considérant que les concentrations de soluté à l'interface sont en équilibre thermodynamique, le coefficient de distribution peut être défini comme dépendant des concentrations interfaciales :

$$D = \frac{C_o^i}{C_a^i} \quad (20)$$

En écrivant l'égalité suivante :

$$C - C^* = (C - C^i) + (C^i - C^*) \quad (21)$$

L'équation (19) permet d'obtenir l'expression du transfert relatif à la phase aqueuse :

$$\frac{J}{K_A} = \frac{J}{k_a} + \frac{1}{D} \cdot (C_o^i - C_o) \quad (22)$$

Ce qui finalement donne :

$$\frac{1}{K_A} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_o D} \quad (23)$$

Par analogie, le coefficient global du transfert relatif à la phase organique s'écrit :

$$\frac{1}{K_O} = \frac{1}{k_o} + \frac{D}{k_a} \quad (24)$$

L'inverse du coefficient global de transfert est appelé **résistance globale au transfert** telle que :

$$R_g = \frac{1}{K_g} \quad (25)$$

avec $K_g = K_a$ ou $K_g = K_o$ selon le cas étudié,

En considérant la résistance globale au transfert relative à la phase aqueuse $\frac{1}{K_A}$, cette résistance est la somme de deux résistances diffusionnelles situées en phases organique et aqueuse telles que :

$$R_g = (R_{diff})_{org} + (R_{diff})_{aq} \quad (26)$$

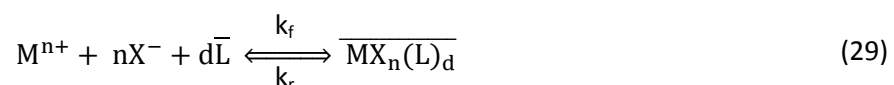
$$(R_{diff})_{aq} = \frac{1}{k_a} \text{ en phase aqueuse} \quad (27)$$

$$(R_{diff})_{org} = \frac{1}{D \cdot k_o} \text{ en phase organique} \quad (28)$$

Il s'agit de la loi d'additivité des résistances au transfert, qui permet quel que soit le sens du transfert étudié, d'exprimer la cinétique de transfert soit par rapport à la phase organique, soit par rapport à la phase aqueuse.

2.2.2 Transfert avec réaction chimique interfaciale

En présence d'une réaction chimique, le flux de matière s'exprime en fonction des coefficients de transfert globaux et individuels de diffusion mais aussi de la constante chimique de réaction. Dans ce cas, le transfert de soluté de la phase aqueuse vers la phase organique en présence d'une réaction chimique est supposé intervenir à l'interface. Considérons la réaction chimique d'extraction par solvation suivante :



Les constantes k_f et k_r sont les constantes cinétiques associées respectivement aux réactions directe et inverse (« forward » et « reverse »).

En supposant que la cinétique de réaction chimique soit du pseudo premier ordre par rapport au soluté ramenée à l'unité d'aire interfaciale, la vitesse de réaction à l'interface, r , s'écrit :

$$r_{\text{interfaciale}} = \frac{dC_o^i}{dt} = -\frac{dC_a^i}{dt} = k_f \cdot C_a^i - k_r \cdot C_o^i \quad (30)$$

D'après la relation précédente, en effectuant le bilan matière, le flux de transfert dû à la réaction chimique à l'interface est exprimé par la relation :

$$J_{\text{chim}} = k_f \cdot C_a^i - k_r \cdot C_o^i \quad (31)$$

Quand le système a atteint l'équilibre, les concentrations sont homogènes dans les deux phases, la vitesse de la réaction chimique est nulle et le flux de matière également. Il en découle une égalité des rapports entre les constantes cinétiques et les concentrations dans les phases à l'équilibre. Ceci permet alors d'exprimer le coefficient de distribution en fonction des coefficients de transfert de masse :

$$D = \frac{C_o^{\text{eq}}}{C_a^{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_r} \quad (32)$$

Si l'on considère que le processus de transfert est en régime quasi-stationnaire, alors les flux dus à la diffusion et à la réaction chimique sont approximativement égaux :

$$J = k_f \cdot C_a^i - k_r \cdot C_o^i = k_a \cdot (C_a - C_a^i) = k_o \cdot (C_o^i - C_o) \quad (33)$$

Pour exprimer le flux de transfert de matière de manière globale en présence d'une réaction chimique interfaciale, deux nouveaux termes interviennent : C_a^{i*} et C_o^{i*} qui sont les concentrations de soluté à l'interface dans la phase considérée, en équilibre avec la concentration interfaciale de l'autre phase (C_o^i ou C_a^i).

Par conséquent, à l'extraction, le transfert à l'interface est ralenti et les inégalités suivantes s'imposent :

$$C_a^{i*} > C_a^i \text{ et } C_o^{i*} < C_o^i \quad (34)$$

Les concentrations de soluté à l'interface ne sont plus en équilibre thermodynamique et le coefficient de distribution s'écrit :

$$D = \frac{C_o^{i*}}{C_a^i} = \frac{C_o^i}{C_a^{i*}} \quad (35)$$

En introduisant les expressions (31), (32) et (35) le flux peut s'exprimer par :

$$J = k_f \cdot (C_a^i - C_a^{i*}) = k_r \cdot (C_o^{i*} - C_o^i) \quad (36)$$

L'évolution de la concentration peut être décrite par l'égalité suivante :

$$C - C^* = (C - C^{i*}) + (C^{i*} - C^i) + (C^i - C^*) \quad (37)$$

Il en découle l'expression de la cinétique globale en phase aqueuse et phase organique respectivement :

$$\frac{1}{K_A} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{D \cdot k_o} + \frac{1}{k_f} \quad (38)$$

$$\frac{1}{K_O} = \frac{1}{k_o} + \frac{D}{k_a} + \frac{D}{k_f} \quad \text{avec} \quad K_O \cdot D = K_A \quad (39)$$

Un terme lié à la réaction chimique est donc ajouté à l'expression de la résistance globale au transfert :

$$R_g = \frac{1}{K_g} = (R_{\text{diff}})_{\text{org}} + (R_{\text{diff}})_{\text{aq}} + R_{\text{chim}} \quad (40)$$

où R_{chim} est la résistance liée à la réaction chimique en phase aqueuse ou en phase organique :

$$R_{\text{chim A}} = \frac{1}{k_f} \quad \text{et} \quad R_{\text{chim O}} = \frac{D}{k_f} \quad (41)$$

La Figure 7 illustre les différentes composantes caractéristiques du transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique en présence d'une réaction chimique d'extraction supposée à l'interface.

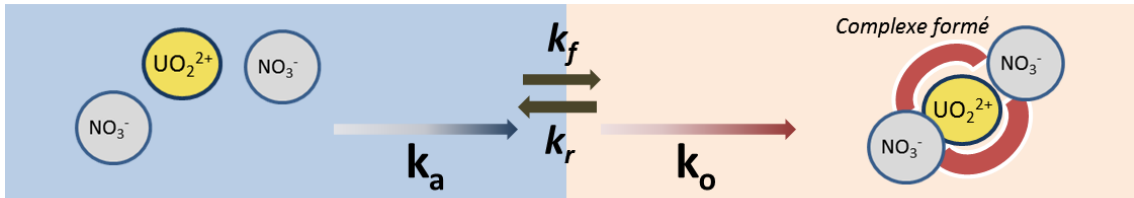


Figure 7 - Identification des différentes composantes au transfert de matière : exemple de l'extraction d'U(VI) par le solvant

2.3 Identification des régimes de transfert en extraction liquide-liquide

Le transfert du soluté d'une phase dans l'autre, menant à l'équilibre thermodynamique entre ces deux phases, s'effectue selon deux processus distincts : un processus de diffusion des espèces dans les deux phases et un processus chimique de réaction(s) entre ces espèces. La cinétique du transfert peut être contrôlée selon trois régimes différents :

- si la contribution diffusionnelle est négligeable, c'est-à-dire si la diffusion des espèces s'effectue de façon rapide vis-à-vis de la réaction chimique, la cinétique de la réaction chimique est limitante et le régime est de **nature chimique**,
- si la diffusion limite la cinétique de transfert, nous parlerons de **régime diffusionnel**,
- si les deux processus interviennent de façon comparable, le régime de transfert est alors **mixte**.

Par ailleurs, certains paramètres hydrodynamiques peuvent interférer dans la cinétique de transfert, comme l'agitation des phases influence l'épaisseur des couches de diffusion. Ainsi, le processus limitant dans le cas d'une faible agitation peut être la diffusion même si la réaction chimique est lente. Au contraire, à forte agitation, l'épaisseur du film diffusionnel diminue, ce qui abaisse la résistance diffusionnelle au transfert. La réaction chimique peut alors devenir cinétiquement déterminante. La cinétique d'extraction devient alors indépendante de l'agitation. Ces explications théoriques peuvent être schématisées de la façon suivante (Figure 8) :

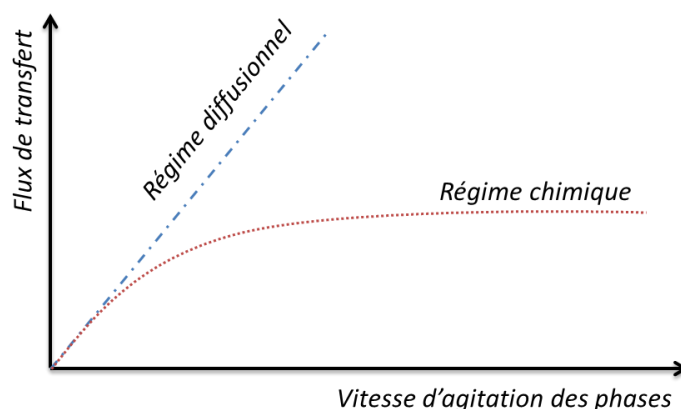


Figure 8 - Schéma théorique sur l'identification des régimes cinétiques

Il n'est toutefois pas juste de considérer que l'existence d'un palier indique forcément un régime d'ordre chimique. En effet, il est souvent difficile d'identifier le type de régime lors d'un transfert en extraction liquide-liquide car de nombreux paramètres, en plus de l'agitation, interviennent comme la viscosité, la composition chimique du milieu, paramètres qui sont de plus interdépendants. Par exemple le « slip - effect », phénomène de glissement, peut intervenir lors du transfert dans des cellules d'extraction. A très forte agitation, le fluide peut glisser le long des pales d'agitation et n'est pas plus agité qu'à des vitesses de pales plus faibles.

De plus, le régime cinétique est influencé par le type de technique de mesure cinétique où les paramètres hydrodynamiques du système d'extraction mis en œuvre doivent être bien connus.

2.4 Influence de la température

La température a une influence sur le **coefficient de diffusion** du soluté. Il a été constaté, pour certains systèmes chimiques, que le coefficient de diffusion en phase aqueuse augmente d'environ 2 % par degré Celsius ¹⁶ suivant l'équation :

$$D = D_{\text{org}} \cdot e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (42)$$

où D_{org} est le coefficient de diffusion à $T=T_0$, T étant la température. R est la constante des gaz parfaits et E_a , l'énergie d'activation relative à D .

La valeur de cette énergie est utilisée par Danesi et Pushlenkov¹⁷ pour déterminer de façon approximative le type de régime de transfert. L'énergie d'activation est déterminée à partir de la loi d'Arrhénius, qui traduit l'influence de la température sur le transfert global selon :

$$K_g = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (43)$$

D'après les auteurs, l'énergie d'activation serait inférieure à 20 kJ.mol⁻¹ en régime diffusionnel et supérieure à 40 kJ.mol⁻¹ en régime chimique. Enfin, pour un régime mixte, il a été observé que $20 < E_a < 40$ kJ.mol⁻¹.

L'énergie d'activation reste toutefois un simple indicateur car la température influe également sur la tension interfaciale et la viscosité des phases. De manière générale, une énergie d'activation élevée indique probablement un transfert chimiquement contrôlé tandis qu'une énergie d'activation plus faible empêche de statuer sur le régime de transfert (mixte, chimique ou diffusionnelle ?) ^{17 18}.

3 Présentation des techniques de mesure de cinétique

3.1 Technique de la goutte unique

3.1.1 Description

Cette technique met en jeu deux phases distinctes (aqueuse et organique) immiscibles. Cette méthode, déjà employée pour l'étude de transfert des actinides en extraction liquide-liquide par divers solvants¹⁹⁻²¹ a été décrite par Nitsch en 1965²⁰. Elle consiste à mesurer l'échange de matière entre une goutte de diamètre connu appelée phase dispersée et une phase continue située dans la colonne à température constante (thermostatée).

La goutte, de phase organique ou aqueuse, est produite à l'extrémité d'un capillaire et se déplace dans la colonne. Le transfert de matière a lieu pendant le trajet de la goutte jusqu'à ce qu'elle soit récupérée par un collecteur situé à l'autre extrémité. L'origine du nom goutte « unique » provient du fait que le transfert étudié est mathématiquement décrit en considérant une seule goutte, isolée et n'interagissant pas avec d'autres gouttes. La technique de la goutte unique permet deux fonctionnements (Figure 9) :

Le fonctionnement aqueux continu (FAC) - goutte de phase organique

Il s'agit de la méthode de la goutte montante. La phase dispersée sous forme de gouttes est la phase organique, généralement de plus faible densité que la phase continue (la phase aqueuse). Dans ce cas, le capillaire chargé d'injecter les gouttes se situe en bas de la colonne et le collecteur en haut.

Le fonctionnement organique continu (FOC) - goutte de phase aqueuse

La phase aqueuse constitue, cette fois-ci, la phase dispersée et la phase continue correspond à la phase organique.

Les dispositifs d'injection et de récupération des gouttes sont permutés, pour conduire à la configuration goutte tombante ou descendante.

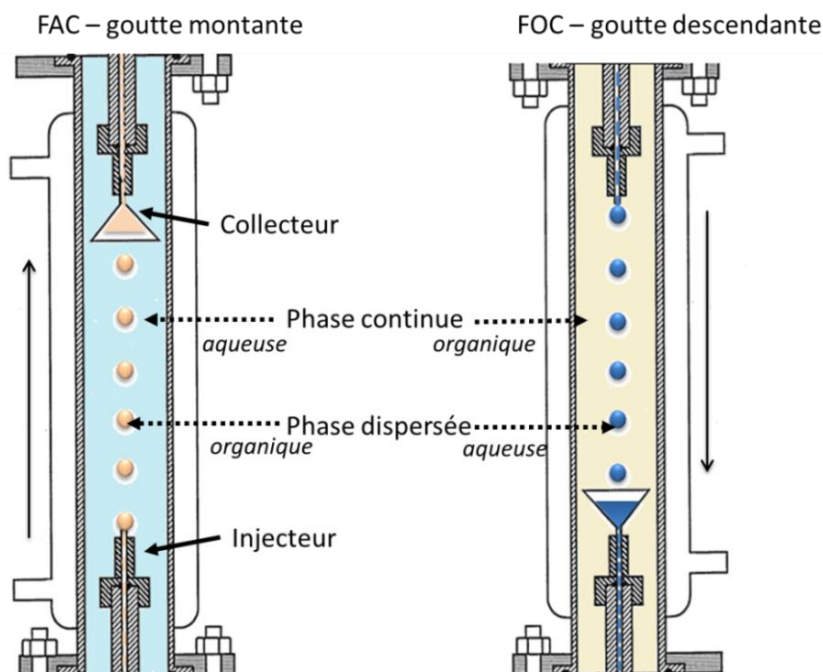


Figure 9 - Colonne de la goutte unique en fonctionnement FAC et FOC

3.1.2 Avantages et inconvénients de la technique

La technique de la goutte unique permet en principe le contrôle de la taille des gouttes et donc de l'aire interfaciale. Les gouttes sont produites à l'extrémité d'une aiguille et sont récupérées dans un entonnoir. C'est au cours de leur déplacement que le transfert de matière a lieu. Le transfert de matière se produisant dès la formation de la goutte et se poursuivant dans le collecteur, le travail à plusieurs hauteurs permet de soustraire les effets d'extrémités²². La technique requiert un matériel relativement simple à utiliser et une analyse des phases en sortie de colonne assez aisée.

Il est cependant difficile de connaître l'hydrodynamique à la surface des gouttes comme à l'intérieur de celles-ci car elle est variable selon les conditions expérimentales et le système chimique utilisé. Ainsi, la taille des gouttes influe sur la contribution de la diffusion moléculaire, les phénomènes de turbulence interfaciale et les mouvements de convection au sein des gouttes. Par ailleurs, le coefficient de transfert de masse doit être compris entre 10^{-7} et 10^{-4} m.s^{-1} car une cinétique lente nécessite une colonne de grande hauteur et, pour une cinétique rapide, le transfert peut avoir lieu intégralement pendant la formation de la goutte.

3.1.3 Etablissement du modèle cinétique

La technique cinétique permet la **détermination du coefficient global de transfert K_{Org} ou K_{Aq}** suivant la composition de la goutte. Le flux de matière est déterminé en mesurant le temps de parcours de la goutte (entre l'injecteur et le collecteur en prenant en compte les effets de bord), les concentrations avant et après transfert de matière et la dimension de la goutte.

Suivant les conditions opératoires, le transfert de matière s'effectue soit de la goutte vers la phase continue, soit de la phase continue vers la goutte.

3.1.3.1 Transfert de la phase continue vers la phase dispersée

En appliquant la théorie des films de diffusion, le bilan matière relatif à la goutte entre les instants t et $t + dt$ se traduit par :

$$V_d \cdot C_d(t + dt) = V_d \cdot C_d(t) + J \cdot S_d \cdot dt \quad (44)$$

avec C_d , la concentration de l'élément (ou soluté) dans la phase dispersée supposée homogène, S_d la surface de la goutte et V_d le volume de la goutte.

Le flux de matière transféré J vaut :

$$J = K_g \cdot (C_d^* - C_d) \quad (45)$$

K_g est le coefficient de transfert global relatif à la goutte, C_d^* est la concentration du soluté dans la goutte en équilibre avec la concentration du soluté dans la phase continue et C_d , la concentration moyenne dans la goutte, mesurable par l'expérimentateur à la récupération des gouttes.

Par le bilan matière :

$$\frac{dC_d}{(C_d^* - C_d)} = \frac{K_g \cdot S_d}{V_d} dt \quad (46)$$

L'intégration de la relation (46), conduit à :

$$\ln\left(\frac{C_d^* - C_d}{C_d^* - C_d^0}\right) = \ln\left(1 - \frac{C_d}{C_d^*}\right) = \ln(1 - E) = -\frac{K_g \cdot S_d}{V_d} t \quad (47)$$

avec $C_d^0 = 0$ dans le cas où le soluté est initialement contenu dans la phase continue.

L'efficacité de transfert E relative à la goutte correspond au rapport de la concentration du soluté dans la goutte et de sa concentration quand elle est en équilibre avec la phase continue.

$$E = \frac{C_d}{C_d^*} = \left(\frac{C_o}{C_o^*}\right)_{FAC} = \left(\frac{C_a}{C_a^*}\right)_{FOC} \quad (48)$$

Cette efficacité est accessible par l'expérimentateur d'après la relation :

$$D = \frac{C_o^*}{C_a} = \frac{C_o}{C_a^*} \quad (49)$$

3.1.3.2 Transfert de la phase dispersée vers la phase continue

En tenant compte de la diminution de la concentration en soluté de la goutte, le bilan et le flux s'écrivent :

$$V_d \cdot C_d(t + dt) = V_d \cdot C_d(t) - J \cdot S_d \cdot dt \quad (50)$$

$$J = K_g \cdot (C_d - C_d^*) \quad (51)$$

Soit :

$$\frac{-dC_d}{(C_d - C_d^*)} = \frac{K_g \cdot S_d}{V_d} dt \quad (52)$$

Le soluté est initialement présent dans la phase dispersée, dans ce cas, $C_d^* = 0$ car à l'équilibre et pour un temps suffisamment long de trajet, la goutte aura transféré la totalité du soluté.

Ceci conduit à l'égalité suivante :

$$\ln\left(\frac{C_d - C_d^*}{C_d^0 - C_d^*}\right) = \ln\left(1 - \frac{C_d^0 - C_d}{C_d^0}\right) = \ln(1 - E) = -\frac{K_g \cdot S_d}{V_d} t \quad (53)$$

Pour ce type de transfert, l'efficacité E du transfert relative à la goutte a pour expression :

$$E = \frac{C_d^0 - C_d}{C_d^0} \quad (54)$$

En conclusion, l'équation mathématique a pour formule générale :

$$\ln(1 - E) = -\frac{6}{d} K_g t + \text{cst} \quad (55)$$

$$\frac{S_d}{V_d} = \frac{4\pi r^2}{(4/3)\pi r^3} = \frac{6}{d} \quad (56)$$

d étant le diamètre de la goutte, en supposant que la goutte est sphérique

3.1.4 Hydrodynamique des gouttes

3.1.4.1 Généralités

L'hydrodynamique des gouttes ainsi que l'écoulement à la surface de celles-ci sont des phénomènes complexes à décrire. Ils dépendent des propriétés physico-chimiques des phases mais aussi de la taille et de la vitesse de déplacement de la goutte. Dans un système d'extraction liquide-liquide, la dynamique des fluides et la cinétique de transfert sont liées par différents phénomènes situés au voisinage de l'interface comme la déformation, l'oscillation des gouttes, la présence d'une circulation interne et des phénomènes de turbulence. Un phénomène de transport supplémentaire peut également avoir lieu le long de l'interface sous l'effet d'un gradient de tension superficielle et d'un gradient de température; il s'agit de la convection *Marangoni*.

La Figure 10 illustre de manière schématique l'hydrodynamique d'une goutte dans un fluide immobile.

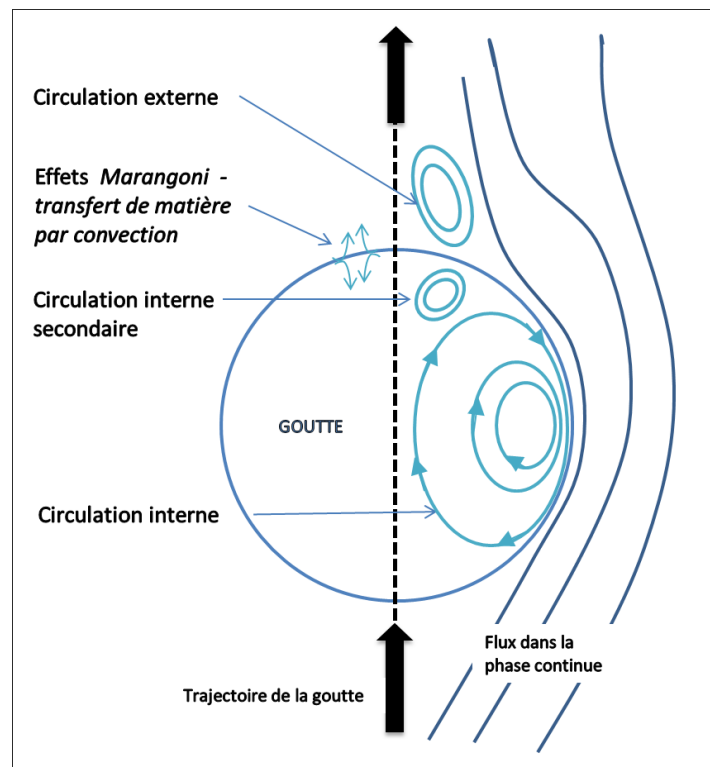


Figure 10 - Phénomènes hydrodynamiques d'une goutte dans un fluide immobile

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu au cours du transfert, Clift et al.²³ ont montré en 1978 que la forme des gouttes, le nombre de Reynolds, le rapport des viscosités, le rapport des masses volumiques de la phase dispersée et de la phase continue et le nombre d'Eötvös, jouent un rôle important dans l'écoulement de la goutte.

Le nombre de Reynolds représente le rapport des forces d'inertie et des forces de viscosité et permet de caractériser la nature des écoulements :

$$Re = \frac{u_d \cdot d_d}{\nu_c} = \frac{\rho_c \cdot u_d \cdot d_d}{\mu_c} \quad (57)$$

Avec u_d la vitesse de la goutte dans la colonne, d_d le diamètre de la goutte, ν_c la viscosité cinématique de la phase continue, μ_c la viscosité dynamique de la phase continue et ρ_c la masse volumique de la phase continue.

Le nombre d'Eötvös compare l'importance des effets de flottabilité à celle des effets capillaires,

$$Eo = \frac{g \Delta \rho d^2}{\gamma} \quad (58)$$

où γ est la tension superficielle, g l'accélération gravitationnelle et $\Delta \rho$ la différence de densité entre les deux phases et d , le diamètre des gouttes.

Les différentes formes de goutte en fonction du nombre de Reynolds et Eötvös ont été décrites dans le diagramme de Clift²³ (Figure 11).

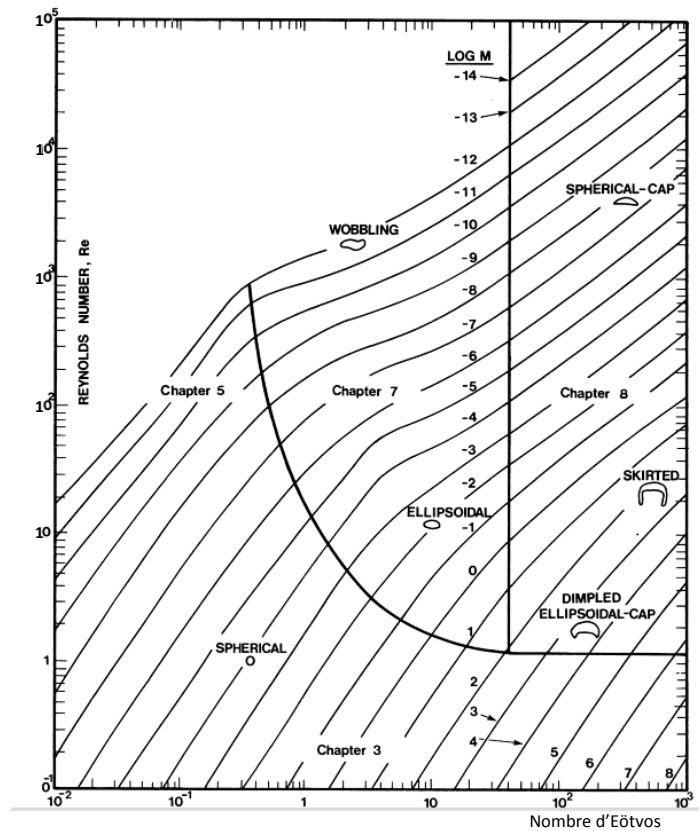


Figure 11 - Diagramme de Clift

La Figure 11 indique que pour des grands nombres d'Eötvös, la goutte tend vers une déformation plus marquée à l'arrière. Pour des grands nombres de Reynolds, la goutte devient ellipsoïdale.

L'étude du transfert de matière associé aux phénomènes hydrodynamiques peut se révéler délicate du fait de la déformation des gouttes pouvant apparaître au cours du déplacement. La plupart des auteurs préfèrent négliger ces déformations, et émettent l'hypothèse d'une particule fluide strictement sphérique, hypothèse nécessaire pour l'établissement du modèle cinétique. Suivant leur exemple, nous considérerons par la suite que **la goutte est sphérique** dans nos expériences en goutte unique.

3.1.4.2 Vitesse de déplacement et diamètre des gouttes

La vitesse de déplacement d'une goutte v_d en fonction de son diamètre a été étudiée par Hadamard²⁴ et Rybczynski²⁵. Pour une goutte sphérique qui n'est soumise ni à des déformations ni à des oscillations, et en écoulement laminaire ($Re < 1$) à très faible vitesse, les auteurs ont établi, à partir de la loi de Stokes, l'équation suivante :

$$v_d = \frac{2}{3} \frac{d^2 g |\rho_d - \rho_c|}{\mu_c} \frac{\mu_c + \mu_d}{3\mu_c + 2\mu_d} \quad (59)$$

où ρ_d et ρ_c sont les densités de la phase dispersée (goutte) et de la phase continue respectivement, μ_d et μ_c , les viscosités dynamiques de la goutte et de la phase continue respectivement.

Pour un régime d'écoulement plus important ($Re > 1$), la goutte se comporte différemment selon la taille et la vitesse de déplacement des gouttes (Figure 12).

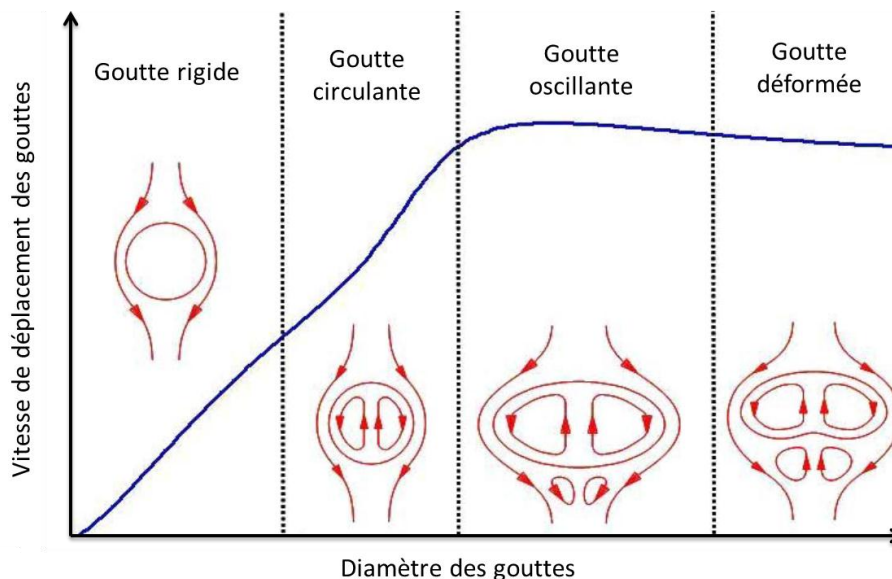


Figure 12 - Vitesse des gouttes en fonction du diamètre

De manière générale, les gouttes de petite dimension ($d < 1$ mm) se comportent comme des sphères rigides et au fur et à mesure que le diamètre augmente, une circulation interne à la goutte apparaît associée à une mobilité de la surface ($2 < d < 3$ mm). Cette circulation est majoritairement due aux forces de cisaillement situées à l'interface. De plus, lorsque le diamètre dépasse 3 mm, la goutte commence à décrire une trajectoire sinusoïdale et se met à osciller, sa vitesse diminuant fortement pour se stabiliser. Au-delà d'un diamètre de 4 mm, la goutte se déforme et sa vitesse se stabilise. Il arrive parfois que les gouttes se séparent en deux quand leur diamètre est suffisamment grand²⁶.

De nombreuses études recensent des modèles décrivant le comportement des gouttes en fonction de la vitesse de déplacement et du diamètre. La plupart de ces modèles, ayant recours à des corrélations empiriques, ne prennent pas en compte la présence d'un transfert de matière ainsi que les instabilités interfaciales. A ce jour, les travaux de Henschke, Kraume, Pfennig et Wegener²⁶⁻²⁸ sont les plus complets. Ils traitent de la dynamique des fluides des gouttes associée au transfert de matière et aux instabilités interfaciales de type convection Marangoni. Plus précisément, Henschke a développé un modèle permettant d'exprimer la vitesse de déplacement des gouttes pour n'importe quel diamètre. Ce modèle permet d'établir une transition entre chaque comportement de goutte décrit préalablement. La description mathématique de ce modèle figure en Annexe F de ce manuscrit.

3.1.5 Théories et corrélations empiriques pour décrire le transfert

La plupart des modèles de transfert de matière en extraction liquide-liquide considèrent un volume d'échange grand, voire identique entre les deux phases. La méthode de la goutte unique ne peut satisfaire intégralement ce modèle car la phase dispersée (la goutte) est d'un volume très inférieur à la phase continue. De plus, le cœur des phases est également supposé parfaitement agité, ce qui n'est pas le cas pour les gouttes. La technique de la goutte unique permet l'obtention directe du coefficient global de transfert mais ne donne pas accès aux coefficients partiels dans chacune des phases. Cette difficulté a amené plusieurs auteurs à établir des modèles et des corrélations pour décrire le transfert dans une goutte et dans une phase continue. Les travaux de Kumar et Hartland²⁹ rassemblent l'essentiel de ces corrélations dont les plus utilisées sont représentées dans les paragraphes suivants.

3.1.5.1 Modèles proposés dans le cas du transfert au sein d'une goutte

La description mathématique du transfert dans une goutte est complexe et devrait prendre en considération les différents modes de transfert de masse (diffusion et convection). De nombreux auteurs ont proposé des modèles de transfert selon différents critères (hydrodynamique de la goutte, temps de transfert, présence ou non d'instabilité interfaciale etc...). Les modèles suivants sont les plus utilisés et supposent une résistance au transfert dans la phase continue négligeable, ainsi qu'une résistance chimique mineure, soit $R_{\text{continu}} \approx R_{\text{chim}} \ll R_g$:

Modèle de Newman - goutte rigide³⁰

Dans le modèle de Newman ou modèle de la goutte rigide (généralement $Re < 1$), le transfert est contrôlé par une diffusion moléculaire pure sans circulation interne et l'expression du coefficient de transfert est de la forme suivante :

$$k_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(\frac{-4n^2 \pi^2 D t}{d^2} \right) \right] \quad (60)$$

Pour le cas particulier d'un long temps de contact, seul le premier terme de la série peut être considéré :

$$k_d = \frac{2\pi^2}{3} \cdot \frac{D}{d} \quad (61)$$

Ce modèle est valable pour des gouttes de petite taille, typiquement inférieures à 1 mm de diamètre, et conduit généralement à des faibles valeurs du coefficient de transfert.

Modèle de Kronig et Brink - goutte à circulation laminaire³¹

Ce modèle suppose que le transfert se fait par diffusion laminaire avec circulation interne (généralement $Re > 1$), induite par un mouvement relatif à la phase continue. La diffusion se produit entre les lignes de courant comme l'illustre la Figure 13. Le coefficient de transfert, pour des temps suffisamment longs, s'exprime de la manière suivante:

$$k_{d,\text{circulation}} = 2,25 \frac{2\pi^2}{3} \cdot \frac{D}{d} \quad (62)$$

Cette expression revient à écrire $k_{d,\text{circulation}} = 2,25 \cdot k_{d,\text{rigide}}$ traduisant que la circulation augmente d'un facteur 2,25 la cinétique de transfert dans la goutte.

Modèle de Handlos et Baron - goutte à circulation turbulente et/ou oscillante³²

Ce modèle est utilisé dans le cas d'une circulation turbulente à l'intérieur de la goutte, pour un grand nombre de Reynolds, (généralement $Re > 100$) et pour une taille de goutte supérieure à 1 mm de diamètre (Figure 13). Dans ce cas, le transfert de masse est contrôlé par une diffusion turbulente et pour des longs temps de contact, l'expression du coefficient de transfert est :

$$k_d = 0,00375 \cdot \frac{u_d}{1 + \frac{\mu_d}{\mu_c}} \quad (63)$$

$\frac{\mu_d}{\mu_c}$ est le rapport des viscosités dynamiques des phases dispersée (d) et continue (c).

Il est à noter que cette expression ne dépend pas du coefficient de diffusion moléculaire $\mathcal{D}$.

Par ailleurs, certains auteurs utilisent également le modèle de Handlos et Baron dans le cas de gouttes oscillantes. Cependant, des écarts ont été rencontrés et des modèles alternatifs ont été proposés²⁹.

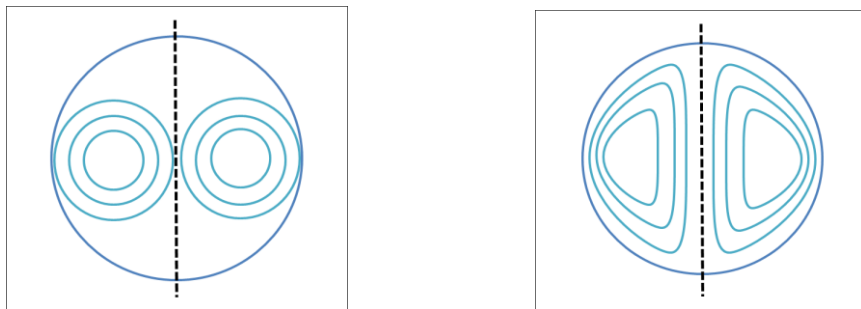


Figure 13 - Modèles de Kronig et Brink (gauche) et Handlos et Baron (droite)

3.1.5.2 Théories et corrélations pour décrire le transfert en phase continue

Le transfert de masse autour d'une goutte est aussi affecté par la combinaison dans la phase continue des mécanismes de diffusion moléculaire, de la convection naturelle et de la convection forcée. Plusieurs grandeurs permettent de définir ces influences et sont décrites sous la forme de corrélations dépendantes des régimes d'écoulement du fluide autour de la goutte, ainsi que de la mobilité de la surface de la goutte, caractérisée par la vitesse du fluide entourant la goutte.

La majorité des travaux présentent des corrélations utilisant les nombres adimensionnels de Sherwood, Péclet, Reynolds et Schmidt de la forme :

$$Sh = C1 + C2 \cdot Re^{n1} \cdot Sc^{n2} \quad (64)$$

Les nombres adimensionnels

- La valeur du coefficient de transfert diffusionnel dans la phase continue k_c est écrite en utilisant le nombre adimensionnel de Sherwood. Ce nombre caractérise l'importance de la cinétique du transfert par rapport au transfert diffusionnel moléculaire :

$$Sh = \frac{k_c \cdot d_d}{\mathcal{D}_c} \quad (65)$$

k_c le coefficient de transfert de masse dans la phase continue, d_d le diamètre de la phase dispersée et $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion du soluté dans la phase continue.

- Le nombre de Schmidt représente le rapport entre la viscosité cinématique et le coefficient de diffusion du soluté transféré. Il permet de caractériser les écoulements lorsque la viscosité et le transfert de matière interviennent simultanément :

$$Sc = \frac{\nu_d}{\mathcal{D}_c} \quad (66)$$

- Enfin, le nombre adimensionnel de Péclet, Pe , sera également utilisé. Il traduit le rapport des effets convectifs et de la diffusion moléculaire lors du transfert de matière. Pour $Pe < 1$, le transfert est dominé par la convection et quand $Pe > 1$, c'est la diffusion qui domine le transfert :

$$Pe = \frac{u_d \cdot d_d}{\mathcal{D}_c} \text{ avec } Pe = Re \cdot Sc \quad (67)$$

avec u_d , la vitesse de la goutte dans la colonne.

Selon les différents cas étudiés, de nombreuses corrélations empiriques s'appuyant sur ces nombres adimensionnels ont été développées. Les plus courantes sont décrites par la suite en fonction des différents modèles de la goutte et du régime d'écoulement, caractérisé par le nombre de Reynolds.

Corrélation en phase continue pour des gouttes rigides

Lorsque la mobilité de l'interface est très faible et que le transfert est proche de celui des gouttes rigides ($Re \ll 1$ et $Pe > 100$), Friedlander, Lochiel et Calderbank^{33,34} ont proposé la relation suivante :

$$Sh_c = 0,99 \cdot Pe^{\frac{1}{3}} \quad (68)$$

Pour des nombres de Reynolds intermédiaires ($1 < Re < 100$), Brauer a établi une corrélation empirique de structure différente basée sur des résultats numériques des équations de diffusion³⁵:

$$Sh_c = 2 + \left[\frac{0,66}{1 + Sc_c} + \frac{Sc_c}{1 + Sc_c} \left(\frac{0,79}{Sc_c^{1/6}} \right) \right] \frac{Pe_c^{1,7}}{1 + Pe_c^{1,2}} \quad (69)$$

Enfin, Lochiel et Calderbank, pour des nombres de Reynolds élevés, ont obtenu la corrélation suivante :

$$Sh_c = 0,7 \cdot Re^{\frac{1}{2}} Sc_c^{\frac{1}{3}} \quad (70)$$

Corrélation en phase continue pour des gouttes à circulation interne

Lorsque la surface de la goutte devient mobile, une circulation interne intervient et le transfert en phase continue doit prendre en compte ces phénomènes hydrodynamiques.

Lorsque $Re \leq 1$, Lochiel et Calderbank proposent:

$$Sh_c = 0,65 \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{\mu_d}{\mu_c}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot Pe_c^{\frac{1}{2}} \quad (71)$$

Lorsque le nombre de Reynolds est élevé, $Re \gg 1$, Boussinesq^{36,37}, en utilisant l'hypothèse d'un écoulement potentiel écrit :

$$Sh_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot Pe_c^{\frac{1}{2}} \quad (72)$$

3.1.5.3 Autres travaux et discussion

En dépit du grand nombre de travaux modélisant le transfert de matière dans les gouttes, les approches théoriques et empiriques restent imprécises et/ou incomplètes. Peu de modèles traduisent les comportements intermédiaires des gouttes (rigide -> circulante, circulante -> oscillante) et prennent en compte une résistance en phase continue. De plus, les auteurs considèrent souvent des temps de contact longs dont l'ordre de grandeur reste inconnu : approximation délicate à utiliser car ce temps dépend des propriétés physico-chimiques des phases et évolue d'un système à l'autre.

D'autres travaux, comme Kumar et Hartland, ont proposé une nouvelle corrélation généralisée. Ces travaux sont issus d'un nombre important de données expérimentales dont l'erreur sur la prédiction du coefficient de transfert de masse atteint 24,5 %²⁹. Plus récemment Henschke et Pfennig ont développé un nouveau modèle mathématique prenant en compte les instabilités interfaciales qui ne sont pas forcément liées à l'hydrodynamique (convection Marangoni essentiellement)^{28,38}.

Les études de Zheng décrivent également le transfert par convection Marangoni en utilisant une corrélation empirique développée par Steiner³⁹, corrélation basée sur l'équation de Newman. Toutefois, ces auteurs considèrent que la résistance dans la phase continue est négligeable pour pouvoir appliquer les modèles empiriques actuels. Il n'y a pas, à ce jour, de description analytique décrivant les phénomènes de convection associés à la diffusion dans les deux phases.

Les corrélations empiriques représentant le transfert de matière en phase continue sont nombreuses et sont applicables selon les valeurs du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt. Par conséquent, elles ne peuvent être utilisées sans risque et doivent être en accord avec les caractéristiques physico-chimiques du système. Dans ce contexte, et pour des nombres de Reynolds et de Schmidt connus ($100 < Re < 1200$ et $Sc > 1200$), Steiner a effectué une étude comparative des modèles existants pour l'estimation du nombre de Sherwood et a proposé une corrélation prenant en considération la transition entre goutte rigide et goutte circulante³⁹:

$$\frac{Sh_c - Sh_{c,rigide}}{Sh_{c,circ} - Sh_{c,rigide}} = 1 - \exp^{-4,18.10^{-3}.Pe^{0,42}} \quad (73)$$

avec $Sh_{c,circ}$ issu de la corrélation de Boussinesq et :

$$Sh_{c,rigide} = 2,43 + 0,775.Re^{\frac{1}{2}}Sc_c^{\frac{1}{3}} + 0,0103.ReSc_c^{\frac{1}{3}} \quad (74)$$

Par ailleurs, dans le cas des gouttes oscillantes, les travaux décrivant le transfert dans la phase continue sont peu nombreux et les conditions d'utilisation souvent absentes. Les phénomènes hydrodynamiques les plus importants et majoritairement étudiés concernent les comportements goutte rigide et goutte circulante.

3.2 Les cellules d'extraction à aire interfaciale constante

3.2.1 Historique

Proposée par Lewis en 1954, la première cellule d'extraction (Figure 14) est une cellule thermostatée à aire interfaciale constante (stable) qui permet le contact de deux liquides à travers une grille avec formation d'une interface définie⁴⁰. L'agitation se fait indépendamment dans chacune des phases et ne perturbe pas l'interface. Cette technique pose cependant quelques problèmes. En effet, la conception de la cellule ne permet pas de travailler à de très fortes vitesses d'agitation (formation d'un vortex), ce qui limite fortement le transfert interfacial. Il est également difficile d'obtenir des nombres de Reynolds égaux dans chaque phase pour gérer correctement la contribution diffusionnelle (méconnaissance de l'effet de la présence de la grille sur la cinétique et donc de la vitesse du soluté au voisinage de l'interface).

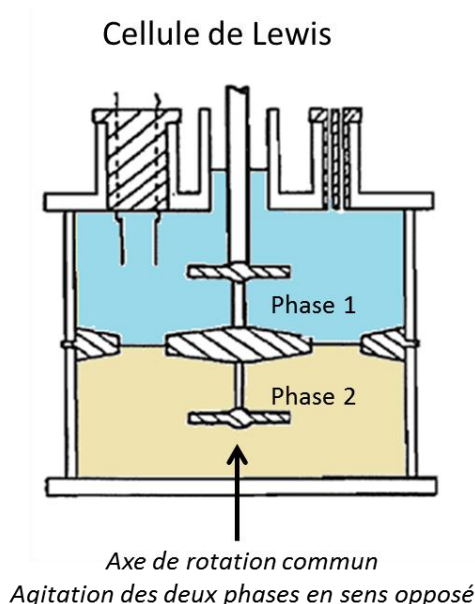


Figure 14 -Cellule de Lewis (1954)

Pour corriger ces défauts, des modifications majeures ont été apportées par Nitsch et Hillekamp⁴¹. Une seconde grille a été placée au niveau de l'interface. Celle-ci est alors emprisonnée entre les deux grilles, ce qui lui assure une bonne stabilité et permet une plus forte agitation. L'autre modification consiste à agiter indépendamment les phases dans des directions opposées l'une par rapport à l'autre.

En 1980, la taille et le système d'agitation de la cellule de Nitsch ont été modifiés par Danesi pour développer la cellule ARMOLLEX¹⁷ (ARgonne MOdified Lewis cell for Liquid-Liquid Extraction)(Figure 15). Enfin, dans le cadre de la thèse de V. Toulemonde⁴², la cellule ARMOLLEX a été remplacée par une cellule de même conception possédant une agitation magnétique et non mécanique.

La dernière modification apportée à la cellule ARMOLLEX a été effectuée par M. Dal Don, en construisant une cellule démontable, la cellule AMADEUS⁴³. Dal Don a fait varier la distance inter-grilles et par conséquent a changé la distance entre la pale d'agitation et la grille.

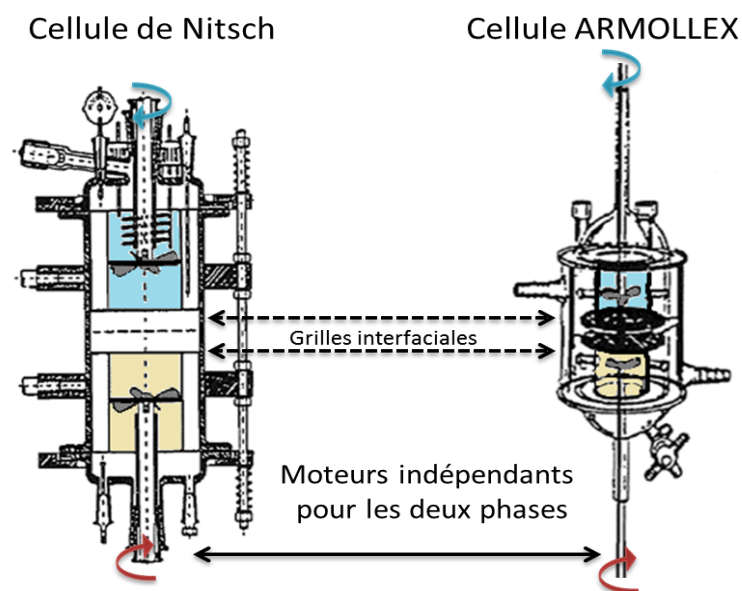


Figure 15 - Cellule de Nitsch et ARMOLLEX

3.2.2 Hydrodynamique de la cellule et agitation

L'agitation des phases fait intervenir des phénomènes hydrodynamiques (régimes d'écoulement) et mécaniques (cisaillement). Le type d'agitation dans les cellules d'extraction est majoritairement axial où l'écoulement du fluide est parallèle à l'axe du mélangeur. Cet écoulement permet une très bonne circulation du fluide et son renouvellement à l'interface tout en minimisant les forces de cisaillement.

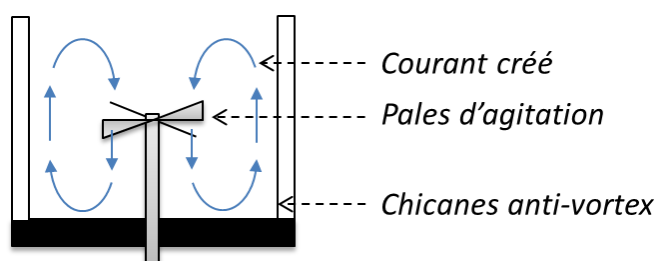


Figure 16 - Ecoulement axial du fluide dans la cellule

Afin de maîtriser au mieux la contribution diffusionnelle lors des études cinétiques, il est préférable d'avoir la même hydrodynamique dans chaque phase et que la vitesse de déplacement du fluide au voisinage de l'interface soit identique dans les deux phases. Ces conditions nécessitent de choisir des nombres de Reynolds égaux dans les deux phases.

En effet, le nombre adimensionnel de Reynolds dont l'expression diffère de l'équation (57) établit un lien direct entre **la vitesse d'agitation et les propriétés physico-chimiques** des phases tel que :

$$Re = \frac{\omega \cdot d^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (75)$$

avec d , le diamètre du mobile d'agitation (m), ω la vitesse d'agitation (tr.s^{-1}), ρ la masse volumique (kg.m^{-3}) et μ , la viscosité dynamique de la solution agitée (Pa.s).

3.2.3 Etablissement du modèle cinétique

Les cellules d'extraction permettent également de déterminer **le coefficient global de transfert** en phase aqueuse ou organique. Le modèle cinétique appliqué aux cellules d'extraction repose également sur la théorie du double film. Le transfert est considéré comme étant soumis à un régime diffusionnel dans les deux phases, couplé à un régime chimique dû à la réaction chimique de transfert à l'interface. Le flux de transfert de matière peut s'exprimer en fonction de la constante globale de transfert en phase aqueuse K_A , et en phase organique K_O :

$$J = K_A \cdot (C_a - C_a^*) = K_O \cdot (C_o^* - C_o) \quad (17)$$

En considérant un transfert de la phase aqueuse vers la phase organique, le bilan matière sur le soluté à extraire en phase aqueuse entre les instants t et $t + dt$ donne :

$$V \cdot C_a(t) = V \cdot C_a(t + dt) + J \cdot S \cdot dt \quad (76)$$

Les volumes des deux phases dans l'appareil sont égaux : $V = V_a = V_o$

$$-\frac{dC_a}{dt} = +\frac{dC_o}{dt} = K_A \cdot \left(C_a - C_o \frac{1}{D}\right) \cdot \frac{S}{V} \quad (77)$$

Sachant que la loi de conservation de matière donne, pour des volumes de phases identiques :

$$C_a^0 + C_o^0 = C_a + C_o = C_a^{eq} + C_o^{eq} \quad (78)$$

et

$$D = \frac{C_o^{eq}}{C_a^{eq}} \quad (1)$$

L'équation (76) devient :

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{S}{V} \cdot K_A \cdot \left(1 + \frac{1}{D}\right) (C_o^{eq} - C_o) \quad (79)$$

S étant la surface de contact entre les deux phases, V le volume des deux phases et D le coefficient de distribution du soluté entre les deux phases.

Après intégration et en considérant que seule la phase aqueuse contient initialement le soluté ($C_o^0 = 0$), la relation précédente donne :

$$\ln \left(\frac{C_o^{eq} - C_o}{C_o^{eq} - C_o^0} \right) = \ln \left(1 - \frac{C_o}{C_o^{eq}} \right) = -\frac{S}{V} \cdot K_A \cdot \left(1 + \frac{1}{D}\right) t \quad (80)$$

Les grandeurs sont accessibles expérimentalement et si le tracé de cette équation conduit bien à une droite, alors le coefficient global de transfert en phase aqueuse peut être déterminé par le calcul de la pente.

3.2.4 Avantages et inconvénients

Cette technique permet de bien maîtriser l'aire interfaciale d'échange et de travailler avec un degré de perturbation différent dans les deux phases pour des liquides ayant des viscosités très différentes (agitation indépendante et contrôle (théorique) du nombre de Reynolds). Toutefois, la présence de grilles rend l'étude cinétique délicate car le mouvement du fluide au voisinage de l'interface reste mal connu. Cela pourrait donc avoir une conséquence directe sur le transfert de masse.

Avec cette technique, il est possible dans certains cas de minimiser la contribution diffusionnelle au transfert en travaillant à forte agitation. Cela permet d'obtenir graphiquement un palier caractéristique d'un régime chimique. Cependant, en l'absence de grille, ce palier peut souvent correspondre à un régime mixte où les contributions diffusionnelle et chimique sont du même ordre de grandeur. Il est donc nécessaire de bien connaître le système au voisinage de l'interface, à savoir une interface stable et plane tout au long du transfert. De plus, l'utilisation des cellules d'extraction n'est pas forcément adaptée pour des cinétiques lentes car l'aire interfaciale est limitée par la géométrie de la cellule (nécessité de réduire la surface d'échange pour la précision des mesures), ni pour des cinétiques rapides puisque les fortes vitesses d'agitation peuvent conduire à négliger la contribution diffusionnelle et à obtenir directement le plateau caractéristique du régime chimique (ordre de grandeur des vitesses non donné).

3.3 Cellule à membrane tournante

La cellule à membrane tournante (Rotative Membrane Cell - RMC) est une méthode qui met en jeu une membrane imprégnée par une phase aqueuse ou organique dans laquelle cette phase est immobilisée par une membrane microporeuse dont elle est imprégnée. Cette technique a été développée par Jean-Pierre Simonin en 1998⁴⁴ en s'inspirant de techniques voisines :

- la Cellule tournante à diffusion (Rotating Diffusion Cell - RDC),
- la Cellule tournante stabilisée (Rotating Stable Cell - RSC).

3.3.1 Généralités

Développée par Albery en 1976⁴⁵, la RDC consiste en un cylindre, contenant une première phase A, plongé dans une phase B fixe, les phases étant séparées par un filtre Millipore. Albery a placé à l'intérieur du cylindre rotatif un cylindre percé fixe permettant d'agiter la phase aqueuse pendant le transfert vers la membrane (Figure 17).

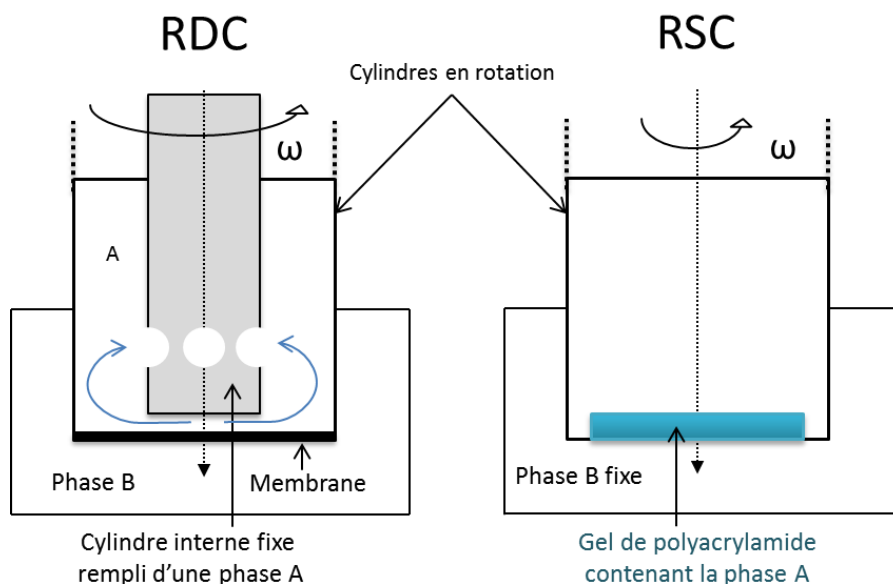


Figure 17 - Cellule RDC et RSC

L'hydrodynamique à l'intérieur du cylindre étant assez mal définie, le système de la RDC a été remplacé par un tube capillaire en verre rempli de gel de polyacrylamide contenant une solution aqueuse chargée en traceurs radioactifs en rotation dans une phase organique. Cette technique, appelée RSC, permet la détermination de l'espèce transférée pendant le contact en analysant le gel de polyacrylamide du capillaire par radiométrie⁴⁶. Afin de contrôler au mieux l'hydrodynamique de la cellule, d'augmenter la part de la contribution chimique dans le transfert mais aussi d'éviter les éventuelles interactions dues au gel de type « amide », celui-ci a été remplacé par une membrane de type téflon d'environ 100 μm d'épaisseur collée à la base du cylindre tournant⁴⁴, dans le cas de la RMC (Figure 18).

La membrane de la RMC est compatible tant avec des solutions aqueuses acides que des solvants aliphatiques, ce qui permet de l'imprégner avec une phase A (aqueuse ou organique) avant d'être plongée dans une phase B (organique ou aqueuse) selon que l'on étudie la cinétique en extraction ou en dés extraction.

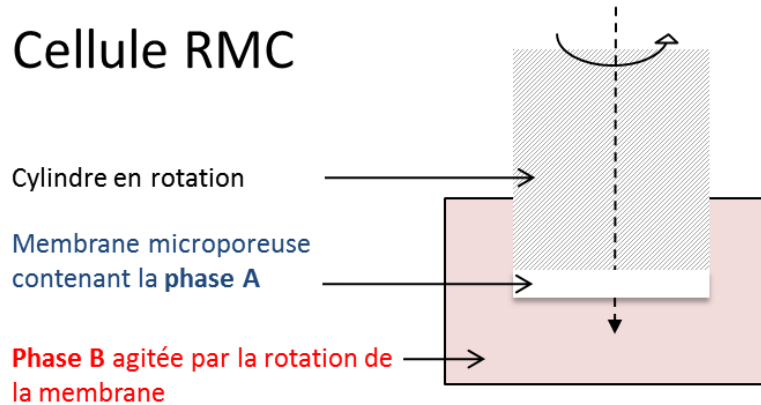


Figure 18 - Cellule RMC

3.3.2 Etablissement du modèle cinétique

Avec une hydrodynamique fixée (vitesse de rotation du cylindre), le transfert de matière a lieu entre la membrane (dont la porosité fixe l'aire interfaciale) contenant la phase A, et la phase B, dans laquelle est plongée la membrane. Connaissant au préalable les paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques, il est possible, en analysant la concentration du soluté dans la membrane et dans la phase extérieure, d'accéder à **la constante cinétique de réaction chimique de transfert**.

La membrane contient une phase A chargée en soluté. Elle crée une couche laminaire à l'interface, lorsque celle-ci est en rotation à une vitesse peu élevée. De plus, elle empêche toute convection dans la phase A. Le modèle cinétique nécessite principalement la connaissance des paramètres suivants :

- l'épaisseur de la membrane L ,
- la viscosité cinématique notée ν_B de la phase B,
- la surface réelle de contact S' entre les deux phases, avec $S' < S$,
- les coefficients de diffusion du soluté dans les deux phases.

3.3.2.1 Transfert du soluté dans la phase A

Soit C , la concentration de soluté dans la membrane au temps t et à la position x et le coefficient de diffusion du soluté dans la membrane $\mathcal{D}_A$. Dans l'hypothèse d'un transfert purement diffusif du soluté à travers la membrane (absence de convection), la loi de Fick s'applique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D}_A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (81)$$

3.3.2.2 Transfert du soluté dans la phase B

L'équation suivante due à Levich fait intervenir le terme convectif du transfert puisqu'il s'agit de la migration du soluté dans la phase⁴⁷.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_x \frac{\partial C}{\partial x} = \mathcal{D}_B \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (82)$$

avec $\mathcal{D}_B$, le coefficient de diffusion du soluté dans la phase B et u_x , la vitesse du fluide selon l'axe de transfert x.

De plus, en présence d'une réaction chimique située à l'interface et du premier ordre par rapport à la concentration de l'espèce étudiée, **la continuité des flux** donne :

$$-S' \cdot \mathcal{D}_A \frac{\partial C}{\partial x}(x = 0_-, t) = S \cdot \mathcal{D}_B \frac{\partial C}{\partial x}(x = 0_+, t) = S' \cdot [k_f C(t) - k_r C(t)] \quad (83)$$

avec k_f et k_r qui sont respectivement les constantes de vitesse de réaction allant de la phase A vers la phase B et réciproquement.

3.3.2.3 Pourcentage de soluté transféré

La proportion de soluté transféré peut être définie selon :

$$P(t) = \frac{1}{L} \int_{-L}^0 \frac{[C_0 - C(x, t)]}{C_0} dx \quad (84)$$

où C_0 est la concentration initiale (homogène) dans la membrane.

Toutefois, les équations de transfert ne pouvant pas être résolues mathématiquement de façon exacte, une bonne approximation de $P(t)$ a été établie :

$$P(t) \approx 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (85)$$

avec τ , le temps moyen de transfert de matière dans le système de la membrane vers la phase continue tel que :

$$\tau = \tau_A + \tau_B + \tau_f \quad (86)$$

τ peut-être décomposé en trois contributions, grâce à la transformée de Laplace pour les équations de transport⁴⁴. τ_f est le temps caractéristique de la réaction chimique interfaciale, τ_A représente le temps de diffusion dans les pores de la membrane jusqu'à l'interface et τ_B le temps nécessaire pour traverser le film de diffusion dans la phase B (Figure 19).

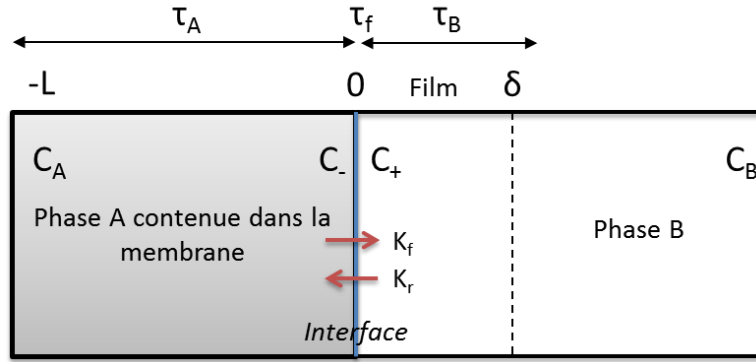


Figure 19 - Transfert de matière au sein de la RMC

Ces temps ont pour expression :

$$\tau_A = \frac{L^2}{3D_m} \quad \tau_B = \frac{L\sigma\delta}{DD_B} \quad \tau_f = \frac{L}{k_f} \quad (87)$$

avec L l'épaisseur de la membrane, σ sa porosité, δ l'épaisseur du film diffusionnel et D , le coefficient de distribution du soluté dans les deux phases tel que $D = \frac{k_f}{k_r}$ (k_f étant la constante cinétique du transfert de A vers B et k_r celle du transfert inverse) et D_m le coefficient de diffusion du soluté **dans la membrane**.

Ce coefficient n'est pas exactement le coefficient de diffusion du soluté en solution mais le **coefficient de diffusion « apparent »** car il intègre un facteur correctif dû à la **tortuosité λ** des pores de la membrane tel que⁴⁴ :

$$D_m = \frac{D_A}{\lambda} \quad (88)$$

où D_A est le coefficient de diffusion du soluté dans la phase A, en l'absence de membrane.

L'expression de l'épaisseur du film diffusionnel calculée par Levich (1962)⁴⁷ est :

$$\delta = 1,612 \frac{\delta_H}{Sc^{\frac{1}{3}}} \quad (89)$$

avec $\delta_H = \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$, l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique⁴⁷ en fonction de la viscosité cinématique ν et la vitesse de rotation ω .

3.3.3 Interprétation graphique

Lorsque la réaction chimique interfaciale est très rapide (k_f et $k_r \rightarrow \infty$, $D = \frac{k_f}{k_r}$), le transfert de matière est essentiellement gouverné par la diffusion, l'équation (86) se réduit alors à :

$$\tau_{\infty} = \tau_A + \tau_B \quad (90)$$

Dans les conditions expérimentales et en utilisant l'équation de pourcentage de soluté transféré, le graphique $-\ln(1-P)$ en fonction du temps permet d'obtenir une droite de coefficient directeur τ^{-1} (cf. eq. 85). Dans le cas d'une limitation diffusionnelle, cette droite a une pente maximum dont le coefficient directeur est égal à τ_{∞}^{-1} traduisant la limite diffusionnelle (Figure 20).

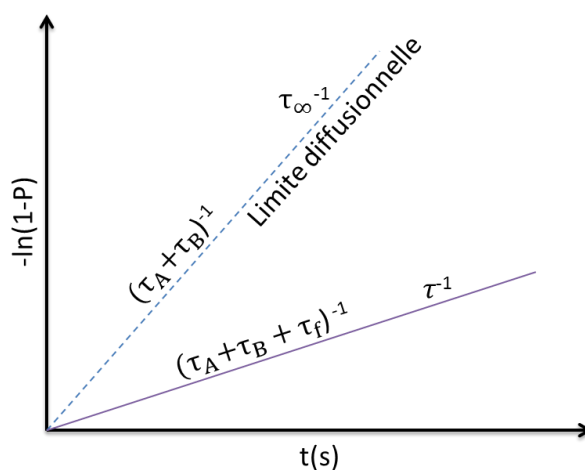


Figure 20 - Fonction $-\ln(1-P)$ traduisant le transfert de matière en RMC

3.3.4 Avantages et inconvénients de la technique

Cette technique permet à la fois un bon contrôle de l'hydrodynamique et l'augmentation de la part due à la réaction chimique. Facile à mettre en œuvre, elle nécessite de faibles volumes (5 mL pour la phase externe et quelques microlitres pour la phase déposée sur la membrane). La relative incertitude de cette technique réside dans la présence de la membrane dont la composition moléculaire est mal connue (protégée par brevet Millipore) et peut intervenir dans l'extraction du soluté (affinité avec l'extractant, le soluté et les groupements sulfonates greffés sur le squelette de Téflon de la membrane, capacité d'adsorption...). Par contre, la dimension macroscopique des pores (environ 0,5 μm) limite beaucoup l'effet potentiel de la membrane sur le transfert. De plus, ce type de membrane a de très faibles propriétés d'adsorption. Enfin, la faible quantité de phase déposée sur la membrane requiert l'utilisation de techniques d'analyses sensibles.

3.4 Choix des techniques pour la cinétique

Assez connues dans la littérature, la colonne à goutte unique et les cellules d'extraction permettent la détermination des coefficients globaux de transfert de masse englobant les composantes diffusionnelle et chimique du système étudié :

La technique de la **goutte unique** est la plus représentative des phénomènes hydrodynamiques apparaissant dans les contacteurs industriels (colonnes pulsées notamment). La circulation interne dans la goutte et les phénomènes hydrodynamiques externes dépendent de sa taille et des propriétés physico-chimiques du système. En s'appuyant sur des modèles et des corrélations empiriques, il est possible de caractériser le coefficient de diffusion moléculaire dans chaque phase et de favoriser l'identification des régimes cinétiques.

Concernant les cellules d'extraction, les caractéristiques comme le volume de la cellule, la taille et la forme des pales d'agitation ainsi que la taille de l'aire interfaciale ont un impact direct sur la stabilité de l'interface, l'homogénéité des phases et donc le coefficient de transfert de masse. En cas de présence des grilles interfaciales, une couche diffusionnelle persiste au voisinage de l'interface, influant ainsi sur le transfert. Si le nombre de Reynolds est calculable au voisinage de l'agitateur, ce n'est pas le cas au niveau de l'interface. De plus, une agitation indépendante permet de mieux maîtriser la vitesse du soluté à l'interface. Parmi les cellules d'extraction présentées, le choix s'est porté sur la **cellule de Nitsch** avec l'absence de grilles interfaciales et une agitation indépendante dans chaque phase dans le cadre de cette étude.

Enfin, la **RMC** permet de déterminer la constante chimique d'extraction mais également de déterminer le pourcentage des régimes présents (diffusionnel et/ou chimique). De plus, il est intéressant de l'exploiter par sa facilité de mise en œuvre ainsi que la faible quantité d'effluents produits.

Il est important de noter que la majeure partie des études cinétiques d'extraction liquide-liquide effectuées au CEA ont eu recours à la technique de la goutte unique et les cellules d'extraction (Lewis, ARMOLLEX...). Le choix de ces techniques a essentiellement été dicté par la rapidité de la cinétique d'extraction des nitrates d'actinides par le TBP et certains monoamides. Il est donc essentiel de s'appuyer sur ces travaux décrits dans le chapitre suivant pour les études avec les nouveaux extractants monoamides.

Chapitre II - Application à la cinétique d'extraction des nitrates d'actinides par le TBP et les extractants à fonction amide.

Les principales études recensées dans la littérature portent sur les cinétiques d'extraction des nitrates d'U(VI), de Pu(IV) et d'actinides trivalents par les monoamides, les diamides et le phosphate de tributyle (TBP). Il est intéressant de connaître les études effectuées avec ces systèmes extractants afin de comparer et d'évaluer la cinétique de transfert avec le mélange DEHiBA/DEHBA. Les techniques ayant conduit à l'obtention de valeurs rapportées sont essentiellement la goutte unique, la cellule ARMOLLEX et la cellule de Lewis.

1 Cinétique de transfert du nitrate d'uranyle et de plutonium par le TBP

La cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le tributyle phosphate a été largement étudiée. Les techniques mises en jeu ont permis d'obtenir des informations sur l'influence de plusieurs paramètres comme **l'aire interfaciale** (taille de goutte), la **vitesse d'agitation** en cellule d'extraction, la température mais aussi la variation de concentration des espèces en présence.

1.1 Principales données cinétiques d'extraction du nitrate d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP

De manière générale les coefficients globaux de transfert d'U(VI) et Pu(IV) obtenus par goutte unique sont de l'ordre de $(8 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Les coefficients globaux acquis par les cellules d'extraction sont en moyenne 10 fois plus faibles que ceux obtenus par goutte unique. Il n'est pas possible de comparer les résultats entre eux car chaque étude présente des conditions expérimentales différentes comme la taille de goutte, la vitesse d'agitation et l'aire interfaciale de la cellule d'extraction, paramètres déterminants pour le transfert de matière. Les tableaux suivants (Tableau 1 et Tableau 2) regroupent les données cinétiques obtenues par différents auteurs pour la technique de la goutte unique ainsi que la cellule de Lewis.

Tableau 1 - Données cinétiques obtenues lors de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP en cellule de Lewis

Auteurs	Vitesse (tr min ⁻¹)	Volume (cm ³) Aire spécifique (cm ⁻¹)	T (°C)	TBP	[HNO ₃]	[M ⁿ⁺] (mol L ⁻¹)	K _g [m s ⁻¹]	Régime identifié
Shchepetilnikov ⁴⁸	200	V=4 a=1,23	25	30 %	2,4 M	[U(VI)] = 0,08	15.10⁻⁶	Diffusionnel
						[U(VI)] = 0,8	5.10⁻⁶	
Pushlenkov ⁴⁹	300	V=4 a=1,23	20	30 %	2 M	0,2<[U(VI)]<0,8	2,2 à 4.10⁻⁶	Diffusionnel
						[Pu(IV)] = 0,01	2,2.10⁻⁶	
Fomin ⁵⁰	100	a=0,185	20	30 %	3,6 M	0,2<[Pu(IV)]<0,8	0,5.10⁻⁵	Diffusionnel
	250						0,9.10⁻⁵	
	500						1,5.10⁻⁵	

Tableau 2 - Données cinétiques obtenues lors de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP en goutte unique

Auteurs	Diamètre de goutte Température	Fonctionnement	Concentration en soluté (mol.L ⁻¹)	K _{Aq} U(VI) [m s ⁻¹]	K _{Aq} Pu(IV) [m s ⁻¹]	Régime identifié
Binh ¹⁹	d = 3,0 mm 25°C	FOC [HNO ₃] = 3 M TBP 30 %	[U(VI)] = 0,002	9.10 ⁻⁵	-	Diffusionnel
	d = 2,2 - 3,6 mm 25°C	FAC		9,6.10 ⁻⁵	-	Chimique
Moszkowicz ⁵¹	d = 1,9 - 4,5 mm 25°C	FAC [HNO ₃] = 2,2 M TBP 20 %	[U(VI), Pu(IV)] = 8,5.10 ⁻⁶	8,4.10 ⁻⁵	6,1.10 ⁻⁵	Chimique
Batey ⁵²	d = 2,4 - 3,0 mm 25°C	FOC [HNO ₃] = 3 M TBP 20 %	0,005<[U(VI)] <0,8 0,004<[Pu(IV)] <0,2	8,9.10 ⁻⁵	10.10 ⁻⁵	-
Farbu ²²	d = 2,6 - 2,6 mm 25°C	FAC [HNO ₃] = 3 M TBP 30 %	[U(VI)] ≈ 0,01	6,8.10 ⁻⁵	-	-
Horner ^{53,54}	-	FAC et FOC [HNO ₃] = 3,5 M TBP 30 %	0,005<[U(VI)] <0,8	8,5.10 ⁻⁵	-	-

Les paramètres d'étude propres à la cellule de Lewis, à la technique de la goutte unique et communs aux deux méthodes sont distingués dans le prochain paragraphe afin de mieux caractériser le transfert et de mieux maîtriser les techniques cinétiques dans le cas du TBP.

1.2 Paramètres d'étude du transfert

1.2.1 Cellule de Lewis

1.2.1.1 Vitesse d'agitation

Comme expliqué dans le chapitre I, il est possible d'observer l'existence d'un régime chimique en minimisant la contribution diffusionnelle au transfert. Les cellules agitées le permettent en principe grâce à la variation de la vitesse d'agitation. A partir d'une valeur seuil de la vitesse d'agitation, la cinétique de transfert reste constante, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle est suffisamment faible pour que la résistance diffusionnelle soit négligeable et que le transfert soit limité uniquement par la réaction chimique.

Les dimensions des cellules utilisées ont un impact sur la possibilité d'atteindre cette valeur seuil. Il semblerait que lorsque la cellule est de petite taille, l'agitation doit être plus élevée. En effet, Shchepetilnikov⁵⁵⁻⁵⁷ a mis en évidence une limitation de la cinétique de transfert par le TBP à partir de 150 tr.min⁻¹ pour l'extraction d'U(VI) avec une cellule d'un volume de 4 mL tandis que Keish⁵⁸ a observé un plateau pour des vitesses d'agitation très élevées (2000 à 3000 tr.min⁻¹) avec une cellule beaucoup plus petite d'un volume de 1,2 mL.

Keish a également étudié l'extraction d'U(VI) et de l'acide nitrique avec une cellule plus grande de 200 mL et n'a pas remarqué de plateau, concluant à un régime diffusionnel. Pour l'uranium, la vitesse de rotation des pales de la cellule est comprise entre 200 et 500 tr.mn⁻¹ et le coefficient de transfert augmente selon une loi du type $K \cdot \omega^{1,8}$, ω étant la vitesse d'agitation. Dans le cas de l'extraction d'HNO₃, une augmentation linéaire a été observée pour une agitation comprise entre 120 et 600 tr.min⁻¹.

Concernant l'extraction du plutonium, Fomin⁵⁰ a mesuré des coefficients de transfert ($[Pu(IV)] = 0,2$ à $0,8M$) en milieu nitrique par le TBP, pour des vitesses d'agitation comprises entre 100 et 500 tr.mn⁻¹ (Tableau 1). Il a constaté que le coefficient global de transfert augmentait avec la vitesse de rotation de façon linéaire sans apparition de palier. Il a conclu à un processus de diffusion comme processus limitant le transfert de Pu(IV). Le volume de la cellule n'est pas mentionné mais l'aire spécifique a , exprimée en surface par unité de volume m⁻¹ = $\frac{m^2}{m^3}$, est donnée.

1.2.1.2 Aire interfaciale

Pour une aire interfaciale petite, les phénomènes de turbulence sont minimisés et l'interface supporte mieux les fortes vitesses d'agitation. La résistance diffusionnelle augmente, ce qui a pour conséquence une diminution du coefficient global de transfert.

La cellule de Lewis permet de modifier l'aire interfaciale. Il est donc possible d'étudier l'influence de ce paramètre sur le transfert à une vitesse fixe. Pushlenkov⁵⁶ a étudié l'extraction de l'acide nitrique par le TBP dans une cellule de Lewis en faisant varier l'aire de 27,4 à 1,9 cm² pour une vitesse d'agitation de 300 tr.min⁻¹ (à noter qu'aucun plateau n'a été observé entre 120 et 600 tr.min⁻¹). Il observe que le coefficient de transfert reste constant jusqu'à 9,4 cm² puis diminue entre 9,4 et 1,9 cm², ralentissement caractéristique d'une augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion au voisinage de l'interface (Tableau 3).

Tableau 3 - Influence de l'aire interfaciale sur le transfert avec la cellule de Lewis

Auteur	Vitesse (tr min ⁻¹)	Aire interfaciale (cm ²)	T (°C)	TBP	[HNO ₃]	K _g [m s ⁻¹]	Régime
Pushlenkov ⁵⁶	300	27,4	20	1,4M	2M	3,3.10 ⁻⁵	Diffusionnel
		9,4				3,5.10 ⁻⁵	
		1,9				1.10 ⁻⁵	

1.2.2 Technique de la goutte unique : influence de la taille de goutte

Dinh¹⁹ a réalisé à ce jour l'étude la plus complète sur la cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le TBP et a constaté que la taille de goutte était un paramètre essentiel avec un effet direct sur l'agitation du volume interne de la goutte et sur le coefficient global de transfert. L'auteur n'a cependant pas observé les mêmes phénomènes en fonctionnement organique continu - FOC ou fonctionnement aqueux continu - FAC (Tableau 4).

En FOC, il a observé que le coefficient de transfert global mesuré était constant pour des gouttes de 1,4 à 2,4 mm et augmentait d'un facteur jusqu'à 6 pour des tailles plus conséquentes (2,4 à 3,8 mm). Ces observations semblent tout d'abord indiquer la présence d'une résistance diffusionnelle importante dans la goutte de phase aqueuse. Cette résistance diminuerait ensuite lorsque le diamètre des gouttes augmente de 2,4 mm à 3,8 mm, diminution de la résistance due notamment à la présence d'une circulation interne dans les gouttes au-delà de 2 mm de diamètre.

Par ailleurs, afin de modifier la *nature de la phase dispersée* (goutte organique), Dinh a travaillé en FAC et a obtenu des gouttes de diamètre allant de 2,2 à 3,6 mm et un coefficient global de transfert constant. La taille de goutte n'a donc pas d'influence sur le transfert d'U(VI) dans ces conditions et la valeur élevée du coefficient de distribution de l'U(VI) de 26 indique que la résistance diffusionnelle est principalement localisée en phase aqueuse notamment dans les gouttes aqueuses étudiées en FOC.

Tableau 4 - Résultats cinétiques de l'extraction de l'uranium(VI) par le TBP par la technique de la goutte unique

Auteur	Diamètre de goutte (d) et temps de vol (t)	Fonctionnement	Conditions chimiques	$K_{Aq} [m s^{-1}]$
Dinh ¹⁹	d = 1,4 - 2,4 mm 2,8 mm 3,2 mm 3,8 mm t = 3,2 - 8,1 s	FOC	[U(VI)] = 0,5 g.L ⁻¹ [HNO ₃] = 3 M	$1,5 \cdot 10^{-5}$ $2 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-5}$ $9 \cdot 10^{-5}$
	d = 2,2 - 3,6 mm t = 2,7 - 6,9 s	FAC	[U(VI)] = 0,5 g.L ⁻¹ [HNO ₃] = 3 M	$9,6 \cdot 10^{-5}$ ($26 \times 3,7 \cdot 10^{-6}$) $D_{U(VI)} = 26$

Ensuite, Dinh a étudié l'influence de la taille de goutte sur le transfert d'U(VI) en FOC à différentes concentrations d' HNO_3 . L'objectif était de diminuer l'acidité de la phase aqueuse afin de réduire la cinétique de transfert d'U(VI) due à la réaction chimique interfaciale (Figure 21). L'auteur a observé que l'effet de la taille de goutte sur le coefficient global s'atténue lorsque la concentration d'acide nitrique de la phase aqueuse diminue. Ceci confirme l'analyse des résistances au transfert : lorsque $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$, le coefficient global de transfert augmente car la cinétique de la réaction chimique interfaciale est élevée, la constante chimique d'extraction augmentant avec l'acidité nitrique. De plus, au fur et à mesure que la cinétique chimique décroît ($[\text{HNO}_3]$ plus faible), la part diffusionnelle du transfert est moins importante. Ce comportement a également été reporté par Moszkowicz⁵¹ par des mesures de goutte unique en fonctionnement aqueux continu.

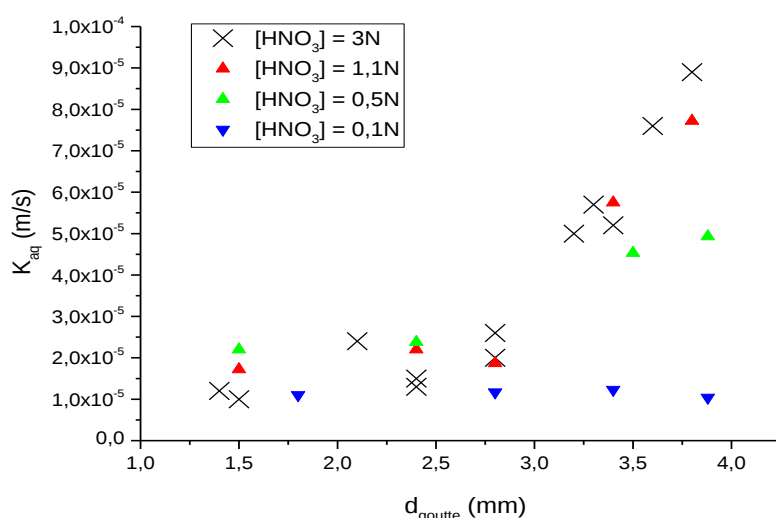


Figure 21 - Variation du coefficient de transfert de masse de l'U(VI) en fonction de la taille des gouttes et de l'acidité nitrique¹⁹ lors de l'extraction par le TBP 30 % à 25°C et $[\text{U(VI)}] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$.

Ainsi, en recoupant l'étude cinétique effectuée en FAC, il est alors possible de distinguer les composantes diffusionnelle et chimique. L'auteur conclut ainsi :

- en FOC, un régime chimique peut être atteint pour un diamètre de goutte élevé,
- en FAC, la résistance diffusionnelle dans la goutte reste négligeable devant la constante chimique, le transfert est de nature chimique.

1.2.3 Influence de la température sur la cinétique de transfert

L'énergie d'activation peut apporter des informations complémentaires sur les régimes de transfert. En effet, d'après la littérature, un processus chimique admet généralement une énergie d'activation supérieure à 40 kJ.mol^{-1} et un processus diffusionnel une énergie d'activation inférieure à 20 kJ.mol^{-1} .

Les différents auteurs ayant mesuré l'énergie d'activation à partir de données obtenues par la goutte unique pour l'extraction d'U(VI) obtiennent des valeurs comprises entre 10 et 13 kJ.mol^{-1} et observent pourtant un régime chimique dans certains cas⁵¹. De plus, Pushlenkov⁴⁹ a mesuré une énergie d'activation comprise entre 23 et $33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour l'extraction d'U(VI) avec la cellule de Lewis. Selon les techniques utilisées, les modèles mathématiques considérés ainsi que la présence éventuelle d'instabilité interfaciale, les énergies d'activation ne sont pas comparables entre elles.

Enfin, d'autres résultats concernent la dés extraction d'U(VI) et Pu(IV)^{51,53,54}. L'énergie d'activation a été calculée à 29 et 21 kJ.mol^{-1} pour U(VI) et Pu(IV) respectivement. Les valeurs expérimentales de ces énergies se situent la plupart du temps entre 20 et 40 kJ.mol^{-1} et ne permettent pas de déterminer un régime sans ambiguïté d'autant plus que la possibilité d'un transfert mixte n'est pas exclue.

2 Cinétique de transfert par les extractants à fonction amide

Parmi les extractants à fonction amide, la cinétique d'extraction par les malonamides et monoamides a principalement été étudiée au CEA avec les cellules RSC, ARMOLLEX et AMADEUS. Les techniques de la RSC et de la cellule à membrane rotative (RMC) permettent la détermination de la constante chimique de réaction d'extraction k_f , ce qui n'est pas le cas des techniques de la goutte unique et des cellules d'extraction où seul le coefficient global de transfert K_g est accessible.

2.1 Cinétique d'extraction des lanthanides(III) et actinides(III) par les diamides

Toulemonde⁴² a étudié la cinétique d'extraction des cations An(III) et Ln(III) par le diamide N,N'-diméthyl-N,N'-dibutyl tétradécylmalonamide - **DMDBTDMA**, au moyen d'une **cellule RSC** (Tableau 5). L'auteur a observé que les cinétiques de transfert des lanthanides(III) et actinides(III) étaient comparables et que le transfert interfacial était le processus limitant. L'augmentation de la concentration de l'acidité nitrique en phase aqueuse a une influence favorable sur la constante de transfert (Tableau 5). Toutefois, les études effectuées avec la RSC ne sont pas complètes car les problèmes d'affinité chimique rencontrés entre le gel support et l'espèce à extraire ont été considérés comme limitant l'usage de la cellule, raison pour laquelle la cellule à membrane rotative a été développée.

Tableau 5 - Cinétique d'extraction des lanthanides et actinides (III) par un diamide avec la cellule RSC⁴².

[HNO ₃] (M)	k_f Eu(III) [m.s ⁻¹]	k_f Am(III) [m.s ⁻¹]
2	$7,0.10^{-7}$	$8,0.10^{-7}$
4	$1,4.10^{-6}$	$1,0.10^{-6}$
6	$2,0.10^{-6}$	$2,0.10^{-6}$

T = 21°C, Eu(III) et Am(III) en traces, DMDBTDMA 1 M dans le dodécane

L'extraction du néodyme Nd(III) par le diamide **DMDBTDMA** a également été étudiée par Dal Don⁴³ au moyen de la **cellule AMADEUS** de conception similaire à la cellule ARMOLLEX (Tableau 6). L'auteur a pu obtenir des coefficients globaux de transfert pour des conditions hydrodynamiques permettant d'atteindre un régime chimique (diffusion négligeable) et de déterminer les constantes chimiques de réaction d'extraction. Pour une concentration de 2 M HNO₃ et 1 M **DMDBTDMA**, la constante chimique d'extraction du Nd(III) est de l'ordre de 9.10^{-7} m.s⁻¹ similaire à la valeur obtenue par la RSC par Toulemonde. De plus, la cinétique de transfert du Nd(III) augmente avec l'acidité nitrique de la phase aqueuse et en particulier l'augmentation de la concentration de nitrates. Une augmentation de la température de l'ordre de 15°C accroît également la constante cinétique d'extraction comme constaté dans les travaux de Toulemonde.

Tableau 6 - Cinétique d'extraction du néodyme (III) par les diamides avec la cellule AMADEUS à 25°C⁴³

[HNO ₃] (M)	[Nd(III)] (M)	DMDBTDMA/TPH (M)	k _f [m.s ⁻¹]	Régime
1	0,06	0,5	0,74.10⁻⁷	chimique
2			4,5.10⁻⁷	
3			8,2.10⁻⁷	
4			1.10⁻⁶	
2		1	9.10⁻⁷	

Bosland²¹ a ensuite étudié le transfert du Nd(III) par un autre malonamide, le N,N'-diméthyl-N,N'-dioctyl hexyléthoxy - malonamide **DMDOHEMA** avec la cellule **ARMOLLEX** et le compare avec le **DMDBTDMA** précédemment étudié par Dal Don (Tableau 7). L'auteur n'a pas atteint de régime chimique et a observé une cinétique similaire de l'ordre de 10⁻⁵ m.s⁻¹ pour ces deux extractants dans des conditions chimiques identiques. Le coefficient global obtenu par Bosland est donc 10 fois plus grand que la constante chimique déterminée par Dal Don avec la cellule AMADEUS. Cela s'expliquerait notamment par la dimension de la cellule et les conditions expérimentales différentes.

Par ailleurs, Bosland a étudié l'extractant **DMDOHEMA** par la technique de la **goutte unique** et a obtenu des valeurs 3 à 4 fois supérieures à celles obtenues avec la cellule ARMOLLEX, signe d'une contribution diffusionnelle plus importante dans la cellule d'extraction que dans la technique de la goutte unique. De manière générale et pour le transfert par le **DMDOHEMA**, l'auteur constate que la résistance au transfert se situerait majoritairement en phase organique.

Tableau 7 - Cinétique d'extraction du néodyme (III) par les diamides avec la cellule ARMOLLEX et la colonne à goutte unique à 25°C²¹

Technique	[HNO ₃] (M)	[Nd(III)] (M)	Extractant/TPH (M)	K _{Aq} [m s ⁻¹]	Régime
Cellule ARMOLLEX	3	10 ⁻²	DMDOHEMA 0,65	1,0.10⁻⁵	<i>mixte et/ou diffusionnel</i>
			DMDBTDMA 0,65	≈1.10⁻⁵	
Goutte unique FAC (1,7 < d(mm) < 2,6)			DMDOHEMA 0,65	3,7.10⁻⁵	

Enfin, un effet inattendu de l'augmentation de la température sur la cinétique d'extraction est également constaté : l'augmentation de la température ralentit la cinétique globale, quel que soit le système étudié (soluté), extractant **DMDBTDMA** ou **DMDOHEMA**, diluant dodécane ou TPH. Ce phénomène est probablement lié à la diminution du coefficient de distribution du Nd(III) avec la température intervenant dans la loi de composition des résistances. L'auteur explique ce phénomène par la réorganisation moléculaire du diamide à l'interface, l'augmentation de la température défavorisant l'adsorption des molécules à l'interface et conduisant à une augmentation de la surface moléculaire moyenne occupée par chaque molécule.

Simonin¹⁸ a également réalisé une étude cinétique de l'extraction de l'Eu(III) par ces deux diamides **DMDBTDMA** et **DMDOHEMA** au moyen de la **cellule à membrane tournante (RMC)**. D'après la Figure 22 et la Figure 23, la cinétique d'extraction de l'Eu(III) par ces malonamides serait contrôlée par un régime diffusionnel. En effet, les points expérimentaux sont très proches de la droite limite de diffusion, droite caractéristique d'un régime diffusionnel où les temps caractéristiques du transfert diffusionnel dans le solvant et la membrane sont considérés comme très grands devant le temps de transfert lié à la réaction chimique d'extraction ($T_a + T_b \gg T_f$). Pour l'extractant **DMDBTDMA**, les points expérimentaux et la droite limite de diffusion sont confondus : le système est contrôlé par la diffusion et **la cinétique est trop rapide** pour que l'on puisse déterminer la constante chimique d'extraction. De plus, l'extraction par le **DMDOHEMA** est plus lente à 22°C et du même ordre à 33°C que celle par le **DMDBTDMA** à 22°C toujours sous un régime diffusionnel (ligne en pointillé).

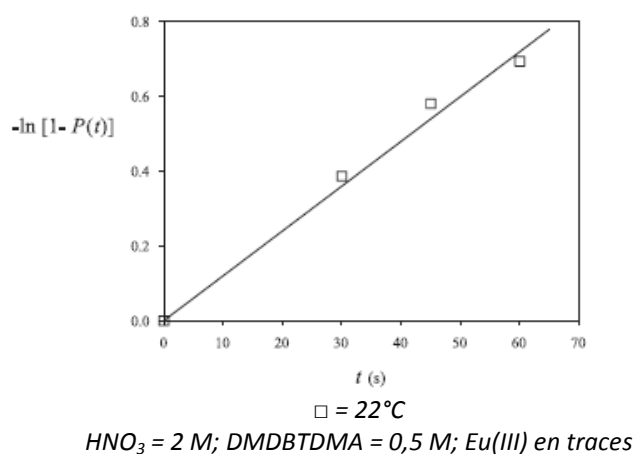


Figure 22 - Résultats expérimentaux de l'extraction de l'euporium(III) par le **DMDBTDMA** avec la RMC¹⁸

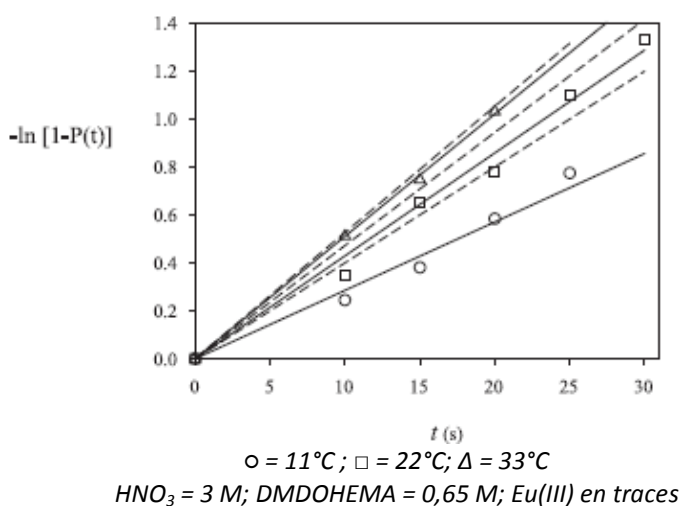


Figure 23 - Résultats expérimentaux de l'extraction de l'euporium(III) par le **DMDOHEMA** avec la RMC¹⁸

Le Tableau 8 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion ainsi que des constantes cinétiques de transfert calculées pour ces deux extractants. Les **coefficients de diffusion** en phases organique et aqueuse nécessaires au calcul de la constante cinétique avec la RMC ont été déterminés par la méthode du capillaire fermé⁵⁹.

Tableau 8 - Cinétique d'extraction de l'euporium(III) par les diamides en RMC¹⁸

DMDOHEMA = 0,65 M; HNO₃ = 3 M;

DMDBTDMA = 0,5 M; HNO₃ = 2 M;

Extractants	T (°C)	D_{org} ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_{aq} ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	k_f [m s^{-1}]	$D_{distribution}$
DMDBTDMA	22	0,41	5,0	Non déterminée	0,26
DMDOHEMA	11	0,334	4,32	$1,20 \cdot 10^{-5}$	5,45
	22	0,503	5,66	$5,58 \cdot 10^{-5}$	3,12
	33	0,721	7,83	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,65

L'étude cinétique d'extraction d'Eu(III) par le **DMDBTDMA** réalisée avec la cellule de Nitsch par Weigl, Geist et al.⁶⁰ est en accord avec les travaux de Simonin. En effet, les auteurs ont conclu à un **régime diffusionnel** avec un coefficient global de transfert déterminé à $K_{Aq} \approx 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour une vitesse d'agitation de 250 tr.min^{-1} . Toutefois, ces résultats sont en contradiction avec l'étude de Dal Don⁴³ qui conclut à un **régime chimique** avec la cellule AMADEUS (observation d'un plateau à forte agitation). L'auteur a déterminé une constante chimique de réaction d'extraction d'Eu(III) par le **DMDBTDMA** $k_f = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, valeur nettement plus faible que celle qui serait estimée par la RMC (de l'ordre de $k_f \approx 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$). Ces études remettraient en cause l'hypothèse selon laquelle, une fois le plateau atteint dans la cellule AMADEUS, la résistance observée est de nature chimique.

De plus, la résistance principale au transfert par le **DMDBTDMA** serait de type diffusionnel et se situerait dans la **phase organique**, à cause des faibles valeurs du coefficient de distribution de 0,26 et du coefficient de diffusion de $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en phase organique. Par ailleurs, l'énergie d'activation de la constante globale a été calculée à **17,6 kJ.mol⁻¹**. Cette faible valeur peut confirmer la présence d'un contrôle diffusionnel mais reste influencée par le coefficient de distribution car ce dernier diminue avec la température.

2.2 Cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par les monoamides

2.2.1 Cellule ARMOLLEX avec agitation magnétique

Toulemonde⁴² a utilisé la **cellule ARMOLLEX modifiée** mais dont le volume de phase a été réduit (26 mL) et l'agitation mécanique remplacée par une agitation magnétique. Les principaux résultats pour l'extraction d'U(VI) par les extractants **DEHDMBA**, **DEHBA** et **DEHiBA** sont représentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 - Valeurs des coefficients globaux de transfert pour l'extraction d'U(VI) par les monoamides avec la cellule ARMOLLEX modifiée⁴²

Extractants	[LiNO ₃] (mol/L)	K _g [m s ⁻¹]	Régime
DEHDMBA	1	1,1.10⁻⁶	Chimique
DEHDMBA	4 [HNO ₃]	9,5.10⁻⁶	
DEHiBA	1	2,5.10⁻⁶	
DEHHA	1	4,6.10⁻⁶	
DEHBA	1	7,1.10⁻⁶	

T = 21°C, Extractants dilués dans le dodécane à 1 M ; [U(VI)] = 0,02M

Un plateau est observé pour des vitesses comprises entre 250 et 300 tr.mn⁻¹ ce qui ne se produit pas pour l'extractant TBP. De plus, l'auteur montre que la cinétique est 20 fois plus rapide avec l'extractant TBP qu'elle ne l'est avec le DEHDMBA pour une vitesse de rotation de 250 tr.min⁻¹ dans les deux phases. Les coefficients globaux obtenus sont de l'ordre de 10⁻⁶ m.s⁻¹, soit en moyenne 10 fois moins élevés que les coefficients globaux obtenus lors des études réalisées sur les malonamides par Bosland et Dal Don. L'hydrodynamique de la cellule ne semble pas permettre de diminuer suffisamment les résistances diffusionnelles dans les deux phases. En effet, l'obtention d'un plateau serait la conséquence d'une seconde résistance diffusionnelle, située au voisinage de l'interface contenue entre les grilles, qui possède une valeur minimale à très forte agitation.

2.2.2 Technique de la goutte unique - FAC

Le transfert du nitrate d'uranyle en milieu nitrique par le monoamide DEHiBA 1,5 M par la méthode de la **goutte unique** a également été étudié en extraction comme en dés extraction⁶¹. Au cours de la dés extraction en FAC, le transfert d'acide nitrique et d'uranium(VI) du solvant est favorisé tant par une température élevée (60°C) que par l'augmentation de la taille des gouttes. En revanche, l'accroissement de la viscosité du solvant lié à l'augmentation de la concentration d'U(VI) en phase organique limite le coefficient global de transfert. De manière générale, les cinétiques d'extraction et de dés extraction du nitrate d'uranyle par le DEHiBA seraient environ 2 fois plus lentes qu'avec le TBP. L'ensemble des résultats obtenus conduisent à supposer que le transfert d'U(VI) et de HNO₃ serait gouverné par un régime diffusionnel et que la résistance au transfert se situerait dans la goutte de phase organique. Les expériences réalisées n'ont néanmoins pas permis de déterminer le régime cinétique d'extraction d'U(VI) en FOC.

3 Conclusion

Les travaux réalisés avec l'U(VI) et le Pu(IV) sont en majorité des cinétiques d'extraction par le **TBP**. Les coefficients de transfert de masse obtenus sont de l'ordre de $K_{Aq} = 8.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le **TBP** pour *la technique de la goutte-unique* et de 10^{-6} m.s^{-1} pour l'extraction d'U(VI) par la *cellule de Lewis*. Dans le cas des diamides, les cinétiques d'extraction ont été étudiées par *la cellule ARMOLLEX – modifiée*, par *la cellule tournante stabilisée* (RSC) sur certains actinides trivalents et la *cellule à membrane tournante* pour l'Eu(III) en particulier, les coefficients de transfert obtenus étant de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Les études portant sur les extractants monoamides avec l'uranium(VI) sont peu nombreuses et les premiers résultats montrent que, pour l'extraction de l'uranium(VI) par le **DEHiBA**, la cinétique de transfert est de l'ordre de $5.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ pour *la goutte unique* et de $10^{-6} - 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ pour la *cellule ARMOLLEX*. De manière générale, un facteur 10 sur le coefficient global de transfert est observé entre la technique de *la goutte unique* et les *cellules de Lewis et ARMOLLEX*, cela étant dû à la différence des résistances diffusionnelles entre les deux techniques.

Dans le cadre de cette thèse, la colonne **à goutte unique**, la **cellule d'extraction de Nitsch** et la **RMC** ont été sélectionnées pour l'étude des cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le mélange DEHiBA/DEHBA. L'évaluation ainsi que le recoupement de ces trois techniques cinétiques entre elles permettront de déterminer leur complémentarité et les limitations de chaque technique mais aussi de mieux comprendre les régimes de transfert lors de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par ce nouveau système extractant.

La partie expérimentale suivante commence par une étude complémentaire sur la détermination des coefficients de diffusion moléculaire par une méthode spectrophotométrique. En effet, l'utilisation de la **RMC** et plus précisément le modèle mathématique appliqué passe par une bonne connaissance des paramètres physico-chimiques des espèces en présence et notamment **le coefficient de diffusion** de l'U(VI) et du Pu(IV) dans le solvant.

Etude expérimentale

Chapitre III - Détermination du coefficient de diffusion de l'U(VI) par une méthode spectrophotométrique

De manière générale, le coefficient de diffusion intervient dans de nombreux modèles mathématiques et reste essentiel pour la bonne compréhension des régimes cinétiques intervenant lors de l'extraction par le mélange DEHiBA 0,9 M et DEHBA 0,5 M. De plus, l'exploitation des données obtenues par la RMC nécessite une bonne connaissance des **coefficients de diffusion** de l'U(VI) et du Pu(IV) en phase aqueuse et en phase organique.

Ce chapitre présente donc la démarche expérimentale ainsi que les résultats obtenus sur la détermination du coefficient de diffusion de l'U(VI) en associant la spectrophotométrie UV-visible à la méthode du capillaire fermé.

1 Introduction

A distinguer des phénomènes de convection, la diffusion moléculaire est exprimée par le coefficient de diffusion ou diffusivité ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Ce coefficient caractérise le transport de la matière dans un milieu considéré et fait partie intégrante de la loi de Fick présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Bien connue en physique, la loi de Stokes-Einstein, élaborée en 1905, permet l'estimation de ce coefficient. En milieu liquide non-électrolytique et en considérant des particules sphériques browniennes, la loi s'écrit⁶²:

$$\mathcal{D} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (91)$$

avec T , la température, k_B la constante de Boltzmann, η la viscosité dynamique et r le rayon du soluté.

Le coefficient de diffusion peut également être estimé par des corrélations semi-empiriques ou empiriques. Basée sur le modèle de Stokes-Einstein, la corrélation de Wilke et Chang est l'une des plus connues⁶³ :

$$\mathcal{D} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} T \sqrt{\alpha M_s}}{\eta_s V_M^{0,6}} \quad (92)$$

avec V_M le volume molaire du soluté, M_s la masse molaire moléculaire du solvant, η_s la viscosité dynamique du solvant et T la température. Le paramètre empirique α caractérise le degré d'agrégation des molécules de solvant. Il est estimé à 1 pour la plupart des solvants et à 2,6 pour l'eau.

Enfin, plusieurs méthodes expérimentales pour la détermination du coefficient de diffusion en milieu liquide ont été développées. Cussler a rassemblé et décrit de manière détaillée les principaux travaux recensés dans la littérature⁶². Développée en 1977 par Liukkonen, Passiniemi et al.⁶⁴ et étudiée par Simonin⁵⁹, la méthode du capillaire fermé (« Closed Capillary Method ») permet de déterminer par un montage simple le coefficient de diffusion du radionucléide pour les solutions avec traceurs radioactifs.

2 Démarche expérimentale

2.1 Description de la méthode du capillaire fermé

Cette méthode permet de déterminer le coefficient de diffusion d'un soluté radioactif (par scintillation) introduit dans un capillaire fermé⁶⁴. Le capillaire est constitué de deux enveloppes séparées à mi-hauteur, la partie basse du capillaire étant scintillante. En général, le capillaire mesure 3 à 4 cm de long et son diamètre interne ne dépasse pas 0,8 mm.

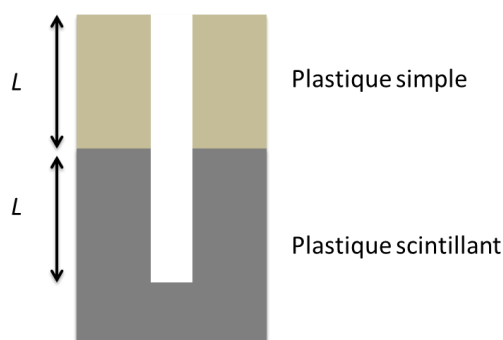


Figure 24 - Schéma décrivant un capillaire scintillant pour la détermination des coefficients de diffusion

La solution d'étude (aqueuse ou organique) contenant le soluté (en traces) est initialement injectée dans le capillaire jusqu'à mi-hauteur. Le volume restant est complété par la même solution mais sans soluté. Ces deux solutions sont en contact direct dans le capillaire d'où la nécessité d'injecter la partie supérieure délicatement pour ne pas provoquer de mélange au temps initial. La concentration du soluté ionique doit être bien inférieure à celle de l'électrolyte support.

Ainsi, l'expérience consiste à mesurer au cours du temps l'activité décroissante dans la partie inférieure du capillaire due à la diffusion du soluté, ce qui permet la détermination du coefficient de diffusion par l'équation suivante :

$$I(t) = I(t = \infty) + \sum_{m=1}^{\infty} I_m \exp(-m^2 \pi^2 \mathcal{D} t / 4L^2) \quad (93)$$

avec $I(t)$, l'intensité mesurée par le détecteur à scintillation en fonction du temps t , L la longueur totale du capillaire, $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion.

$I(t = 0)$ est déterminée avant d'effectuer les mesures dans le capillaire, $I(t = 0)$ étant égal à $2I(t = \infty)$ puisque, à l'équilibre et pour un temps suffisamment long, le soluté est réparti de manière homogène dans le capillaire. Le rapport des activités $\rho(t) = \frac{I(t)}{I(t=0)}$ a pour expression :

$$\rho(t) = \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\exp(-q_k^2 \mathcal{D}t)}{(2k+1)^2} \quad (94)$$

où $q_k = (2k+1)\pi/2L$.

La série convergeant rapidement et en considérant des temps de transfert diffusionnel longs, seul le premier terme de la série peut être considéré :

$$\rho(t) \approx \frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2} \exp(-\pi^2 \mathcal{D}t/4L^2) \quad (95)$$

La détermination de $\mathcal{D}$ passe alors par la méthode des moindres carrés en minimisant la quantité Q suivante :

$$Q = \sum_i [\rho(t_i) - \rho_{\text{exp}}(t_i)]^2 \quad (96)$$

2.2 Version spectrophotométrique UV-visible de la méthode du capillaire

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé une version un peu différente de la méthode du capillaire. Les concentrations d'U(VI) et Pu(IV) sont mesurables par spectrophotométrie UV-visible pour un domaine de concentrations variant en moyenne dans le cas d'U(VI) de 0,02 à 0,3 M. Afin d'étudier la diffusion du nitrate d'uranyle en macro concentrations, nous nous sommes appuyés sur la méthode du capillaire fermé associée à une analyse spectrophotométrique UV-visible. Il est alors possible d'analyser directement l'évolution de la concentration du soluté dans les deux parties du capillaire. Le spectrophotomètre mesure ainsi la décroissance de l'absorbance dans la partie inférieure et son augmentation dans la partie supérieure due à la diffusion du soluté.

Le système mis en place consiste en un capillaire en verre au long duquel six fibres optiques transmettent l'absorbance de l'échantillon (Figure 25). Les fibres sont positionnées à intervalles réguliers de 0,5 cm, trois fibres pour chaque demi-section, placées à équidistance du milieu du capillaire. D'une longueur de 4 cm, celui-ci possède un diamètre interne légèrement supérieur à 0,1 cm (le diamètre doit être supérieur à celui des fibres optiques).

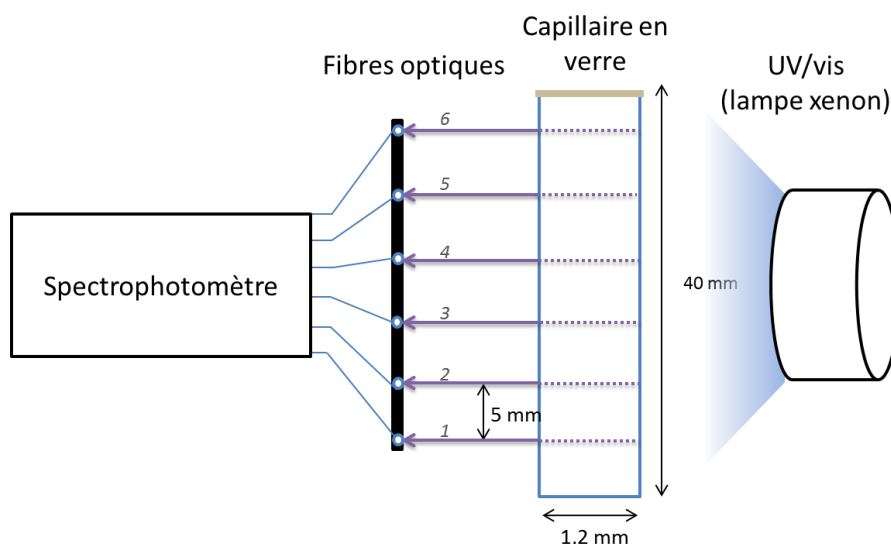


Figure 25 - Montage expérimental pour la détermination des coefficients de diffusion en capillaire

La phase (aqueuse ou organique) contenant du nitrate d'uranyle est injectée délicatement à l'aide d'une micro-seringue dans la première moitié du capillaire. Ensuite, la même phase, sans uranium, est ajoutée dans la seconde moitié sans provoquer d'agitation sur la première phase. Le capillaire est clos par du Parafilm® pour éviter toute évaporation du mélange dans le temps.

Les gradients de concentration observés dans le temps sont schématisés sur la Figure 26 :

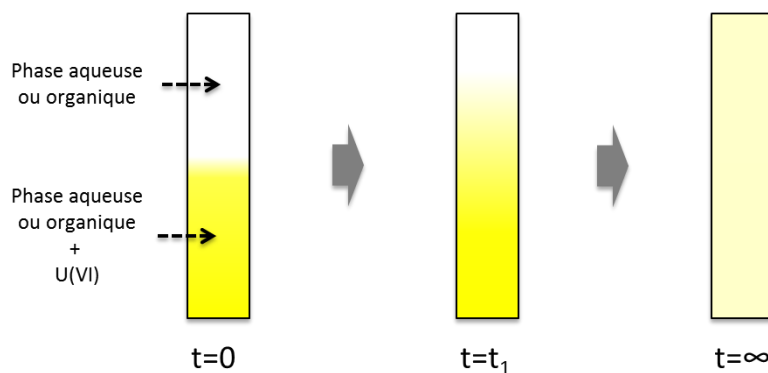


Figure 26 - Evolution de la concentration d'U(VI) dans le capillaire en fonction du temps

Au cours de l'expérience, le spectrophotomètre UV-visible mesure séparément les densités optiques obtenues des six fibres optiques. La fréquence d'acquisition est de l'ordre de une à deux fois par jour pendant une semaine environ pour les phases aqueuses et plus de dix jours pour les phases organiques.

L'application de la loi de *Beer-Lambert* permet la détermination de la concentration du soluté à partir de l'absorbance mesurée par les fibres optiques :

$$A(x, t) = C(x, t) \cdot \varepsilon \cdot \ell \quad (97)$$

avec $A(x, t)$ l'absorbance mesurée à la position x et à l'instant t , $C(x, t)$ la concentration du soluté, ε le coefficient d'extinction molaire, et ℓ la longueur du trajet optique parcouru dans le capillaire.

D'après les travaux de Simonin, Mills et al.^{59,65}, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion en tenant compte de la totalité des mesures réalisées à différentes hauteurs du capillaire par l'équation suivante pour la concentration du soluté :

$$C(x, t) = C_0 \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} \exp(-q_k^2 t) \cdot \cos(q_k x) \right] \quad (98)$$

où $q_k = (2k+1)q_0$ et $q_0 = \frac{\pi}{2L}$, L étant la demi-longueur du capillaire, et x la hauteur de mesure donnée.

A $t=0$, on considère également que $C(x, 0) = C_0$ pour $0 < x < L$ et $C(x, 0) = 0$ pour $L < x < 2L$, $x=0$ et $x=2L$ étant les extrémités basse et haute du capillaire.

L'obtention du coefficient de diffusion passe par la minimisation de la somme des carrés des écarts de concentrations pour les différentes positions telle que :

$$Q = \sum_j \sum_{i=1}^6 \left[\frac{C(x_i, t_j)}{C_0} - \frac{C_{\text{exp}}(x_i, t_j)}{C_0} \right]^2 \quad (99)$$

avec $C(x_i, t_j)$, la concentration théorique et $C_{\text{exp}}(x_i, t_j)$, la concentration expérimentale.

2.3 Choix des conditions chimiques

Afin de pouvoir exploiter les expériences réalisées, plusieurs solutions ont été préparées (la préparation et les dosages sont décrits en Annexe C de ce manuscrit). Ces solutions contiennent le soluté U(VI) à une concentration de $0,17 \text{ mol.L}^{-1}$ (40 g.L^{-1}).

- deux solutions aqueuses nitriques de concentration $[\text{HNO}_3] = 3$ et 5 mol.L^{-1} ,
- une solution organique contenant les monoamides $[\text{DEHiBA}] = 0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ + $[\text{DEHBA}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dilués dans le TPH, solution pré-équilibrée en acide nitrique,
- une solution organique $[\text{TBP}] = 1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (30 %) diluée dans le TPH et pré-équilibrée avec de l'acide nitrique.

3 Résultats et discussion

Les conditions chimiques de travail ont été choisies pour être représentatives des conditions de fonctionnement du procédé d'extraction par le DEHiBA/DEHBA et son application industrielle future. Les expériences ont été réalisées trois fois pour chaque milieu à 23 ± 1 °C (température du laboratoire). Ces résultats ont été par la suite comparés avec des données de la littérature présentant des conditions chimiques de travail les plus proches.

3.1 Diffusion du nitrate d'uranyle en milieu aqueux nitrique

L'étude s'est portée sur la détermination du coefficient de diffusion de l'U(VI) à 0,17 M (40 g.L^{-1}) dans deux phases aqueuses nitriques 5 M et 3 M HNO_3 . Ces acidités ont été choisies car elles correspondent aux concentrations attendues dans les phases aqueuses de la section d'extraction-lavage du procédé.

3.1.1 Détermination de $\mathcal{D}_{\text{U(VI)}}$ à 3 M HNO_3 et validation de la méthode

La Figure 27 représente les fractions d'U(VI) pour chaque fibre optique $\rho(t)$ en fonction du temps t obtenues expérimentalement à 3 M HNO_3 .

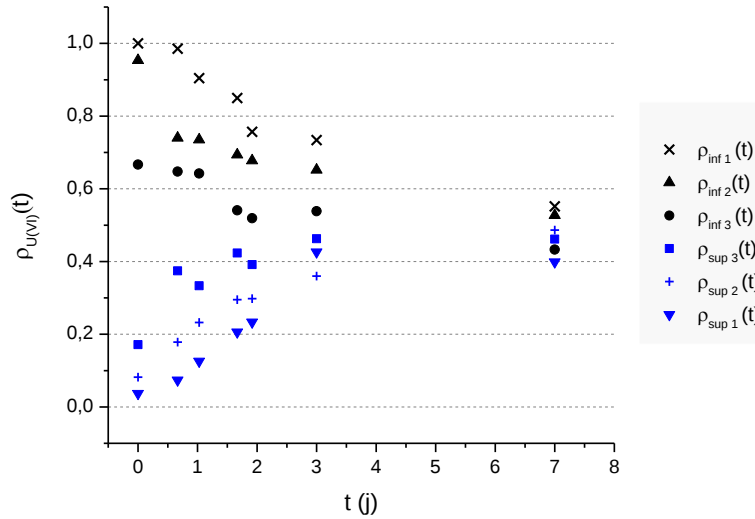


Figure 27 - Détermination de $\mathcal{D}_{\text{U(VI)}}$ en milieu aqueux nitrique 3 M, $\rho_{\text{inf}}(t)$ et $\rho_{\text{sup}}(t)$ représentent les pourcentages d'U(VI) dans les parties inférieure et supérieure respectivement du capillaire.

Le pourcentage d'U(VI) pour chaque position x et temps t est exprimé par :

$$\rho_i(t) = \frac{C(x_i, t)}{C_0} \quad (100)$$

D'après ces observations, sept jours sont nécessaires à l'obtention d'une répartition quasi homogène du soluté dans le capillaire. L'utilisation d'un programme de minimisation en FORTRAN a permis de déterminer le coefficient de diffusion :

$$\mathcal{D}_{\text{U(VI)}}_{3 \text{ M HNO}_3} = (6,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce résultat se rapproche de ceux obtenus dans la littérature. A une température de 25°C, Knoch et Ondrejcin ont obtenu des coefficients d'U(VI) pour un milieu nitrique 3 M avec $\mathcal{D}_{U(VI)} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque $[U(VI)] = 0,2 \text{ M}$ avec la **méthode du verre fritté**⁶⁶ et $\mathcal{D}_{U(VI)} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsque $[U(VI)] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ avec la **méthode du capillaire**⁶⁷. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

3.1.2 Détermination de $\mathcal{D}_{U(VI)}$ à 5 M HNO_3

Les moyennes des rapports $\rho(t)$ des concentrations mesurées à 5 M sont présentées à la Figure 28 et comparées aux valeurs obtenues à 3 M.

$$\rho_{\text{inf}}(t) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \rho_{\text{inf } i}(t) \quad (101)$$

$$\rho_{\text{sup}}(t) = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \rho_{\text{sup } i}(t) \quad (102)$$

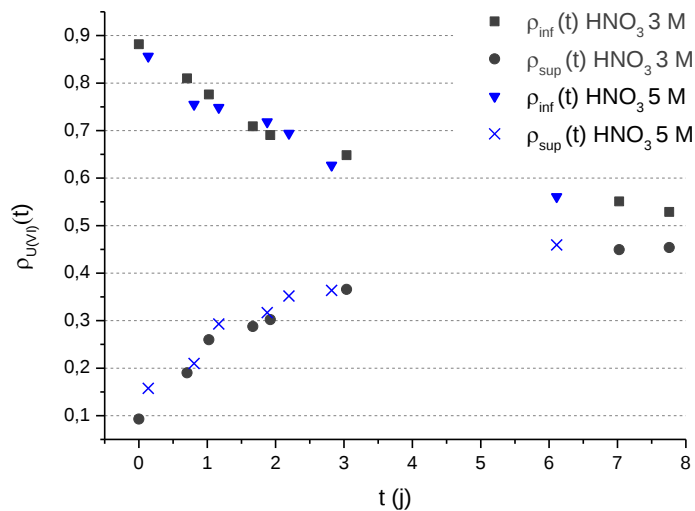


Figure 28 - Détermination de $\mathcal{D}_{U(VI)}$ dans les milieux nitrique 3 M et 5 M

La vitesse de migration de l'U(VI) dans un milieu aqueux nitrique 3 M semble similaire à celle dans un milieu à 5 M, ce que confirme le calcul en FORTRAN :

$$\mathcal{D}_{U(VI) \text{ 5 M HNO}_3} = (7,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

L'augmentation de la concentration d'acide nitrique de 3 à 5 M ne semble pas avoir un effet significatif sur la diffusion de l'ion uranyle, compte tenu des **incertitudes liées à l'analyse UV - visible** et à la modélisation mathématique. En milieu aqueux nitrique, Masson et Ondrejcin ont cependant observé que, pour une concentration d'uranyle de 0,2 et 0,4 M, le coefficient de diffusion de l'uranyle **diminue lorsque l'acidité nitrique augmente**^{67,68}.

De plus, pour des concentrations d'uranyle plus faibles ($3,0 \cdot 10^{-5}$ M) Knoch et Hahn ont réalisé une étude avec **la méthode du capillaire**. Le coefficient de diffusion de l'uranyle **varie peu** et se situe autour de **$4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$** pour des valeurs d'acidité nitrique comprises entre **3 et 5 M HNO_3** .

Enfin, à acidité nitrique identique, les coefficients de diffusion obtenus expérimentalement lors de ce travail pour une concentration d'uranyle de 0,17 M sont plus élevés ($\approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que les coefficients de diffusion pour des concentrations d'U(VI) beaucoup plus faibles ($\approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) mesurés par Knoch et Hahn. Ces écarts observés seraient principalement dus aux incertitudes expérimentales et à la différence de technique utilisée.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 10 :

Tableau 10 - Résultats sur les coefficients de diffusion de l'uranyle en milieu aqueux et données bibliographiques.

[U(VI)] (mol.L ⁻¹)	[HNO ₃] (mol.L ⁻¹)	T (°C)	$10^6 \cdot \mathcal{D}_{\text{U(VI)}} (\text{cm}^2/\text{s})$	Techniques utilisées	Ref.
0,17	3	23	$6,9 \pm 0,5$	« closed capillary »	ce travail
	5		$7,7 \pm 0,7$		
0,2	10^{-2}	25	8,9	« diaphragm cell »	Masson ⁶⁸
	0,1		6,1		Ondrejcin ⁶⁷
	1		4,6		
	3		4,4		
0,4	0,5		7,5		Masson ⁶⁸
$3,0 \cdot 10^{-5}$	3		4,3	« open-ended capillary »	Knoch et Hahn ⁶⁶
	5		4,0		
dilution infinie	-		10		Simonin ⁶⁹

3.2 Diffusion du nitrate d'uranyle en milieu organique monoamides et TBP

Le coefficient de diffusion de l'U(VI) dans le solvant TBP 30 %/TPH pré-équilibré à 3 M HNO₃ (0,45 M après extraction en phase organique) a été déterminé par la méthode du capillaire fermé couplée à l'analyse spectrophotométrique UV-visible :

$$\mathcal{D}_{U(VI)_{TBP\ 30\ \%}} = (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour une acidité nitrique en phase organique de 0,4 M et une concentration d'uranyle de 0,24 M, Masson a obtenu un coefficient de diffusion de $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, identique à la valeur mesurée au cours de ce travail⁶⁸.

Le coefficient de diffusion de l'U(VI) a également été mesuré dans deux milieux :

- un milieu DEHiBA/DEHBA 1,4 M/TPH pré-équilibré avec une solution d'acide nitrique 5 M,
- un milieu TBP 30 % dilué dans du TPH pré-équilibré avec une solution d'acide nitrique 5 M.

La Figure 29 compare la fraction d'U(VI) mesurée dans chaque section du capillaire pour les solvants monoamide et TBP.

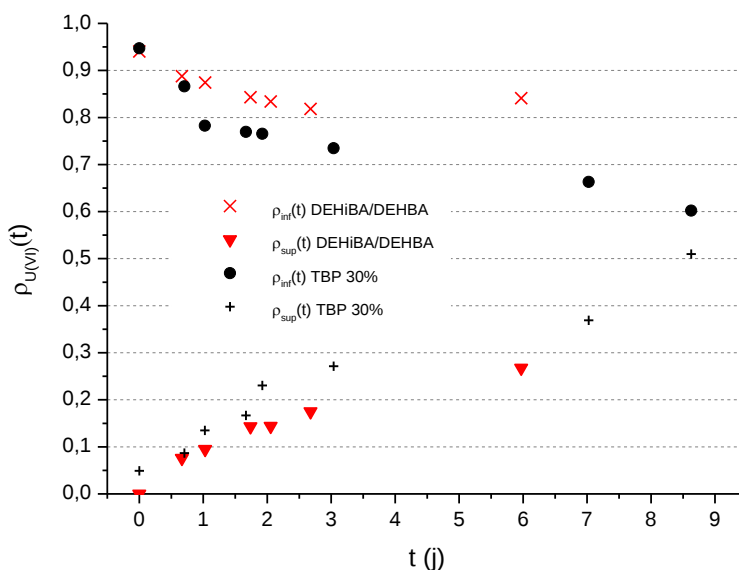


Figure 29 - Détermination du coefficient de diffusion de l'U(VI) dans les solvants monoamides et TBP

Les résultats indiquent que la diffusion de l'ion uranyle dans le TBP est plus rapide que celle dans un milieu monoamide. Les coefficients de diffusion, après modélisation mathématique, sont les suivants :

$$\mathcal{D}_{U(VI)_{DEHiBA/DEHBA}} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_{U(VI)_{TBP\ 30\ \%}} = (2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

soit un rapport de 2,4 fois entre le solvant monoamide et le TBP. Les incertitudes obtenues sont la conséquence de la précision du spectrophotomètre UV-vis compte tenu de la faible variation du gradient de concentration d'U(VI) dans le capillaire.

Comme d'autres équipes ont pu l'observer^{67,68}, il semblerait qu'il y ait une corrélation entre la valeur de ces coefficients et celle des viscosités des deux solvants : les viscosités du mélange DEHiBA/DEHBA et TBP 30 % en l'absence d'U(VI) et d'acide nitrique sont respectivement de 3,8 et $1,6 \cdot 10^{-3}$ Pa.s soit un rapport obtenu de 2,4. Cependant, ce rapport augmente lorsque la concentration d'uranyle augmente dans le solvant. Le rayon du complexe formé lors de l'extraction est différent selon le type d'extractant utilisé (loi de *Stokes - Einstein*). Ce paramètre influe donc également sur le coefficient de diffusion.

Par ailleurs, en milieu TBP 30 %, Masson observe que le coefficient de diffusion de l'U(VI) diminue lorsque la concentration d'acide nitrique augmente et explique ce résultat par l'augmentation de la viscosité du solvant. En effet, nous obtenons un coefficient légèrement plus faible lorsque le solvant TBP est plus concentré en acide nitrique (Tableau 11).

Tableau 11 - Résultats sur les coefficients de diffusion de l'uranyle à 25°C en milieu organique et données bibliographiques.

[U(VI)] (mol.L ⁻¹)	Phase organique	$10^6 \cdot \mathcal{D}_{U(VI)}$ (cm ² /s)	Ref.
0,17	TBP 30 % pré-éq ; [HNO ₃]=0,5 M	$3,0 \pm 0,6$	ce travail
	TBP 30 % ; [HNO ₃]=0,7 M	$2,4 \pm 0,5$	
0,2	TBP 30 % ; [HNO ₃]= 0,4 M	2,4	Masson ⁶⁸
> 0,7	TBP 30 %	3,0	Friehmelt ⁷⁰
0,5	TBP 20 % [HNO ₃]=0,3 M	1,9	Knoch et Hahn ⁶⁶
0,17	DEHiBA/DEHBA 1,4 M ; [HNO ₃]=0,8 M	$1,0 \pm 0,5$	ce travail

3.3 Conclusion

De manière générale, ces premiers résultats donnent satisfaction et peuvent fournir des coefficients de diffusion exploitables dans les expériences de cinétique de transfert (cf. chapitre suivant). Cette étude a également été entreprise dans le but de valider une nouvelle méthode de détermination des coefficients de diffusion. Par ailleurs, son adaptation en boîte à gants haute activité peut permettre la détermination des coefficients de diffusion d'autres actinides comme le nitrate de plutonium.

Les difficultés de cette technique reposent sur les incertitudes de mesures ainsi que les conditions chimiques d'utilisation qui restent limitées. En effet, en dessous d'une concentration d'U(VI) de 0,1 M, la précision analytique du spectrophotomètre UV-visible décroît et il devient délicat de mesurer l'évolution de l'absorbance. Au-delà de 0,5 M d'U(VI), la longueur du capillaire et donc la longueur du trajet optique devient trop grande ce qui a pour conséquence des valeurs d'absorbance trop élevées. Dans ce cas précis, la loi de Beer-Lambert, qui est une loi « limite », ne serait plus applicable par perte de la linéarité.

Chapitre IV - Cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV)

Les études cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA ont été réalisées à 25°C par les trois techniques suivantes : la technique de la goutte unique, la cellule d'extraction de Nitsch et enfin, la cellule à membrane tournante (RMC). Pour pouvoir comparer au mieux les résultats obtenus, les caractéristiques des solutions étudiées ont été choisies de façon identique, dans la mesure du possible, tout en étant les plus représentatives du procédé d'extraction à l'étude.

Ces caractéristiques sont les suivantes :

Une solution aqueuse nitrique d'uranium(VI)

- $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{U(VI)}] = 0,17 \text{ mol.L}^{-1}$ (40 g.L⁻¹)

Une solution aqueuse nitrique de plutonium(IV)

- $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{Pu(IV)}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (50 mg.L⁻¹)

Une solution organique monoamide 1,4 mol.L⁻¹

- $[\text{DEHiBA}] = 0,9 \text{ mol.L}^{-1} + [\text{DEHBA}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, diluée dans le TPH, pré-équilibrée par HNO_3 5 M et contenant plus ou moins d'uranium

Une solution organique TBP 30 %

- $[\text{TBP}] = 1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dilué dans le TPH et pré-équilibré par 5 M HNO_3

La phase organique a été préalablement pré-équilibrée avec une phase aqueuse nitrique de même volume afin d'éviter la co-extraction d'acide avec les actinides en présence. Pour chaque étude cinétique, les concentrations ont été déterminées par spectrophotométrie UV - visible et ICP-AES pour l'U(VI) et par spectrométrie α pour le Pu(IV) (isotope $^{239+240}\text{Pu}$). Le détail des préparations des solutions ainsi que des dosages est décrit en Annexe C de ce manuscrit.

1 Etude paramétrique de la cinétique d'extraction par la technique de la goutte unique.

La technique de la goutte unique permet d'étudier la cinétique de transfert entre une goutte et une phase continue et semble adaptée à la compréhension des phénomènes hydrodynamiques, associés à la cinétique de transfert, pouvant être rencontrés dans les colonnes pulsées. Il est pour cela nécessaire d'étudier le transfert d'U(VI) et Pu(IV) en fonction des paramètres suivants :

- la taille de goutte,
- la viscosité du solvant,
- la nature de la phase continue,
- la nature du solvant (DEHiBA/DEHBA 1,4 M ou TBP 30%)

1.1 Description et modes opératoires

1.1.1 Description de l'appareillage

L'appareillage peut être divisé en trois parties : la colonne, l'injection et la récupération (Figure 30). Ce montage peut être adapté en fonctionnement organique continu - FOC et en fonctionnement aqueux continu - FAC moyennant une inversion des systèmes d'injection et de récupération.

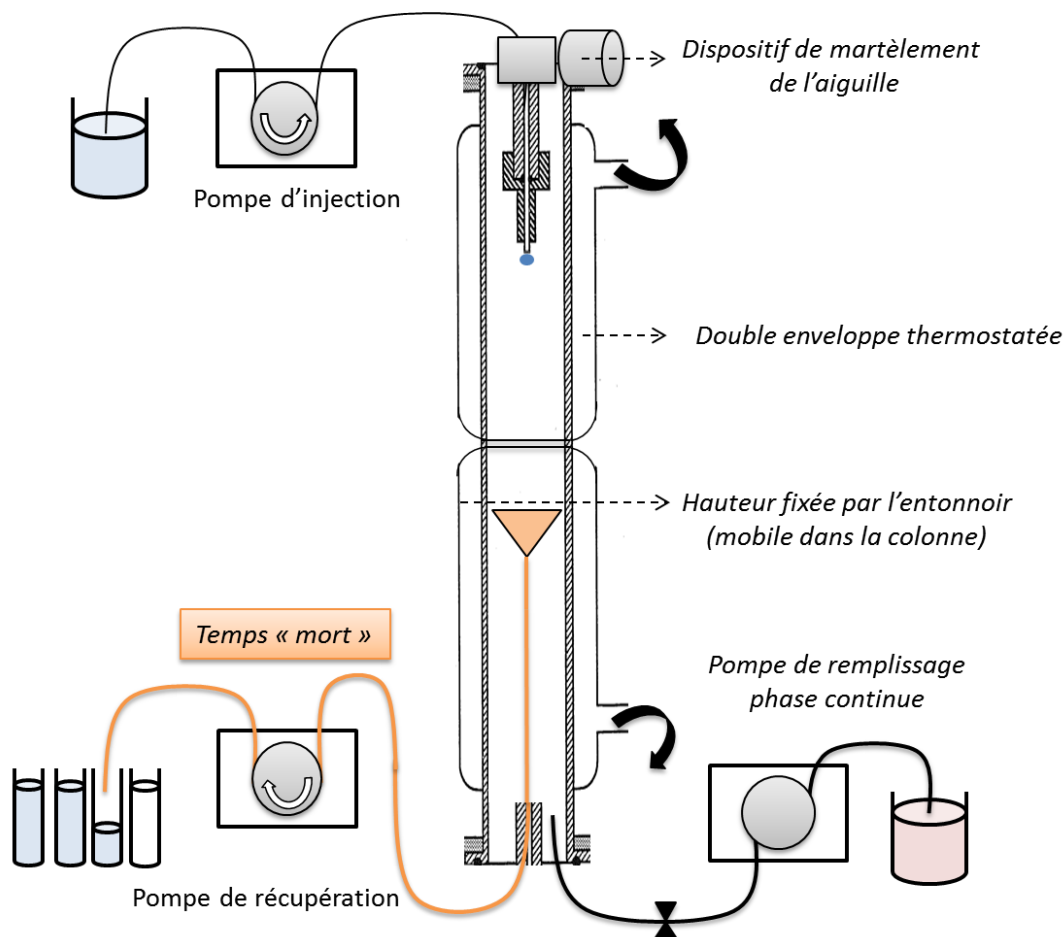


Figure 30 - Montage de la colonne à goutte unique - exemple en fonctionnement FOC

La colonne correspond à deux tronçons de colonne, thermostatés par une double enveloppe, faisant au total 150 cm de hauteur avec un diamètre interne de 1,5 cm. Le système de récupération est constitué d'un entonnoir en verre amovible de 1,3 cm de diamètre dans la colonne afin de modifier la distance que parcourent les gouttes et de travailler avec différents temps de vol.

Le système d'injection est un dispositif électromécanique élaboré par le laboratoire DTEC/SGCS/LGCI permettant le contrôle de la taille des gouttes par martèlement de l'aiguille d'injection (cf. Annexe D). L'aiguille en INOX est à embout plat de 0,18 mm de diamètre interne et de 100 mm de long (marque EXMIRE). Deux aiguilles d'injection en verre supplémentaires à bout pointu de diamètre interne de 0,3 et 0,5 mm sont nécessaires pour l'obtention de gouttes de grande taille et ne sont pas martelées.

Enfin, deux pompes péristaltiques de la marque Ismatec REGLO (tête 8 galets) permettent d'injecter et de collecter la phase dispersée mais aussi de remplir et vidanger la phase continue avec un contrôle précis du débit.

1.1.2 Formation des gouttes et contrôle de la taille

La dimension des gouttes dépend essentiellement de la tension interfaciale de la solution injectée comme de la mouillabilité de son support. Un système électromécanique permet de contrôler les tailles de goutte de 1 à 2,5 mm de diamètre par martèlement de l'aiguille à une fréquence connue, provoquant le détachement de la goutte lors de sa formation (dispositif décrit en Annexe D). En FAC, l'aiguille est recouverte d'une couche de téflon afin d'éviter la mouillabilité de la phase injectée avec l'aiguille. Pour des gouttes dont le diamètre dépasse 2,5 mm, deux aiguilles en verre, de diamètre interne 0,4 et 0,5 mm sont utilisées nécessitant le retrait du dispositif de martèlement, et permettent de travailler avec des gouttes de tailles comprises entre 2,5 et 3,5 mm de diamètre.

Le diamètre de goutte est calculé à partir du débit d'injection (pompe étalonnée) et du nombre de gouttes comptabilisées (comptage manuel) :

$$d_{\text{goutte}} = 2 \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{goutte}}}{4\pi}} = 2 \sqrt[3]{\frac{3 Q}{4\pi f}} \quad (103)$$

avec V, le volume de la goutte (mL), Q le débit d'injection (mL.min⁻¹) et f, la fréquence de formation des gouttes (nbr. de gouttes.min⁻¹).

1.1.3 Récupération de la phase dispersée et temps de transfert

Une fois injectées dans la colonne, les gouttes sont collectées dans un entonnoir en verre jusqu'à la pompe via un tuyau en téflon. Amovible, l'entonnoir permet de travailler à plusieurs hauteurs sur une même colonne sans perturber l'injection des gouttes. Comme rappelé dans la bibliographie, le transfert se produit dès la formation de la goutte et se poursuit dans le collecteur. Le travail à plusieurs hauteurs consiste donc à soustraire ces effets d'extrémités mais aussi à améliorer la précision des mesures. Dans notre cas, quatre hauteurs ont été fixées : 50 cm, 70 cm, 110 cm et 150 cm.

Ne pouvant interrompre l'expérience à chaque changement de hauteurs, il faut déterminer le **temps « mort »**, temps nécessaire à la récupération des gouttes de l'entonnoir jusqu'au flacon (Figure 30). Il permet d'établir le temps minimum nécessaire pour récupérer l'intégralité des gouttes d'une hauteur donnée, contenues dans le système de récupération.

Le temps de transfert ou temps de vol de la goutte correspond au temps chronométré entre le décrochement de la goutte située au bout de l'aiguille d'injection et son arrivée dans l'entonnoir (contact avec l'interface).

1.1.4 Exploitation des résultats

1.1.4.1 Détermination des coefficients globaux de transfert

Comme démontré au chapitre I, selon la loi de composition des résistances, le coefficient global de transfert K_{Aq} résulte des résistances diffusionnelles dans les phases continue (c) et dispersée (d) et de la résistance due à la cinétique de la réaction chimique d'extraction. Selon le mode de fonctionnement de la colonne, les résistances ont pour expression :

$$\text{FOC: } \frac{1}{K_{Aq}} = \frac{1}{k_{aq}^d} + \frac{1}{D \cdot k_{org}^c} + \frac{1}{k_f} \quad \text{FAC: } \frac{1}{K_{Org}} = \frac{1}{k_{org}^d} + \frac{D}{k_{aq}^c} + \frac{D}{k_f} \quad (104)$$

avec k_d et k_c , les coefficients individuels de transfert relatifs aux phases dispersée et continue respectivement.

Cette technique permet d'acquérir des coefficients de transfert globaux se rapportant à une goutte :

$$\ln(1 - E) = -\frac{K_{goutte} \cdot 6}{d} t + \text{cte} \quad (55)$$

avec $K_{goutte} = K_{Aq}$ en FOC et K_{Org} en FAC ainsi que E , l'efficacité de transfert telle que :

$$\text{En FOC : } E = \frac{C_a}{C_a^0} \quad \text{En FAC : } E = \frac{C_o}{DC_a^0} \quad (54 \text{ et } 48)$$

avec C_a^0 , la concentration initiale d'U(VI) ou Pu(IV) dans la phase aqueuse, C_a et C_o la concentration d'U(VI) ou Pu(IV) dans la goutte aqueuse ou organique après passage dans la colonne à un temps de vol donné (hauteur de colonne). Les concentrations d'U(VI) et Pu(IV) dans les gouttes sont mesurées en sortie de la pompe de récupération.

Afin de comparer une même grandeur physique entre les différentes expériences, les résultats ont été exprimés selon le coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse K_{Aq} . Par conséquent, en fonctionnement aqueux continu, le coefficient global K_{Org} a été multiplié par le coefficient de distribution tel que $K_{Org} \cdot D = K_{Aq}$. Les résultats sont donnés avec une incertitude dont le calcul est décrit en Annexe E.

1.1.4.2 Régime d'écoulement

Les gouttes sont considérées comme sphériques afin d'appliquer le modèle mathématique choisi. L'utilisation du **diagramme de Clift** permet de représenter le comportement géométrique de la goutte par la détermination des **nombres d'Eötvös et de Reynolds**. Ce diagramme, reporté en Annexe F, a permis de vérifier l'hypothèse de sphéricité des gouttes pour la quasi-totalité des tailles obtenues par la technique de la goutte unique.

1.2 Influence de la taille de goutte sur le transfert

L'étude de l'influence de la taille de goutte sur le transfert permet de faire varier l'épaisseur des couches de diffusion dans la goutte et dans la phase continue en apportant des informations sur le régime de transfert intervenant.

1.2.1 Validation expérimentale du modèle

Pour une taille de goutte fixée, une première expérience de cinétique d'extraction a été réalisée en FOC et répétée deux fois. L'efficacité de transfert de l'uranium en fonction du temps de parcours de la goutte a été mesurée. La Figure 31 représente la variation de $\ln(1-E)$ en fonction du temps de vol des gouttes pour l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) à 25°C.

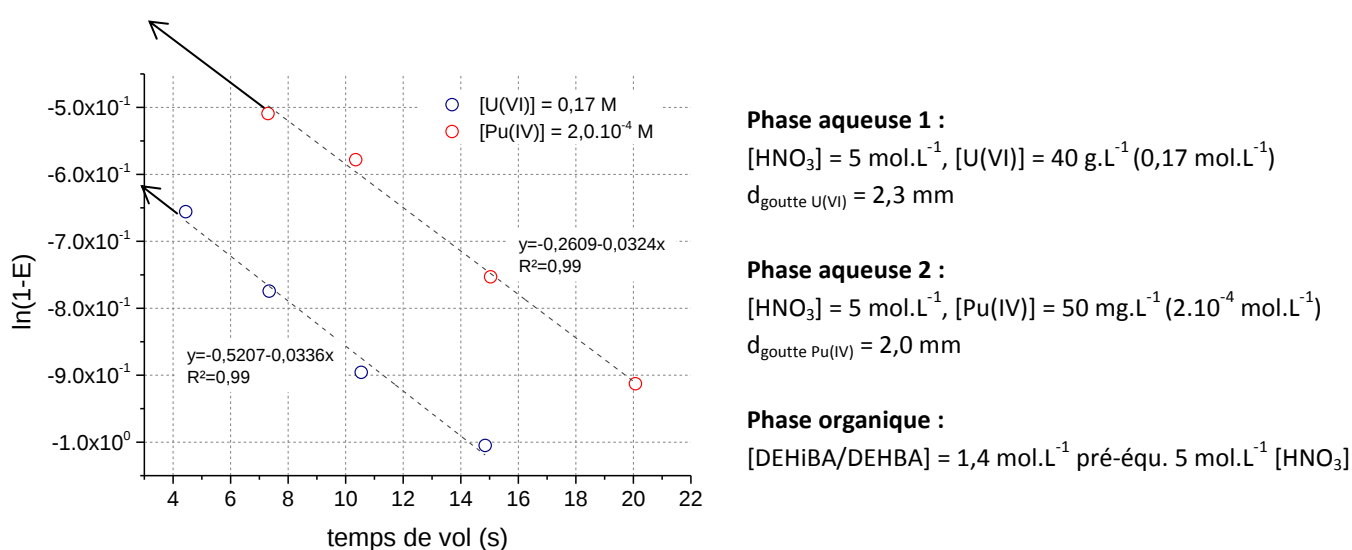


Figure 31 - Validation de la technique de la goutte unique

Une dépendance linéaire est obtenue aussi bien pour la cinétique de l'U(VI) que du Pu(IV). La technique cinétique peut donc être exploitée et ces premiers résultats ont indiqué que, pour une taille de goutte de 2 mm de diamètre environ, les cinétiques de transfert d'U(VI) et Pu(IV) sont très similaires. La pente des droites permet d'accéder au coefficient de transfert global relatif à la goutte K_{Aq} . Pour un intervalle de confiance à 95 %, les résultats obtenus dans ces conditions sont :

$$K_{Aq[U(VI)]} = (1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

$$K_{Aq[Pu(IV)]} = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine caractérise le transfert intervenant pendant la formation et la récupération des gouttes. L'écart constaté entre l'extraction d'U(VI) et de Pu(IV) est principalement dû à la différences des tailles des gouttes pour chaque expérience (2,0 et 2,3 mm) mais aussi le temps de formation des gouttes au niveau de l'injecteur et la différence de valeur du coefficient de distribution du soluté.

Une expérience d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) en fonctionnement aqueux continu - FAC a également montré une bonne corrélation entre les points expérimentaux et le modèle mathématique. Le transfert de matière d'U(VI) et Pu(IV) entre la phase continue et la goutte a donc été étudié dans les deux sens.

1.2.2 Transfert de la phase dispersée vers la phase continue - étude en FOC

L'étude suivante a conduit à déterminer les coefficients globaux de transfert d'U(VI) et Pu(IV) en fonction de la taille de goutte. La Figure 32 représente la variation du coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse en fonction du diamètre de goutte. Ces premiers résultats indiquent que la cinétique de transfert d'U(VI) est très proche de celle du Pu(IV). Les coefficients de transfert d'U(VI) et Pu(IV) augmentent avec la taille de goutte passant de $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour un diamètre de 1,5 - 2 mm à $(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour un diamètre supérieur à 3 mm pour l'U(VI). Le coefficient du Pu(IV), légèrement plus grand pour $d = 3,2$ mm, vaut $(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

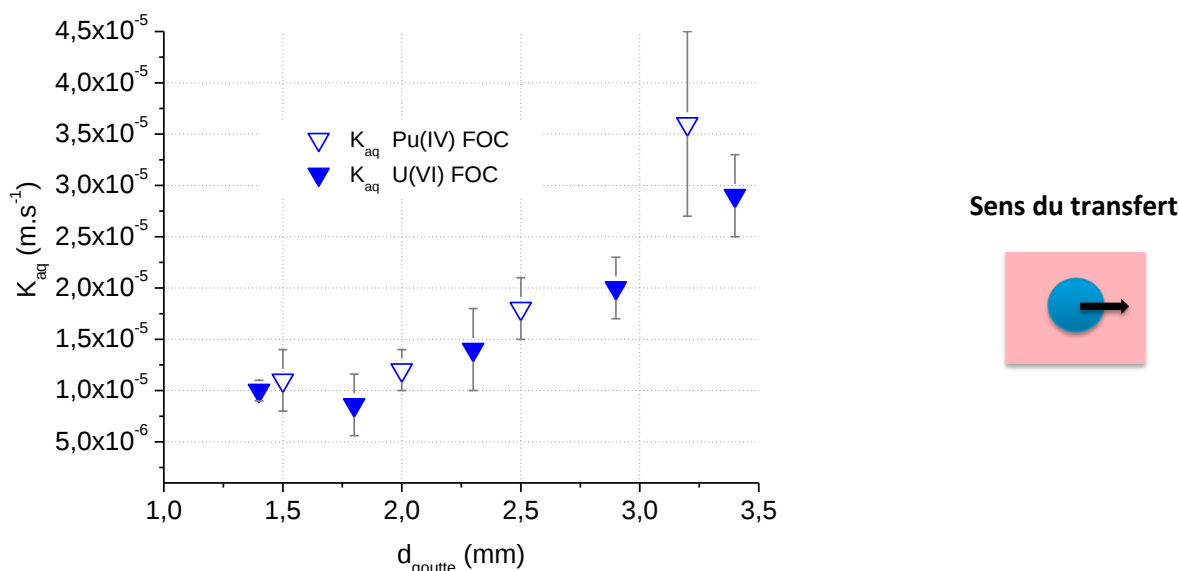


Figure 32 - Influence de la taille de goutte sur le transfert d'U(VI) et Pu(IV) - fonctionnement FOC

Goutte de phase aqueuse

Phase aqueuse 1 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$), $D_{\text{U(VI)}} = 7$

Phase aqueuse 2 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pu(IV)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $D_{\text{Pu(IV)}} = 3,5$

Phase continue organique

$[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$

1.2.3 Transfert de la phase continue vers la phase dispersée - mode FAC

L'expérience suivante a été réalisée en fonctionnement aqueux continu, le transfert d'U(VI) ou du Pu(IV) intervenant de la phase continue vers une goutte de phase organique. La Figure 33 indique que le coefficient global de transfert de l'U(VI) évolue faiblement avec la taille de goutte passant de $(2,3 \pm 0,5)$ à $(3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ lorsque la goutte varie de 1,3 à 3,4 mm. Le coefficient global de transfert, compte tenu des incertitudes, peut être estimé à $(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Le transfert du Pu(IV) semble légèrement plus faible avec $K_{\text{Aq}} = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour des gouttes dont le diamètre ne dépasse pas 2,5 mm.

Compte tenu des incertitudes de mesure et du nombre de points expérimentaux, des résultats complémentaires permettraient de vérifier si la cinétique de transfert de Pu(IV) par les monoamides reste constante.

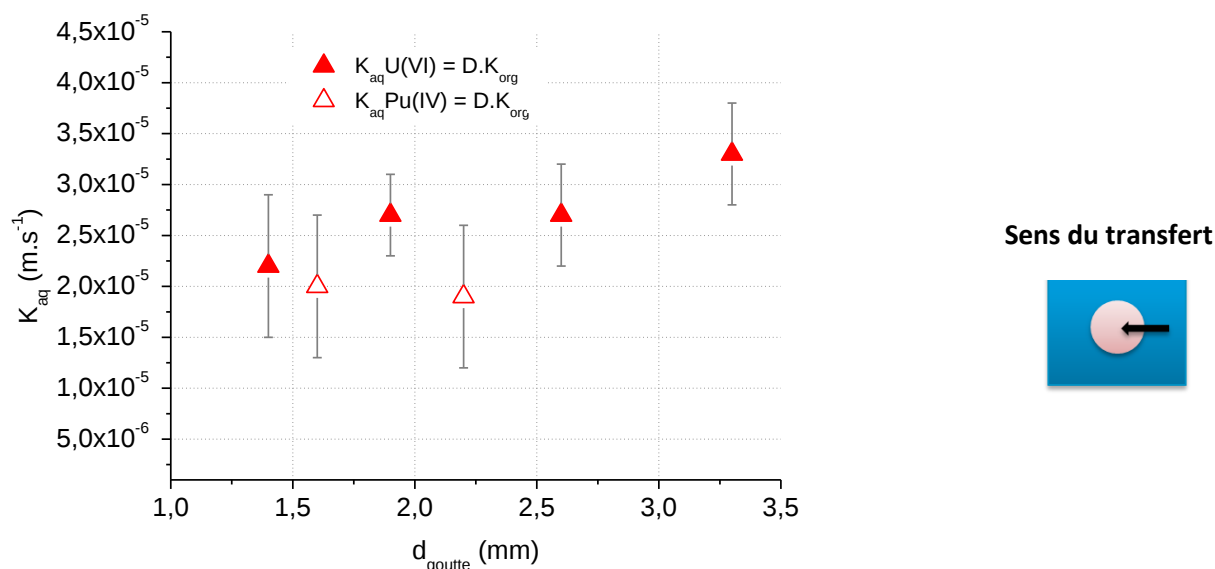


Figure 33 - Influence de la taille de goutte sur le transfert d'U(VI) et de Pu(IV) - fonctionnement FAC

Phase aqueuse continue

Phase aqueuse 1 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$), $D_{\text{U(VI)}} = 2,7$

Phase aqueuse 2 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pu(IV)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $D_{\text{Pu(IV)}} = 3,5$

Goutte organique

$[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$

La différence de valeur du coefficient de distribution de l'U(VI) obtenue en FAC avec celle obtenue en FOC s'explique par la présence d'U(VI) dans la phase continue dont la concentration est considérée comme constante au cours du temps. Cette valeur, logiquement inférieure, n'a pas d'influence sur la stabilité du coefficient global de transfert d'U(VI) en fonction de la taille de goutte.

Par ailleurs, le modèle mathématique est exploitable et vérifie la relation (49) où le coefficient de distribution ne varie pas lors de la durée de l'expérience. Celui-ci est fixé par la phase aqueuse, phase à laquelle le coefficient global de transfert est exprimé.

1.2.4 Conclusion de la partie 1.2

La cinétique d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA a été étudiée en FOC et FAC en fonction de la taille de goutte. De manière générale, les cinétiques d'U(VI) et Pu(IV) semblent similaires. Le coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse est de l'ordre de 10^{-5} m.s^{-1} et augmente avec la taille de goutte pour atteindre $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. En FOC, la diffusion moléculaire gouverne certainement la cinétique de transfert, la taille de goutte aqueuse ayant un effet sur la valeur du coefficient global.

En FAC, les cinétiques d'U(VI) et Pu(IV) semblent constantes et les coefficients globaux relatifs à la phase aqueuse obtenus sont supérieurs à ceux déterminés en FOC avec une cinétique globale du Pu(IV) légèrement plus faible que celle de l'U(VI). La taille des gouttes organiques ayant peu d'effet sur la cinétique globale, il est probable que la résistance au transfert soit de nature diffusionnelle et située dans le solvant.

1.3 Influence de la concentration d'U(VI) initiale dans le solvant monoamide sur le transfert d'U(VI) et Pu(IV)

L'objectif de cette expérience est d'étudier le transfert d'U(VI) et Pu(IV) en présence d'U(VI) initialement dans le solvant afin de prendre en compte la variation de la viscosité du solvant sur les cinétiques d'extraction. Le modèle cinétique de la goutte unique permettant l'obtention du coefficient global de transfert doit donc prendre en compte cette concentration :

$$\ln\left(\frac{C_d - C_d^*}{C_d^0 - C_d^*}\right) = \ln\left(\frac{C_d - \frac{C_c^0}{D}}{C_d^0 - \frac{C_c^0}{D}}\right) = -\frac{K_{Aq} \cdot S_d}{V_d} t \quad (105)$$

où C_c^0 est la concentration d'U(VI) dans la phase continue organique, considérée constante tout au long de l'expérience et D le coefficient de distribution du soluté. Ce coefficient de distribution est calculé en considérant qu'à l'équilibre thermodynamique, la concentration d'U(VI) présent en solution organique vaut C_c^0 .

1.3.1 Préparation des solutions d'extraction et étude préliminaire

Une extraction préalable d'U(VI) par le solvant pré-équilibré en acide nitrique 5 M a été réalisée selon le mode opératoire décrit en Annexe C. La concentration d'U(VI) dans la phase organique et la viscosité du solvant ont ensuite été mesurées. De plus, les coefficients de distribution de l'U(VI) comme ceux du Pu(IV) à l'extraction ont été déterminés pour chaque concentration d'U(VI) organique initiale. Le Tableau 12 montre que l'augmentation de la concentration d'U(VI) dans le solvant induit une augmentation de la viscosité et une diminution de l'efficacité d'extraction. Cette diminution est liée à la saturation du solvant, qui provoque une diminution de la concentration de ligands [DEHiBA/DEHBA] libres.

Tableau 12 - Viscosité dynamique du solvant et coefficients de distribution en fonction des concentrations d'U(VI) à 25°C

$[U(VI)]_{org}^{ini} (mol.L^{-1})$	0	0,17	0,34	0,42
$[U(VI)]_{org}^{ini} (g.L^{-1})$	0	40	80	100
$\mu_{25^\circ C} (mPa.s)$	4,9	9,0	13,6	17
$D_{U(VI)} 0,17 mol.L^{-1}$	7	5,4	3,5	2,7
$D_{Pu(IV)} 2.10^{-4} mol.L^{-1}$	3,7	3,4	1,3	

Pour un solvant pré-équilibré en acide nitrique, la viscosité a été mesurée à 4,9 mPa.s. C'est en moyenne 3 à 4 fois plus élevé que la viscosité d'une phase aqueuse 5 M nitrique (1,3 mPa.s). La viscosité est accrue ensuite d'un facteur 3 lorsque que la concentration d'U(VI) organique augmente de 0 à 0,34 M.

1.3.2 Extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) à une taille de goutte donnée

Les coefficients globaux de transfert de l'U(VI) et du Pu(IV) ont été déterminés en **fonctionnement organique continu** pour des gouttes de 2,3 mm de diamètre pour différentes concentrations d'U(VI) en phase organique.

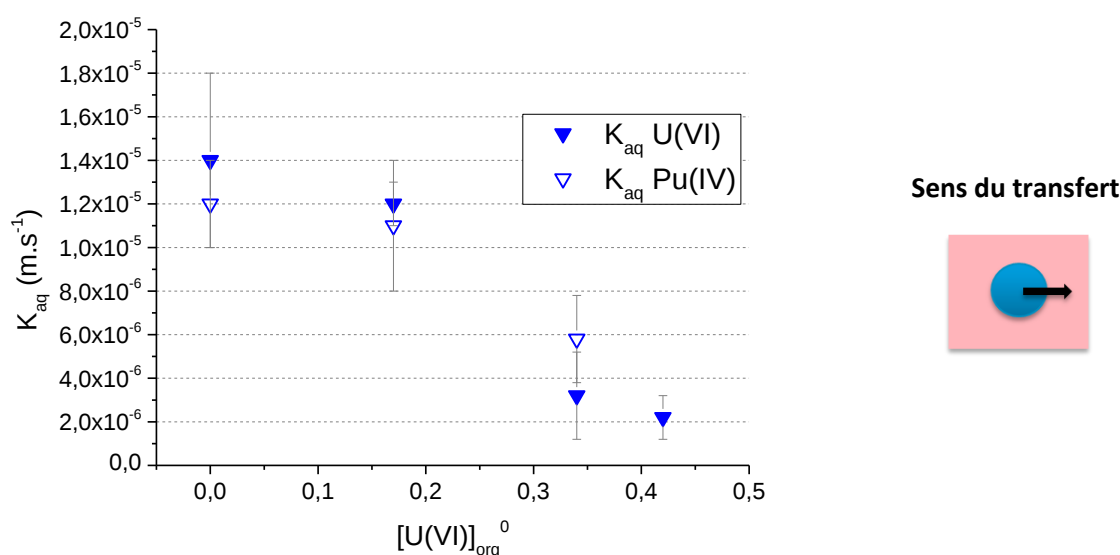


Figure 34 - Influence de la concentration d'U(VI) initiale dans le solvant sur le transfert d'U(VI) et Pu(IV)

$$d_{goutte} = (2,3 \pm 0,1) \text{ mm} ; T = 25^{\circ}\text{C}$$

Goutte de phase aqueuse

Phase aqueuse 1 : $[HNO_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[U(VI)] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase aqueuse 2 : $[HNO_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Pu(IV)] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase continue organique

$[DEHiBA/DEHBA] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [HNO_3]$, $[U(VI)]$ variable

D'après la Figure 34, la cinétique de transfert d'U(VI) diminue avec la concentration d'U(VI) organique initiale. Il en est de même pour le transfert du Pu(IV). Les coefficients globaux chutent d'un facteur 2 pour Pu(IV) et d'un facteur 4 pour l'U(VI) lors de l'extraction par un solvant pré-chargé à 0,34 M d'uranyle. Dans le cadre d'une extraction d'U(VI) effectuée par un solvant pré-chargé à 0,42 M, ce coefficient chute d'un facteur 10 pour atteindre $K_{Aq} = (2,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Ces résultats indiquent que la concentration du solvant influe fortement sur le transfert. La viscosité du solvant augmentant avec cette concentration, elle a donc un impact sur la cinétique, ce qui pourrait être expliqué par l'existence d'une **résistance diffusionnelle accrue dans la phase organique**.

Pour approfondir ces résultats, le transfert d'U(VI) et Pu(IV) a été étudié pour plusieurs tailles de goutte afin d'évaluer les résistances diffusionnelles situées **dans les deux phases** en fonction de la viscosité.

1.3.3 Influence de la concentration d'U(VI) organique initiale et de la taille de goutte sur l'extraction d'U(VI)

L'étude suivante a été réalisée en FOC pour des tailles de goutte variables entre 1 et 4 mm de diamètre. La cinétique d'extraction d'U(VI), effectuée pour deux concentrations d'U(VI) organiques initiales de 0,17 et 0,34 M, a été comparée à l'étude réalisée dans la partie 1.2.2. L'ensemble des résultats obtenus pour l'U(VI) comme pour le Pu(IV) est regroupé sur la Figure 35.

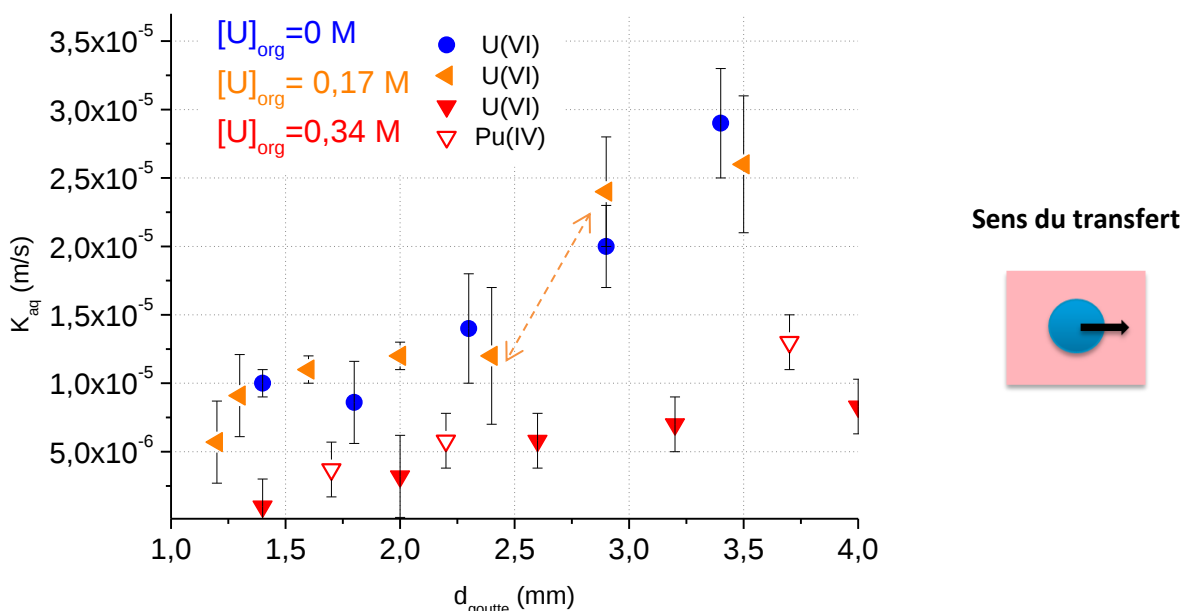


Figure 35 - influence de la taille de goutte sur le transfert d'U(VI) pour différentes concentrations d'U(VI) organique initiale en FOC.

Goutte de phase aqueuse

Phase aqueuse 1 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase aqueuse 2 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pu(IV)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase continue organique

$[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$, $[\text{U(VI)}]$ variable

La variation de la cinétique de transfert en fonction de la taille de goutte pour une concentration d'U(VI) organique dans la phase continue de 0,17 M reste globalement proche de celle obtenue pour un transfert sans $[\text{U(VI)}]_{\text{org}}$ initiale. Le coefficient global semble se stabiliser à $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour un diamètre de goutte inférieur ou égal à 2,5 mm pour augmenter fortement jusqu'à $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ vers 3 mm de diamètre.

Quant aux transferts d'U(VI) et Pu(IV) par un solvant contenant 0,34 M d'U(VI), ils se révèlent 3 à 4 fois plus lents que pour une concentration d'U(VI) de 0,17 M. Un plateau cinétique semble apparaître lorsque le diamètre des gouttes augmente. La cinétique globale obtenue est d'environ $(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ à partir de 3 mm pour l'U(VI) et devient légèrement plus rapide pour le Pu(IV) avec $K_{\text{Aq}} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et $d = 3,6 \text{ mm}$ de diamètre. La diffusion moléculaire principalement située en phase organique gouverne le transfert pour les tailles de goutte et les concentrations d'U(VI) étudiées.

1.3.4 Influence de la concentration d'U(VI) organique initiale et de la température sur l'extraction d'U(VI)

L'étude cinétique d'extraction d'U(VI) par le mélange DEHiBA/DEHBA a été complétée par une étude en température à 35 et 45 °C pour différentes concentrations d'U(VI) organiques et un diamètre de goutte de 2,3 mm.

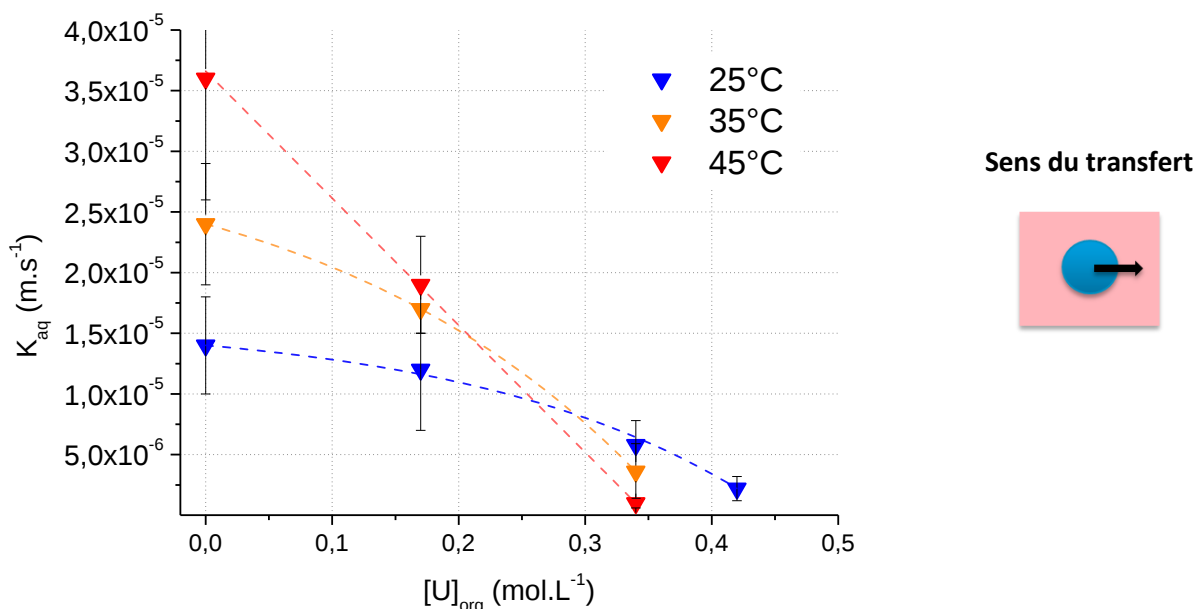


Figure 36 - Influence de la concentration d'U(VI) organique initiale et de la température sur le transfert d'U(VI) en FOC.

Goutte de phase aqueuse

[HNO₃] = 5 mol.L⁻¹, [U(VI)] = 40 g.L⁻¹ (0,17 mol.L⁻¹), d_{goutte} = (2,3 ± 0,1) mm

Phase continue organique

[DEHiBA/DEHBA] = 1,4 mol.L⁻¹ pré-équilibré 5 mol.L⁻¹ [HNO₃], [U(VI)] variable

Comme le montre la Figure 36, pour [U(VI)]_{org} = 0 et 0,17 M, les coefficients de transfert globaux augmentent avec la température pour atteindre, à 45°C, 3,7.10⁻⁵ et 1,4.10⁻⁵ m.s⁻¹ respectivement. La résistance diffusionnelle au transfert diminue donc avec la température. Cependant, pour [U(VI)]_{org} = 0,34 M, l'augmentation de la température provoque une diminution de **la cinétique globale**, un phénomène certainement lié à **la valeur du coefficient de distribution** qui diminue avec la température (Tableau 13).

Tableau 13 - Variation des coefficients de distribution d'U(VI) en fonction de la température

[U(VI)] _{org} ⁱⁿⁱ (mol.L ⁻¹)	D _{U(VI)}		
	25°C	35°C	45°C
0,17	5,9	5,3	4,9
0,34	4,6	4,3	4,1
0,42	3,3	3,1	2,9

En effet, bien que la diffusion moléculaire, la viscosité et la constante chimique d'extraction augmentent avec la température, la diminution du coefficient de distribution apporterait, dans ces conditions, une contribution négative à la valeur du coefficient de transfert global, soit une augmentation du rapport $\frac{1}{D.k_{org}}$ dans l'expression de la résistance au transfert.

Toutefois, cette étude confirme l'influence de la viscosité du solvant sur la diminution du transfert, constatée dans les expériences précédentes.

1.3.5 Conclusion de la partie 1.3

L'ensemble des résultats expérimentaux, réunis dans le Tableau 14, conduit aux conclusions suivantes :

- les cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA sont similaires,
- les cinétiques de transfert d'U(VI) pour $[U(VI)]_{org}^0 = 0 \text{ M}$ et $[U(VI)]_{org}^0 = 0,17 \text{ M}$ sont similaires avec un K_{Aq} atteignant $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour $d_{goutte} > 3 \text{ mm}$ de diamètre,
- les cinétiques de transfert d'U(VI) et Pu(IV) pour $[U(VI)]_{org}^0 = 0,34 \text{ M}$ sont respectivement de **(0,7 et $1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$** pour $d_{goutte} > 3 \text{ mm}$ de diamètre,
- la température permet de diminuer la résistance diffusionnelle au transfert pour $[U(VI)]_{org}^0 = 0$ et $0,17 \text{ M}$ excepté à $0,34 \text{ M}$ où la diminution du coefficient de distribution de l'U(VI), induite par une augmentation de la température, diminue la cinétique globale,
- **l'augmentation de la viscosité** du solvant (augmentation de la concentration d'U(VI) dans le solvant) **diminue la cinétique** de transfert pour ces deux actinides.

La viscosité du solvant jouant sur l'épaisseur de la couche de diffusion située à l'interface liquide-liquide, la cinétique de transfert est principalement gouvernée par la diffusion moléculaire en phase organique.

Tableau 14 - Bilan sur la cinétique d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par la goutte unique en FOC

$d_{goutte} \text{ (mm)}$	$[U(VI)]_{org}^0 \text{ (M)}$	0	0,17	0,34
d < 2	K U(VI) _{Aq} (10^5 m.s^{-1})	$1,0 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,2$
	K Pu(IV) _{Aq} (10^5 m.s^{-1})		-	$0,4 \pm 0,2$
d ≈ 2	K U(VI) _{Aq} (10^5 m.s^{-1})	$1,4 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$
	K Pu(IV) _{Aq} (10^5 m.s^{-1})	$1,2 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,2$
d > 3	K U(VI) _{Aq} (10^5 m.s^{-1})	$2,9 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,9$
	K Pu(IV) _{Aq} (10^5 m.s^{-1})	$3,5 \pm 0,9$	-	$1,3 \pm 0,2$

1.4 Influence de l'acidité nitrique sur la cinétique d'extraction de Pu(IV)

Afin de compléter les données cinétiques relatives au Pu(IV), l'extraction de Pu(IV) en FOC par le mélange de monoamide DEHiBA/DEHBA à différentes acidités nitriques a été réalisée pour un diamètre de goutte moyen de 2,3 mm. Le solvant a été pré-équilibré en acide nitrique à la concentration initialement fixée en phase aqueuse pour chaque expérience d'extraction.

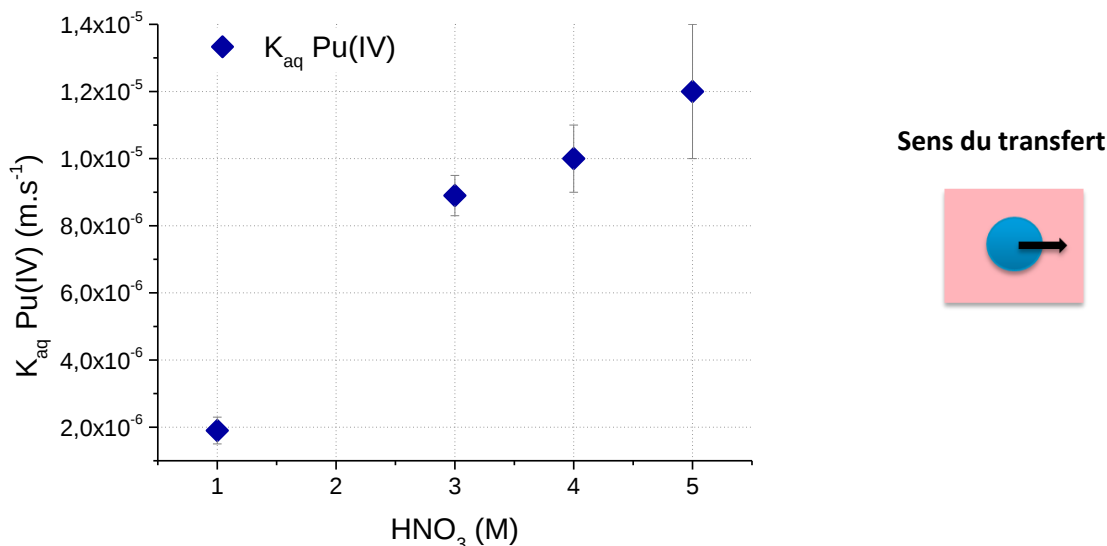


Figure 37 - Influence de l'acidité nitrique sur la cinétique d'extraction du Pu(IV)

$$d_{\text{goutte}} = (2,3 \pm 0,1) \text{ mm} ; T = 25^\circ\text{C}$$

Goutte de phase aqueuse

$[\text{Pu(IV)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1} (2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$, $[\text{HNO}_3]$ variable

Phase continue organique

$[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $[\text{HNO}_3]$ selon l'acidité en solution aqueuse

D'après la Figure 37, l'augmentation de l'acidité nitrique améliore le transfert du Pu(IV). Pour 1 et 3 M HNO_3 respectivement, le coefficient global de transfert a pour valeur $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ et $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

Les monoamides étant des extractants solvatant, la concentration de nitrate favorise logiquement la solvation de Pu(IV) par le mélange DEHiBA/DEHBA. L'amélioration de la cinétique globale avec l'acidité notamment entre 1 et 3 M HNO_3 peut être expliquée par l'augmentation du coefficient de distribution qui implique une diminution de la résistance au transfert dans la phase organique (Tableau 15).

Tableau 15 - Variation du coefficient de distribution de Pu(IV) en fonction de l'acidité nitrique

$[\text{HNO}_3] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	1	3	5
$D_{\text{Pu(IV)}}$	0,4	1,6	3,5

1.5 Comparaison avec le transfert par le TBP

La comparaison du système extractant monoamide avec un système de référence, le TBP, permet de vérifier la cohérence des valeurs expérimentales obtenues mais aussi de valider l'adaptabilité du système monoamide au procédé industriel. Pour rappel, la cinétique de transfert d'U(VI) et Pu(IV) par le tributyle phosphate au moyen de la technique de la goutte unique a été largement étudiée dans la littérature, et de manière plus approfondie par Dinh et Moszkowicz^{19,51}. Les coefficients globaux de transfert d'U(VI) et Pu(IV) mesurés sont égaux à $K_{aq} \approx 9,0 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour une acidité nitrique d'environ 3 M et des tailles de goutte supérieures à 3,5 mm de diamètre. Des études plus poussées, réalisées par Dinh dans le cadre de l'extraction d'U(VI) en FOC, ont permis de conclure à l'existence d'une **résistance chimique interfaciale** dont la valeur de la constante chimique serait de $k_f = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Toutefois, les constantes cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP dans les conditions chimiques du procédé en développement ne figurent pas dans la littérature et ont donc dû être déterminées.

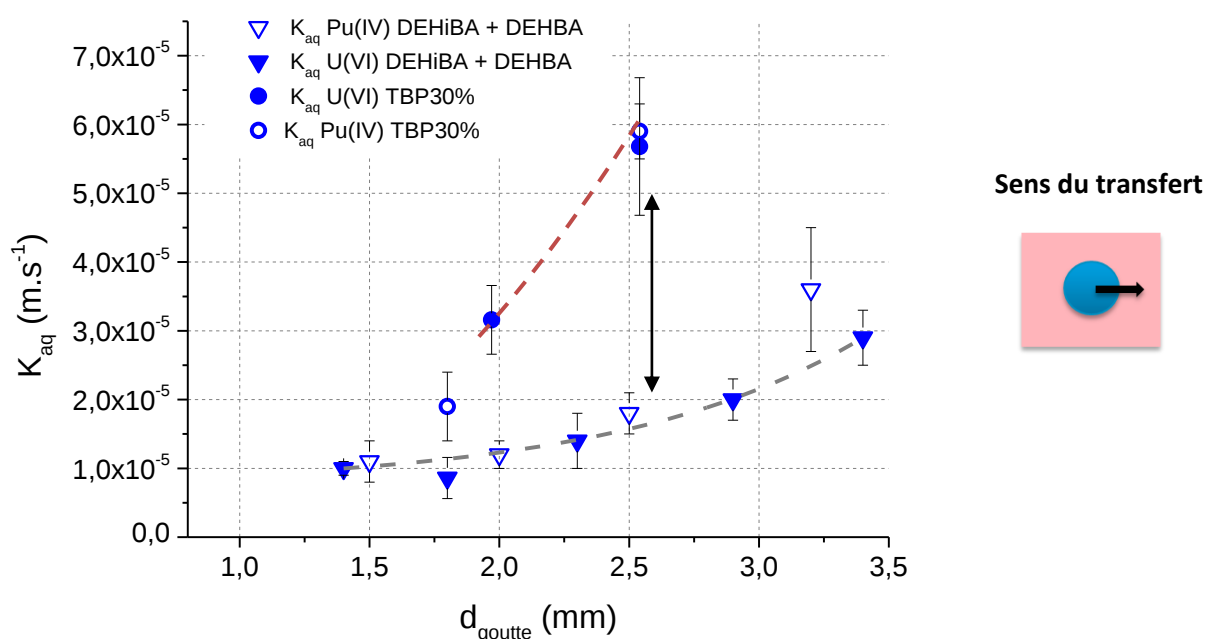


Figure 38 - Cinétique de transfert par la méthode de la goutte unique - comparaison avec le TBP

Goutte de phase aqueuse

Phase aqueuse 1 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase aqueuse 2 : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pu(IV)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase continue organique

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré 5 mol.L^{-1} $[\text{HNO}_3]$

ou $[\text{TBP}] = 1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré 5 mol.L^{-1} $[\text{HNO}_3]$

Comme le montre la Figure 38, le transfert d'U(VI) par le TBP est similaire à celui de Pu(IV). Comparée à la cinétique d'extraction par le DEHiBA/DEHBA, la cinétique globale de transfert dans le TBP est **2,5 et 3,5 fois plus rapide** pour des gouttes de 2,0 et 2,5 mm de diamètre respectivement.

D'après les travaux de Wilke et Chang⁶³ sur d'autres systèmes extractants, il est probable que la différence entre les cinétiques d'extraction obtenues pour le système DEHiBA/DEHBA et TBP soit principalement due aux viscosités et aux coefficients de diffusion du soluté. Il a en effet été constaté que, pour ces tailles de goutte, le rapport des viscosités des deux solvants s'élève à 2,45 et le rapport des coefficients de diffusion de l'U(VI) est de 2,4 (Tableau 16).

Tableau 16 -Données physico-chimiques du TBP et du mélange DEHiBA/DEHBA pour l'extraction d'U(VI)

Nature des phases ; T = 25°C	ν (mPa.s)	ρ (g.cm ⁻³)
TBP 30 % seul	1,6	0,824
DEHiBA/DEHBA seul	3,8	0,807
TBP 30 % pré-équilibré HNO ₃	2,0	0,860
DEHiBA/DEHBA pré-équilibré HNO ₃	4,9	0,842

	$\mathcal{D}_{U(VI)}$ (10 ⁶ cm ² .s ⁻¹) 22°C	$D_{U(VI)}$	$D_{Pu(IV)}$
Système TBP	2,4	27	20
Système DEHiBA/DEHBA	1,0	7	3,5

Le **rapport des cinétiques** globales pour les systèmes DEHiBA/DEHBA et TBP augmente avec la taille de goutte. Cela s'expliquerait par une diminution des résistances diffusionnelles plus importante pour le TBP que pour le DEHiBA/DEHBA lorsque la taille des gouttes augmente. De plus, les valeurs des coefficients de distribution de l'U(VI) et du Pu(IV) sont également plus élevées dans le cadre de l'extraction par le TBP que dans celui du DEHiBA/DEHBA et confirmeraient l'existence d'une résistance diffusionnelle dans la phase organique plus importante pour le DEHiBA/DEHBA :

$$R_{TBP}^{\text{diff,org}} = \frac{1}{D_{TBP} \cdot k_{\text{org}}} \leq R_{DEHiBA/DEHBA}^{\text{diff,org}} = \frac{1}{D_{DEHiBA/DEHBA} \cdot k_{\text{org}}} \quad (106)$$

1.6 Etude hydrodynamique de la goutte : application à la cinétique de transfert d'U(VI)

L'augmentation de la taille de goutte induit une augmentation de sa vitesse de déplacement et modifie son comportement hydrodynamique. A l'aide de deux modèles extrêmes, celui d'une goutte rigide et celui d'une goutte circulante, et en comparant les vitesses de goutte mesurées pour différents diamètres, il est possible d'étudier le comportement des gouttes et leur dépendance vis-à-vis de la cinétique de transfert. La vitesse de déplacement de la goutte est déterminée à l'aide du **temps de vol** à la **distance de 50 cm**. Il s'agit d'une **vitesse terminale** qui ne tient pas compte de l'accélération de la goutte après sa formation.

Ces modèles, issus des travaux de Henschke^{26,38}, ainsi que le mode opératoire et les données expérimentales sont décrits en Annexe F. Les vitesses limites d'une goutte rigide et à circulation interne laminaire sont déterminées à partir des nombres de Reynolds estimés par Henschke pour des modèles hydrodynamiques de goutte rigide ou à circulation interne :

$$\mathcal{R}e_{\text{rigide}} = \frac{\rho_c \cdot \mathbf{u}_{d,\text{rigide}} \cdot d_d}{\mu_c} \quad (107)$$

$$\mathcal{R}e_{\text{circulante}} = \frac{\rho_c \cdot \mathbf{u}_{d,\text{circulante}} \cdot d_d}{\mu_c} \quad (108)$$

Seuls les profils de vitesse obtenus pour l'extraction d'U(VI) dans **les parties 1.2.2 et 1.2.3** ont été représentés, le résultat pour le transfert de Pu(IV) étant sensiblement identique.

1.6.1 Extraction d'U(VI) en FOC et FAC – interprétation hydrodynamique des résultats de la partie 1.2.2 et 1.2.3

1.6.1.1 Transfert d'U(VI) en FOC

La variation de la vitesse de la goutte en fonction de son diamètre est représentée sur la Figure 39. La goutte semble adopter un comportement de goutte rigide pour un diamètre n'excédant pas 2 mm et devient plutôt **circulante** au-delà. La circulation interne entraîne une **meilleure mobilité à la surface** de la goutte, **réduit l'épaisseur de la couche de diffusion** dans la goutte diminuant ainsi la résistance diffusionnelle au transfert.

La modélisation indique donc que l'augmentation de la cinétique de transfert d'U(VI) dans le solvant avec la taille des gouttes est liée à la diminution de la résistance diffusionnelle dans la phase aqueuse. Ces conclusions permettent de renforcer l'hypothèse de la partie 1.2 à savoir que la diffusion moléculaire gouverne la cinétique de transfert en FOC.

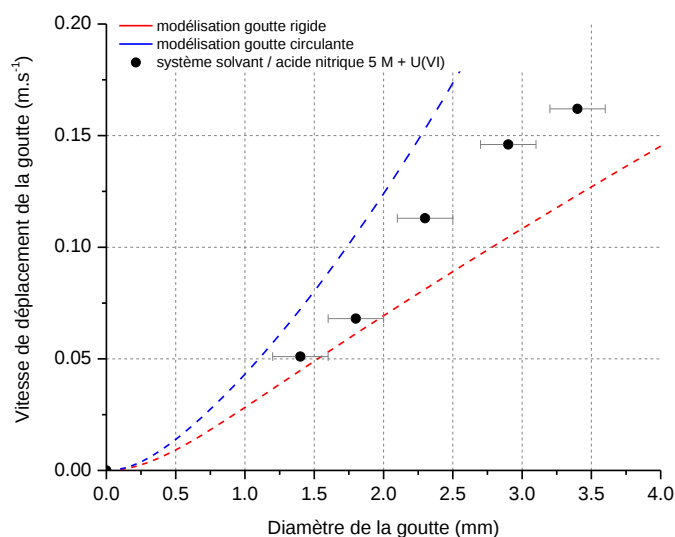


Figure 39 - Vitesse de la goutte en fonction du diamètre pour la cinétique de l'U(VI) en FOC

Par ailleurs, pour une taille de goutte située entre 2 et 3 mm de diamètre et à partir d'un nombre de Reynolds de 40, **des tourbillons** sont inclus dans son sillage, comme le montre la photo d'une goutte prise lors d'une expérience de goutte unique réalisée dans ce travail (Figure 40).



Figure 40 - Tourbillons externes observés sur une goutte aqueuse d'un diamètre de 2,3 mm - $Re = 45$

Cette évolution hydrodynamique est certainement due au régime d'écoulement laminaire de la goutte où le nombre de Reynolds se situe entre 40 et 100 (Tableau 17). Ces tourbillons sont susceptibles **de modifier le transfert** dans la phase organique continue sur une surface donnée. En revanche, il n'est pas possible de déterminer l'impact exact de ce phénomène sur la cinétique globale.

Tableau 17 - Nombre de Reynolds pour l'extraction d'U(VI) en FOC et variation de la taille de goutte

d (mm)	Re
1,4	12
1,8	21
2,3	45
2,9	73
3,4	95

1.6.1.1 Transfert d'U(VI) en FAC

La Figure 41 montre que les points expérimentaux se situent sur la courbe de modélisation de la goutte rigide, cas pour lequel la résistance diffusionnelle située dans la goutte organique contrôlerait majoritairement le transfert, ce qui serait en accord avec les conclusions faites dans la partie 1.2.3 où la variation de la taille de goutte organique n'a pas d'effet sur la cinétique globale.

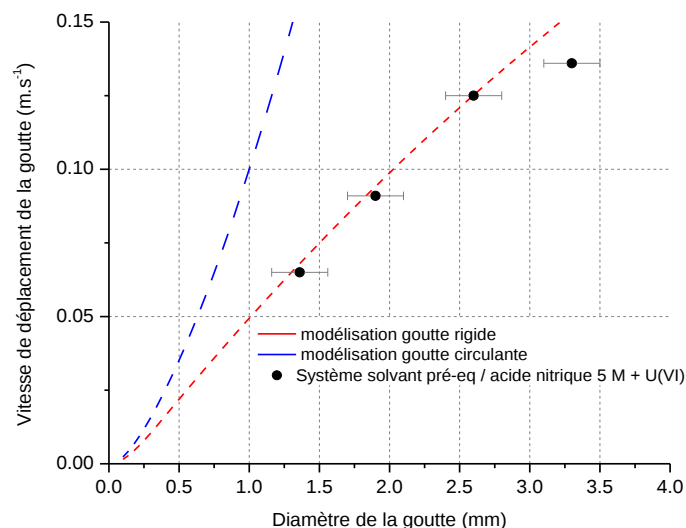


Figure 41 - Vitesse de la goutte en fonction du diamètre pour la cinétique de l'U(VI) en FAC

Cependant, la valeur des nombres de Reynolds pour $d = 3,3$ mm (Tableau 18) ainsi que l'observation de l'écoulement de la goutte dans la phase aqueuse ne semblent pas en adéquation avec la modélisation obtenue. En effet, les nombres de Reynolds déterminés pour cette étude se situent entre 100 et 400. Or, au-delà de 300 le modèle de **Henschke n'est plus applicable**, ce qui est le cas pour les points expérimentaux situés après 3,0 mm de diamètre. De plus, au cours du transfert, il a été observé que les gouttes décrivent une **trajectoire hélicoïdale**, phénomène de turbulence lié aux nombres de Reynolds élevés. La présence éventuelle de cette turbulence n'étant pas prise en compte dans le modèle mathématique de Henschke, le modèle du comportement de goutte rigide pour les tailles étudiées n'est donc pas valide.

Tableau 18 - Nombre de Reynolds pour l'extraction d'U(VI) en FAC et variation de la taille de goutte

d (mm)	Re
1,4	82
1,9	161
2,6	302
3,3	417

1.6.2 Extraction d'U(VI) en FOC et variation de la concentration d'U(VI) dans le solvant – interprétation hydrodynamique des résultats de la partie 1.3.3

1.6.2.1 Transfert d'U(VI) pour un solvant contenant 0,17 M d'U(VI)

La vitesse de déplacement de la goutte en fonction de son diamètre, comparée aux courbes limites de vitesse (Figure 42), permet d'envisager que les gouttes formées présentent une circulation interne pour les petits diamètres avec des nombres de Reynolds assez faibles ($10 < Re < 40$).

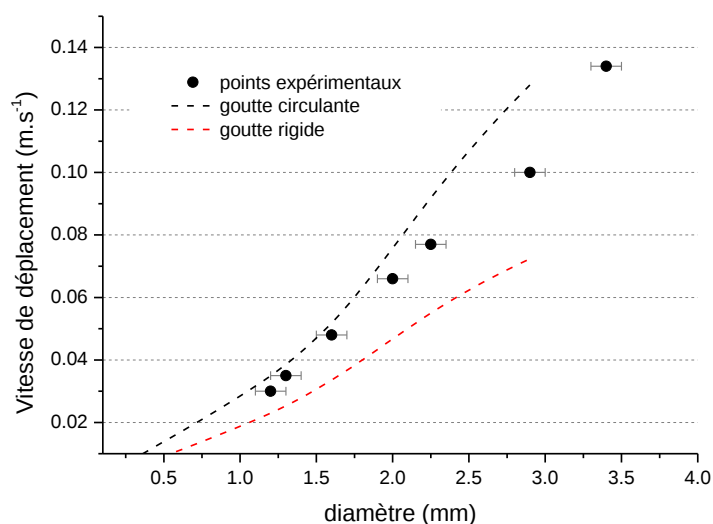


Figure 42 - Vitesse de chute de la goutte en fonction du diamètre pour un solvant chargé à 0,17 M U(VI)

Par ailleurs, l'origine de l'élévation du coefficient global de transfert constatée à 3 mm de diamètre sur la Figure 35 peut être attribuée à des phénomènes distincts. En phase continue, l'augmentation de la cinétique de transfert d'U(VI) à $d_{\text{goutte}} = 2,3$ mm peut être due à des **instabilités interfaciales**. En effet, des mouvements d'oscillation horizontaux de la goutte au cours du transfert sont observés. Ces mouvements ont souvent été décrits comme caractéristiques des phénomènes de convection de type Marangoni, convection créée par la formation de gradients de tension superficielle à la surface de la goutte. Le transfert par convection Marangoni, complexe, peut favoriser ou ralentir l'extraction suivant le sens du transfert^{71,72}. Ces mouvements influent sur le transfert^{71,72} et ne doivent pas être confondus avec le comportement d'une goutte oscillante, qui n'est pas observé ici (Figure 43).

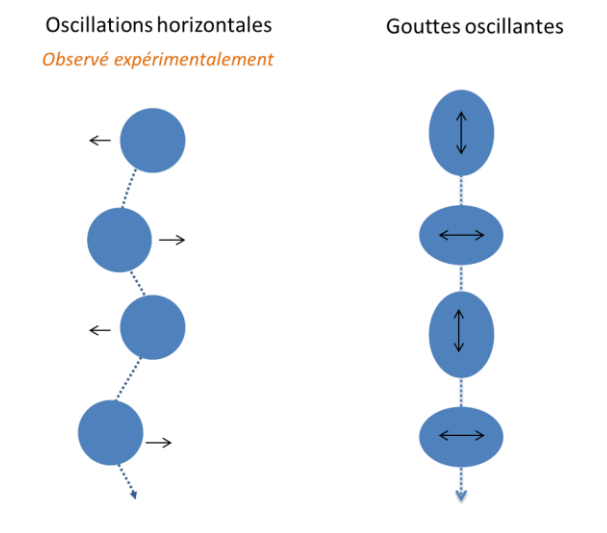


Figure 43 - Comportement d'une goutte lors de son parcours dans une phase continue en FOC

De plus, la présence de tourbillons à l'arrière de la goutte à partir de 3 mm de diamètre, caractéristique du régime d'écoulement (nombre de Reynolds de 40 - Tableau 19), pourrait également contribuer à l'amélioration du transfert bien qu'aucun élément ne permette de le certifier.

Tableau 19 - Nombre de Reynolds pour l'extraction d'U(VI) en FOC et variation de la concentration d'U(VI) dans le solvant avec la taille de goutte

$[U(VI)]_{org} = 0,17 \text{ M}$		$[U(VI)]_{org} = 0,34 \text{ M}$	
d (mm)	Re	d (mm)	Re
1,2	4	1,4	3
1,3	4	2	8
1,6	8	2,6	15
2	13	3,2	26
2,4	18	4	42
2,9	27		
3,6	46		

En l'absence d'un brusque changement de la vitesse de déplacement en fonction de la taille de goutte, les phénomènes d'oscillation horizontale et la présence de tourbillons externes situés en phase continue semblent les principaux responsables de l'augmentation de la cinétique de transfert constatée au-dessus de 2,5 mm de diamètre.

1.6.2.2 Transfert d'U(VI) pour un solvant contenant 0,34 M d'U(VI)

D'après la Figure 44, la vitesse de chute de la goutte pour une taille de goutte donnée est un peu plus lente que le profil de vitesse mesuré pour le système précédent, et les nombres de Reynolds sont compris entre 3 et 42, caractérisant un écoulement laminaire (Tableau 19).

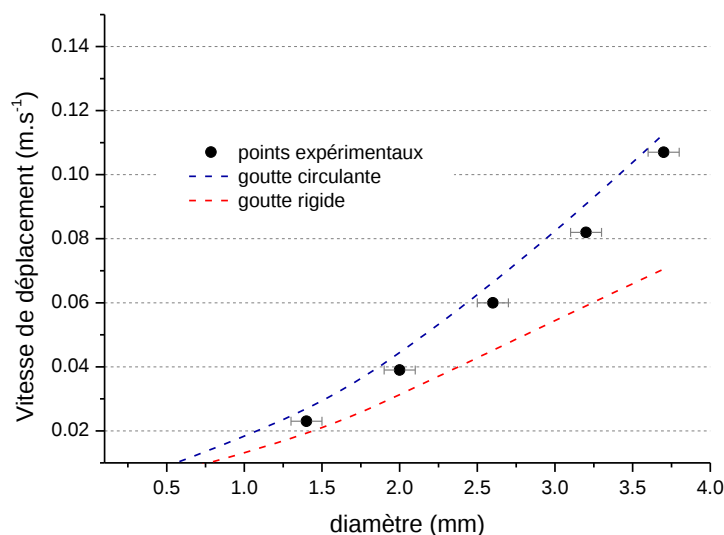


Figure 44 - Vitesse de chute de la goutte en fonction du diamètre pour un solvant contenant 0,34 M U(VI)

De plus, **aucun tourbillon à l'arrière de la goutte ni aucune oscillation ne sont constatés**. Le profil de vitesse laisse supposer la présence d'une circulation interne dans la goutte quel que soit le diamètre étudié. La mobilité de la surface de la goutte, alimentée par une circulation interne, favorise le transfert malgré la forte viscosité du solvant (le rapport des viscosités $\frac{\mu_c}{\mu_d}$ atteint 10,5).

Enfin, le faible régime d'écoulement ($Re < 40$ - Tableau 19) associé à la faible valeur du coefficient de diffusion de l'U(VI) dans le solvant ($10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) maintient une résistance diffusionnelle dans la phase organique continue, ce qui est matérialisé par une cinétique globale faible et évoluant faiblement avec la taille de goutte aqueuse comme le montre la Figure 35.

1.6.3 Conclusion sur le comportement hydrodynamique des gouttes

L'étude hydrodynamique a montré que la présence d'une circulation interne à la goutte **favoriserait le transfert** en diminuant les résistances diffusionnelles. Des tourbillons à l'arrière de la goutte aqueuse ont été observés pour un écoulement $40 < Re < 100$ mais il n'a pas été possible d'évaluer avec certitude leur contribution à l'amélioration du transfert.

En FOC, les vitesses des gouttes en fonction du diamètre diminuent quand la concentration d'U(VI) organique augmente mais une circulation interne **aux gouttes serait présente**. Pour $d > 3 \text{ mm}$ de diamètre, la résistance diffusionnelle située dans la goutte aqueuse est négligeable devant celle en phase organique continue. De plus, avec $[U(VI)]_{org}^0 = 0,17 \text{ M}$, la convection Marangoni, caractérisée par des phénomènes d'oscillation horizontale, semble améliorer le transfert d'U(VI) pour $d > 2 \text{ mm}$. Enfin, pour $[U(VI)]_{org}^0 = 0,34 \text{ M}$, la forte viscosité du solvant maintient une résistance diffusionnelle au transfert malgré la présence d'une circulation interne aux gouttes.

Cependant, en FAC, le modèle hydrodynamique ne semble pas adapté pour les conditions chimiques choisies et des phénomènes de turbulences dus à la convection Marangoni semblent avoir un impact sur le transfert.

1.7 Conclusion

L'exploitation mathématique de la technique de la goutte unique utilise le modèle du double film qui repose sur l'hypothèse de la présence d'une couche limite dans la goutte et d'un cœur de phase parfaitement agité. Le modèle a donc été vérifié et validé en mesurant l'épaisseur des couches dans les plus petites gouttes pour la cinétique globale la plus faible. Selon l'équation (14), l'épaisseur a été calculée à partir du coefficient global de transfert, ce qui revient à surestimer la couche de diffusion en prenant en compte la résistance globale au transfert et non uniquement à la phase dispersée. L'épaisseur a été déterminée à **0,02 mm** environ en FOC pour un solvant chargée à 80 g.L^{-1} , une goutte aqueuse de **1,3 mm** de diamètre et dont la cinétique s'élève à $K_{Aq} = 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Cette épaisseur est 65 fois plus petite que le diamètre de la goutte (1,5 % du diamètre) validant ainsi l'utilisation du modèle du double film dans l'exploitation des résultats expérimentaux.

Les cinétiques globales de l'U(VI) et du Pu(IV) ont été déterminées à **$(1,5 \pm 0,5)$ et $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$** en FOC et FAC respectivement pour des gouttes dont le diamètre se situe entre 2 et 3 mm. Pour des tailles supérieures, la cinétique globale atteint **$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$** pour l'U(VI) quel que soit le mode de fonctionnement. Il s'avère également que la **viscosité du solvant**, liée à la concentration d'U(VI) initiale organique, est un frein au transfert aussi bien pour l'U(VI) que pour le Pu(IV). De plus, comparée au transfert d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP dans les mêmes conditions, la cinétique de transfert par le solvant monoamide bien que **2,5 à 3,5 fois** plus lente que celle par le TBP, reste rapide (de l'ordre de 10^{-5} m.s^{-1}).

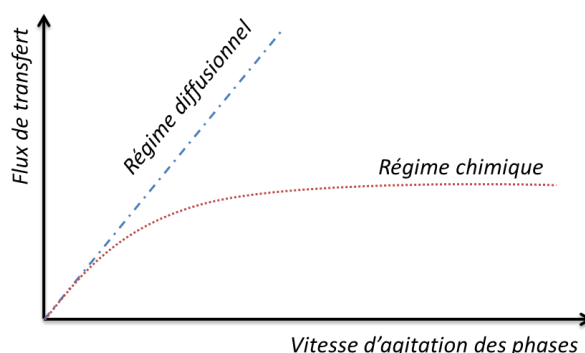
Les études expérimentales ont montré que la **taille des gouttes organiques a peu d'effet** sur la cinétique globale en FAC et que la **résistance diffusionnelle est principalement localisée dans la phase organique**. La forte viscosité du solvant maintient une résistance diffusionnelle au transfert malgré la présence d'une circulation interne aux gouttes. Cette conclusion est confortée par l'étude des phénomènes hydrodynamiques intervenant à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte en FOC. L'augmentation de la cinétique globale de transfert d'U(VI) avec la taille de goutte aqueuse dépend non seulement de la circulation interne aux gouttes aqueuses mais aussi de la diminution progressive de l'épaisseur de la couche diffusionnelle située en phase organique.

Enfin, bien que les résultats obtenus avec le Pu(IV) soient comparables à ceux de l'U(VI), les données demandent à être complétées. En effet, le Pu(IV) étant utilisé en trace, rien n'indique que les cinétiques d'extraction seront similaires dans le cas de l'utilisation d'une macro concentration de Pu(IV) en présence d'U(VI), des phénomènes de compétition, de synergisme, la modification du coefficient de distribution etc. pouvant intervenir.

2 Cinétique d'extraction d'U(VI) par la cellule de Nitsch

La cellule d'extraction de Nitsch permet de maîtriser l'aire interfaciale et de travailler avec une hydrodynamique assez bien contrôlée dans les deux phases. La cinétique d'extraction d'U(VI) à 25°C a été étudiée. Le principal avantage de cette technique repose sur l'identification des régimes cinétiques intervenant au cours d'un transfert. La variation du flux de transfert en fonction de la vitesse d'agitation permet généralement l'obtention d'une droite caractéristique du **régime de diffusion** et/ou d'un plateau caractéristique d'un **régime chimique** (sous réserve d'une agitation efficace).

En effet, la résistance au transfert liée à la diffusion moléculaire dans chaque phase est diminuée par l'augmentation de la vitesse d'agitation (diminution de l'épaisseur de la couche diffusionnelle). La cinétique de transfert du soluté est alors limitée par la cinétique de la réaction d'extraction. Une telle étude ne peut être réalisée qu'à condition que l'interface reste stable et plane auquel cas l'aire interfaciale d'échange reste constante.



2.1 Description et hydrodynamique de la cellule

2.1.1 Description de l'appareillage

La cellule a été conçue par une équipe de l'Institut de Technologie de Karlsruhe^{41,60}, avant d'être utilisée au sein de l'installation Atalante au CEA de Marcoule (Figure 45). La taille de l'appareillage a été réduite **d'un facteur dix** par rapport à une cellule de Nitsch classique, ce qui permet de travailler avec un plus petit volume (diminution de la quantité d'effluents) et d'améliorer l'efficacité d'agitation des phases. Les dimensions de la cellule sont reportées dans le Tableau 20.

Tableau 20 - Dimensions de la cellule de Nitsch utilisée

Paramètres	Symboles	Valeurs
Diamètre intérieur (mm)	D	40
Hauteur (mm)	H	104
Aire interfaciale (cm ²)	A	12,6
Volume de la cellule (cm ³)	V _{total}	120
Hauteur cylindre interne (mm)	h	39,5

L'agitation s'effectue indépendamment dans chaque phase, ce qui permet une meilleure maîtrise de la vitesse à l'interface liquide-liquide. La cellule ne contient pas de grilles situées de part et d'autre de l'interface, ce qui évite d'apporter des phénomènes hydrodynamiques supplémentaires mal connus qui modifieraient le coefficient de transfert. Enfin, les phases sont injectées par le haut de la cellule via une pompe péristaltique calibrée permettant le contrôle du volume. La phase aqueuse est prélevée par une seringue pour le suivi de la cinétique d'extraction.

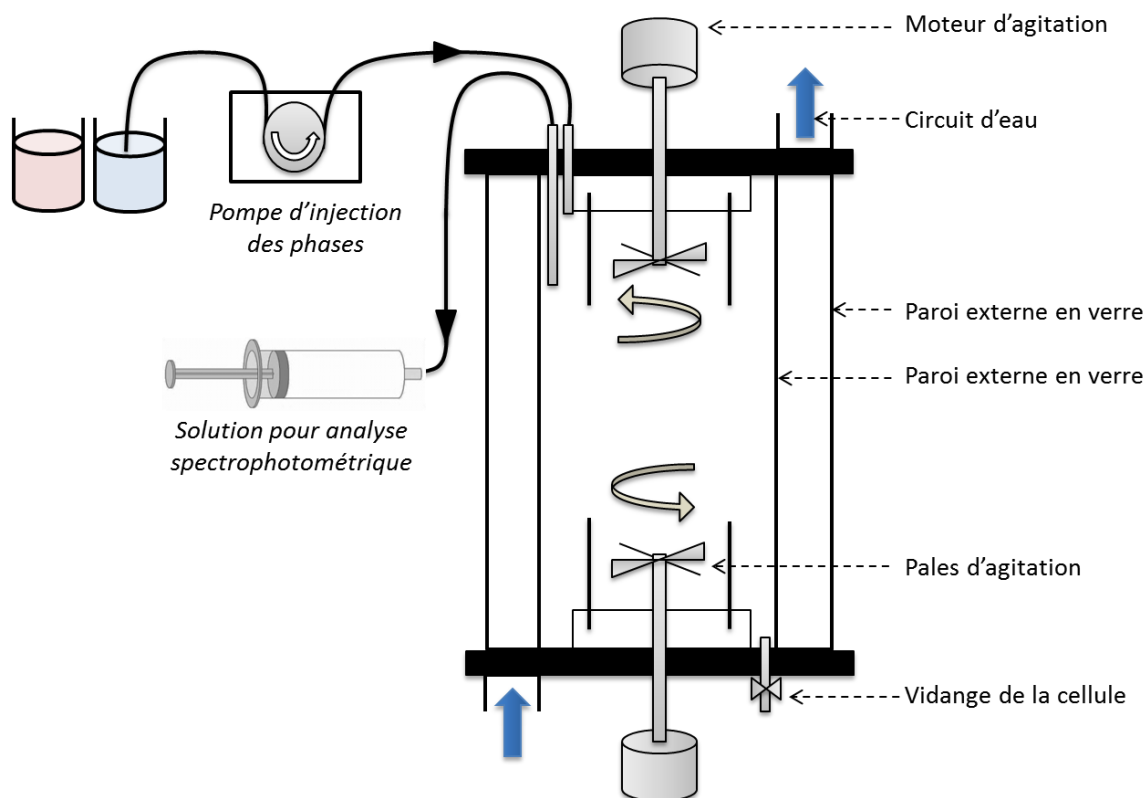


Figure 45 - Schéma détaillé de la cellule de Nitsch utilisée

2.1.2 Agitation et mélange de la cellule

Le mobile d'agitation pouvant atteindre 2000 tours par minute, comprend 4 pales inclinées et offre un écoulement axial dans la cellule. La circulation du fluide s'effectue parallèlement à l'axe de rotation et les forces de cisaillement qui s'exercent sur le fluide sont réduites. Des chicanes en forme d'ailettes sont situées à la base du bras d'agitation et éliminent l'effet vortex (cause principale de la déformation de l'interface). De plus, un cylindre encercle l'agitateur et aide à la circulation du fluide (Figure 46).

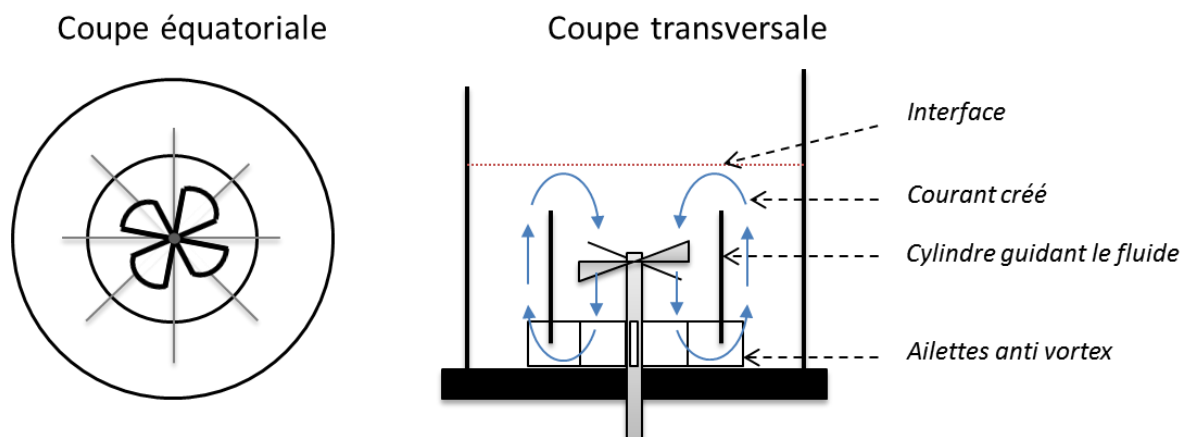


Figure 46 - Hydrodynamique de la cellule de Nitsch utilisée

Afin de vérifier que l'agitation est efficace tout en maintenant une interface plane, une expérience a été menée en mettant en contact le diluant TPH en tant que solution organique avec des particules de Kalliroscope diluées dans de l'eau. Il s'agit de microparticules métalliques utilisées pour visualiser les écoulements d'un fluide (il n'y a pas d'extraction de ces particules en phase organique). Les lignes de courant ont été observées dans la cellule par caméra haute-vitesse ($500\text{-}1000 \text{ image.s}^{-1}$) pour trois vitesses d'agitation identiques dans les deux phases.

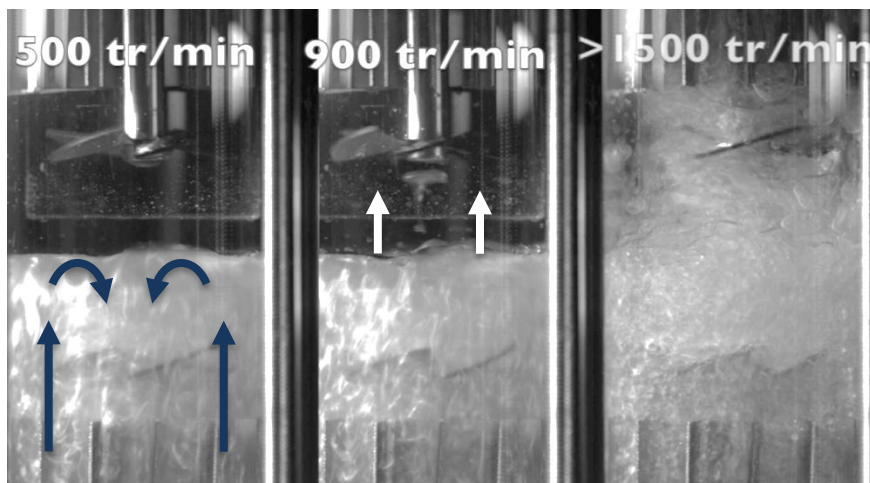


Figure 47 - Ecoulement du fluide dans la cellule expérimentale

La Figure 47 montre qu'à partir de 900 tr.min^{-1} , l'interface devient instable et que des gouttelettes se détachent de l'interface, entraînées par l'écoulement du fluide organique vers la pale d'agitation. Enfin, une émulsion des deux phases est observée lorsque la vitesse d'agitation augmente à plus de 1500 tr.min^{-1} . L'hydrodynamique obtenue pour des **vitesses d'agitation inférieures à 600 tr.min^{-1}** dans les deux phases permet de renouveler le fluide à l'interface tout en maintenant **l'aire interfaciale constante**. Cependant, afin de bien définir le domaine d'agitation et d'écoulement par rapport aux conditions chimiques utilisées, il est nécessaire **d'utiliser le même nombre de Reynolds** dans chaque phase.

2.1.3 Principaux paramètres de mélange de la cellule^{73,74}

L'efficacité d'agitation de la cellule passe par la connaissance du temps de circulation et du temps de mélange du fluide. Ces données permettent d'évaluer l'efficacité d'agitation des phases et le renouvellement du fluide à l'interface.

2.1.3.1 Régime d'écoulement

L'hydrodynamique de la cellule est principalement caractérisée par le nombre de Reynolds et permet de faire le lien entre la vitesse d'agitation et les propriétés physico-chimiques des phases :

$$Re = \frac{\omega \cdot d^2 \cdot \rho}{\mu} \quad (17)$$

Avec d , le diamètre du mobile d'agitation (m), ω la vitesse d'agitation (tr.s^{-1}), ρ la masse volumique (kg.m^{-3}) et μ , la viscosité dynamique de la solution agitée (Pa.s).

2.1.3.2 Débit de pompage et de circulation

Les courants du fluide obtenus lors de la mise en rotation de l'axe sont schématisés par la figure suivante :

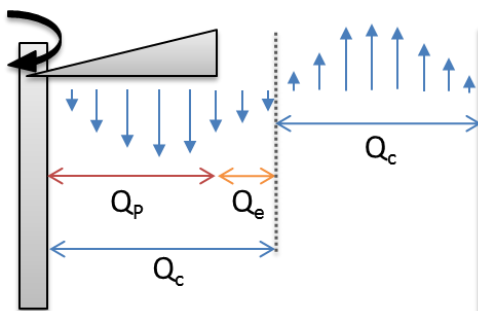


Figure 48 - Représentation des courants de débit de pompage et de circulation

L'entraînement du fluide par les pales d'agitation est caractérisé par le débit de pompage Q_p . Ce débit est proportionnel à la vitesse de rotation ω , et au cube du diamètre d du mobile. Le coefficient de proportionnalité est défini par N_{Qp} et est appelé **nombre de pompage** tel que :

$$N_{Qp} = \frac{Q_p}{\omega d^3} \quad (109)$$

Le débit de pompage induit un débit d'entraînement Q_e dans le volume de la cellule, par transfert de quantité de mouvement. Le débit de circulation Q_c est la somme du débit de pompage et du débit d'entraînement soit :

$$Q_c = Q_p + Q_e \quad (110)$$

D'après les travaux de plusieurs auteurs^{73,74}, on admet que, quel que soit le type de mobile d'agitation, le **rapport Q_c/Q_p** est à peu près constant et vaut 1,8. On définit par la suite **le nombre de circulation N_c** par :

$$N_c = \frac{Q_c}{\omega d^3} = 1,8 N_{Qp} \quad (111)$$

En **régime turbulent** ($Re > 10^4$), le nombre de pompage N_{Qp} devient constant et caractérise le type de mobile d'agitation ainsi que les dimensions de la cellule utilisée. Roustain⁷⁴ donne des valeurs N_{Qp} pour différents mobiles d'agitation. Le mobile d'agitation utilisé dans le cadre de cette étude étant de type **turbine avec 4 pales inclinées de 25°**, le **nombre de pompage est estimé, en régime turbulent, à 0,8**. Par ailleurs, **en régime intermédiaire**, ce nombre est compris entre 0,6 et 0,9 pour ce type de pale. Ces valeurs permettent de déterminer rapidement et sans étude expérimentale, un ordre de grandeur des temps de circulation et de mélange.

2.1.3.3 Temps de circulation et temps de mélange

On définit le temps de circulation comme le temps moyen mis par un élément de fluide, pour effectuer un tour complet du bas de la cellule jusqu'à l'interface liquide-liquide. Il est déterminé par la relation :

$$t_c = \frac{V_{total}/2}{Q_c} \quad (112)$$

Par ailleurs, le temps de mélange est utilisé pour estimer le temps nécessaire à l'obtention d'une homogénéisation complète de la phase agitée. Il peut être mesuré expérimentalement, sa valeur dépendant des caractéristiques physico-chimiques des phases et des dimensions de la cellule. Ce temps est inversement proportionnel à la vitesse de rotation du mobile : $t_m \cdot \omega = \text{constante}$.

En **régime turbulent**, le temps de mélange caractéristique de l'agitateur utilisé peut être déterminé par la corrélation suivante :

$$t_m \cong 4 \left(\frac{d}{D} \right)^2 \quad (113)$$

Le Tableau 21 rassemble les données relatives à la cellule de Nitsch utilisée.

Tableau 21 - Données caractéristiques de l'agitation dans la cellule

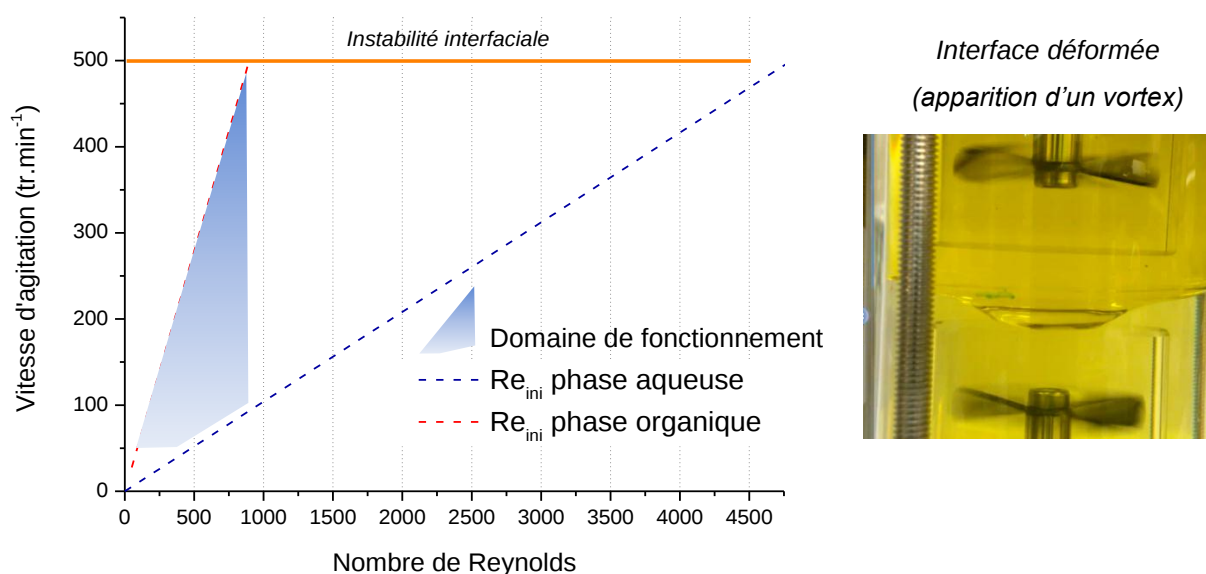
ω (tr.min ⁻¹)	Q_p (cm ³ .s ⁻¹)	Q_c (cm ³ .s ⁻¹)	t_c (s)	t_m (s)
100	21	38	1,6	9,2
200	42	75	0,8	4,6
400	83	150	0,4	2,3
800	170	300	0,2	1,2

$$N_{Qp} = 0,8; N_{Qp} = 1,44; Re > 10^4; d = 2,5 \text{ cm}; D = 4 \text{ cm et } V = 60 \text{ cm}^3$$

D'après les calculs, moins de 10 secondes sont suffisantes pour que la phase soit parfaitement agitée et homogénéisée dans la cellule à partir de $100 \text{ tour} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette faible valeur est essentiellement due aux faibles dimensions de la cellule ainsi qu'à la taille de la pale d'agitation. Ce temps est valable pour **un régime turbulent** où le nombre de Reynolds dépasse 10^4 . Pour des nombres de Reynolds intermédiaires, le temps de mélange sera légèrement plus important mais compte tenu de la durée de l'expérience de cinétique ($t > 60 \text{ min}$), l'agitation est bien adaptée.

2.1.4 Domaine de fonctionnement de la cellule

L'étude de la cinétique d'extraction d'U(VI) par le mélange de monoamide DEHiBA/DEHBA à 25°C a demandé l'établissement des limites du domaine de fonctionnement de la cellule. Ces dernières sont caractérisées par l'apparition d'instabilités à l'interface liquide-liquide. L'expérience est réalisée en fixant les nombres de Reynolds égaux dans chaque phase, de manière à obtenir la même hydrodynamique et la même vitesse de déplacement du fluide au voisinage de l'interface. Ces nombres variant dans chaque phase au cours du transfert (augmentation de la viscosité du solvant), ils sont déterminés avant contact, l'U(VI) étant initialement présent en phase aqueuse. La Figure 49 représente les nombres de Reynolds possibles pour chaque phase ainsi que les vitesses d'agitation associées.



Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}]_{\text{aq, ini}} = 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\mu_{\text{ini}} = 1,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{HNO}_3]$, $\mu_{\text{ini}} = 4,9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

Comme le montre la Figure 49, le domaine d'étude de la phase organique est très restreint devant celui de la phase aqueuse en raison de la forte viscosité de la phase organique. La vitesse limite d'agitation avant déformation de l'interface est atteinte pour un nombre de Reynolds initial de **900 pour la phase organique** et **4800 pour la phase aqueuse**. La possibilité d'obtenir des nombres de Reynolds suffisamment grands pour atteindre le régime turbulent en gardant l'interface plane est limitée par la **viscosité des phases**.

2.1.5 Protocole expérimental

Les expériences de cinétique sont réalisées comme suit :

- avant agitation, un volume défini de phase aqueuse est injecté dans la cellule
- grâce au calibrage des pompes, la phase organique, de même volume, est injectée délicatement pour éviter un mélange avec la phase aqueuse,
- l'agitation des phases est ensuite lancée simultanément de façon à atteindre une vitesse voulue, le transfert d'U(VI) dans le solvant s'effectuant à l'interface liquide-liquide,
- un volume de phase organique, contenant l'U(VI) transféré, est prélevé à des temps précis pour être analysé par spectrophotométrie UV-visible puis est réinjecté dans la cellule.

Le coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse K_{Aq} est déterminé par la mesure de la concentration d'U(VI) dans la phase organique en fonction du temps, définie dans le chapitre I - 2.

$$\ln \left(1 - \frac{C_{org}}{C_{org}^{eq}} \right) = -\frac{S}{V} K_{Aq} \left(1 + \frac{1}{D} \right) t \quad (80)$$

Le choix d'analyser la phase organique repose sur deux raisons principales :

- la facilité de prélèvement de la phase organique par le haut de la cellule au moyen d'une seringue (cf. Figure 45),
- la faible durée de l'analyse spectrophotométrique (1 min), permet la réintroduction de la solution dans la cellule limitant ainsi la modification du rapport volumique initialement établi.

2.2 Extraction d'U(VI) : résultats préliminaires

Ne connaissant pas exactement la compatibilité de la technique avec la cinétique de transfert d'U(VI), la première expérience d'extraction a été mise en œuvre pendant 7 heures pour un nombre de Reynolds commun aux phases aqueuse et organique de 480.

L'exploitation des résultats par la Figure 50 indique une dépendance linéaire avec un coefficient de corrélation de 0,99. Le modèle mathématique est donc adapté à l'analyse des valeurs obtenues. La pente de la droite permet d'accéder au coefficient global de transfert K_{Aq} . Pour un intervalle de confiance à 95 %, ce coefficient a été calculé :

$$K_{Aq[U(VI)]} = (9,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ m. s}^{-1}$$

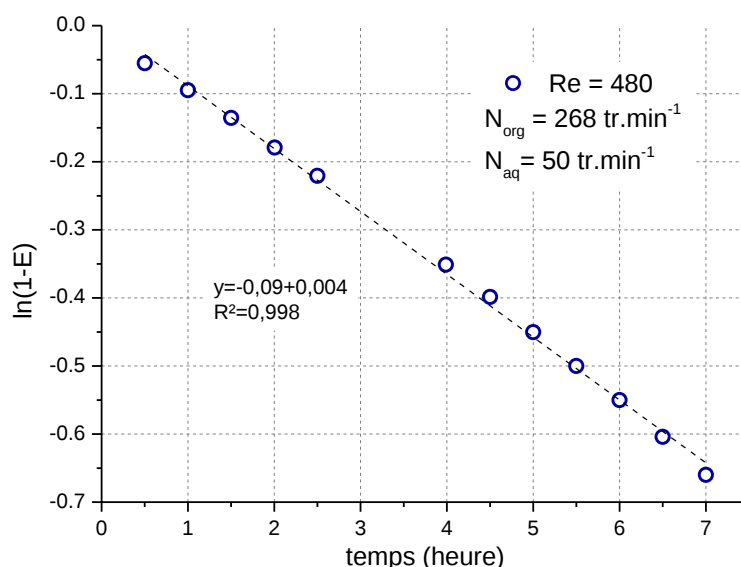


Figure 50 -Variation de $\ln(1-E)$ en fonction du temps pour l'extraction d'U(VI) par la cellule de Nitsch

De plus, l'étude du transfert d'U(VI) a été effectuée pour des nombres de Reynolds identiques dans les deux phases (pris à l'état initial, avant contact). Face aux faibles régimes d'écoulement et aux limites d'agitation des phases, l'étude n'a été réalisée que pour deux points expérimentaux, le régime turbulent ($Re > 10^4$) n'ayant pu être atteint sans déformer l'interface.

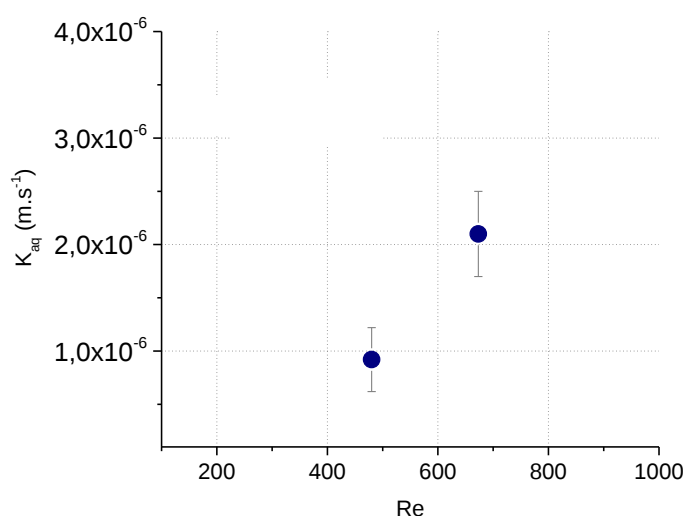


Figure 51 - Variation du coefficient global de transfert K_{Aq} en fonction du nombre de Reynolds - extraction d'U(VI) par le mélange DEHiBA/DEHBA

Comme le montre la Figure 51, le coefficient de transfert d'U(VI) augmente avec le nombre de Reynolds pour atteindre une valeur de $2,1 \cdot 10^{-6} m.s^{-1}$ avec $Re \approx 700$. La cinétique globale est en moyenne **10 fois plus faible** que celle déterminée par la technique de la goutte unique ($10^{-5} m.s^{-1}$) et semble être gouvernée par la diffusion moléculaire dans ces conditions. Les conditions d'agitation et d'écoulement pour cette cellule ne permettent pas de diminuer suffisamment la résistance diffusionnelle dans le solvant et d'atteindre un plateau correspondant au régime chimique.

Des études complémentaires comme la variation de la vitesse d'agitation dans chacune des phases ont donc été proposées.

2.3 Etude de localisation des résistances au transfert d'U(VI) lors de l'extraction

La localisation des résistances est réalisable par l'étude de l'influence de la vitesse d'agitation des phases sur le coefficient global de transfert. Il s'agit de maintenir constante l'agitation d'une phase et de faire varier la vitesse d'agitation de l'autre phase, la vitesse maximale étant limitée par la déformation de l'interface.

2.3.1 Variation de l'agitation en phase aqueuse

La phase organique monoamide est maintenue sous agitation constante de 268 $\text{tour} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\text{Re}_{\text{org, ini}} \approx 480$) et les coefficients globaux de transfert d'U(VI) à l'extraction sont obtenus pour différentes vitesses d'agitation dans la phase aqueuse.

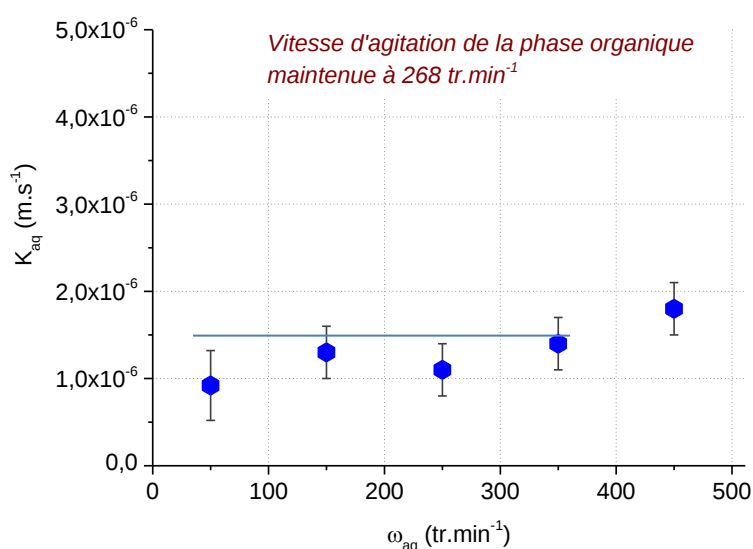


Figure 52 - Variation des coefficients globaux de transfert en fonction de la vitesse d'agitation en phase aqueuse

Comme illustré par la Figure 52, la vitesse d'agitation de la phase aqueuse a peu d'effet sur le transfert, le coefficient global étant en moyenne de $K_{\text{Aq}} = 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. A forte agitation, une légère augmentation de la cinétique de transfert avec la vitesse d'agitation est néanmoins observée.

Cette observation peut être attribuée soit à une diminution de la résistance au transfert dans la phase aqueuse soit à la déformation de l'interface au-delà de 400 $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$. En effet, cette déformation a conduit à une augmentation de l'aire interfaciale qui apporte une contribution positive sur le coefficient global de transfert.

2.3.2 Variation de l'agitation en phase organique

La vitesse d'agitation de la phase aqueuse a été fixée à 150 tr.min^{-1} alors que la vitesse d'agitation de la phase organique augmente de 150 à 450 tr.min^{-1} . A cette vitesse, le nombre de Reynolds dans la phase aqueuse atteint 1500. Contrairement à l'étude précédente, les résultats sur la Figure 53 montrent que la vitesse d'agitation en phase organique a un impact majeur sur le transfert d'U(VI).

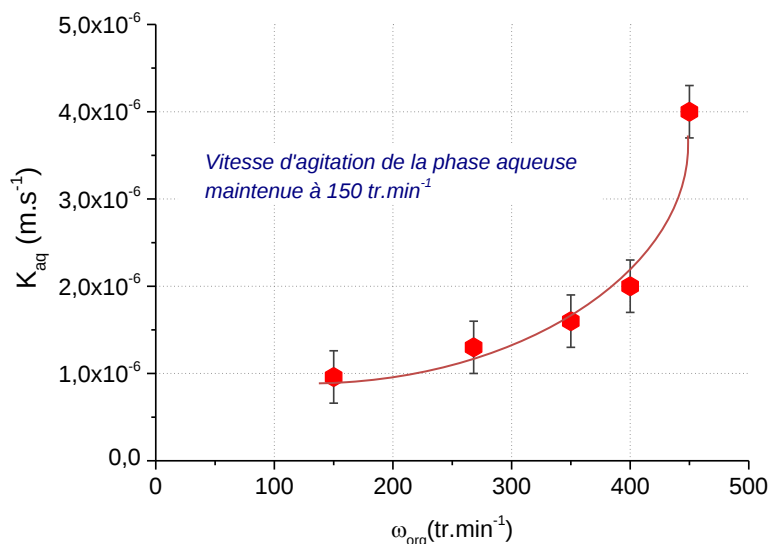


Figure 53 - Variation des coefficients globaux de transfert en fonction de la vitesse d'agitation en phase organique

La cinétique de transfert augmente avec la vitesse d'agitation dans le solvant. Pour une vitesse d'agitation de 450 tr.min^{-1} , un coefficient global a été calculé à $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. L'augmentation de la vitesse semble provoquer la diminution de la résistance diffusionnelle de la phase organique. La comparaison de ces résultats avec ceux de la phase aqueuse conduit à **localiser la résistance diffusionnelle au transfert en phase organique**.

2.4 Comparaison avec le transfert d'U(VI) par le TBP

Le coefficient global de transfert d'U(VI) par le TBP a été déterminé et comparé avec les résultats précédemment obtenus. Afin de travailler dans des conditions et avec un régime d'écoulement similaires pour les deux systèmes, l'extraction d'U(VI) a été réalisée en fixant des nombres de Reynolds initiaux proches dans chaque phase ($Re_{ini} \approx 700$ et 900 dans les phases organique et aqueuse respectivement). Le Tableau 22 rassemble les données expérimentales.

Tableau 22 - Résultats cinétiques de l'extraction d'U(VI) par le TBP avec la cellule de Nitsch

Système extractant	Conditions expérimentales	$K_{Aq} (m.s^{-1})$
TBP 30 % dilué TPH	$\omega_{aq} = 100 \text{ tr.min}^{-1}$ $Re_{aq, ini} \approx 900$ $\omega_{org} = 140 \text{ tr.min}^{-1}$ $Re_{org, ini} \approx 700$	$(4,4 \pm 0,4).10^{-6}$
DEHiBA/DEHBA 1,4 M dilué TPH	$\omega_{aq} = 100 \text{ tr.min}^{-1}$ $Re_{aq} \approx 900$ $\omega_{org} = 375 \text{ tr.min}^{-1}$ $Re_{org} \approx 700$	$(2,1 \pm 0,3).10^{-6}$

La différence est d'un facteur 2 entre le coefficient global obtenu avec le TBP et celui obtenu avec le solvant monoamide. Un rapport observé de 2,5 a été constaté dans le cadre de la cinétique de transfert d'U(VI) avec la goutte ($d_{goutte} = 2 \text{ mm}$ et conditions hydrodynamiques différentes).

2.5 Conclusion

Le modèle mathématique pour l'extraction en cellule agitée est adapté pour la cinétique par le mélange DEHiBA/DEHBA 1,4 M. Les coefficients de transfert sont de **l'ordre de $10^{-6} m.s^{-1}$** soit **10 fois plus faibles** que ceux déterminés par la technique de la goutte unique. Les caractéristiques de la cellule n'ont pas permis d'atteindre un régime turbulent suffisant pour observer le palier caractéristique d'un régime chimique.

La cinétique d'extraction d'U(VI) par le TBP pour des nombres de Reynolds ne dépassant pas 1000 dans les deux phases est **2 fois plus rapide** que celle par le DEHiBA/DEHBA. Une étude de l'influence des vitesses de rotation des phases sur le transfert d'U(VI) a montré que la cinétique serait gouvernée par la diffusion moléculaire, diffusion principalement **localisée dans la phase organique**.

Enfin, le régime d'écoulement obtenu, avec conservation d'une interface stable et plane, ne permet pas de travailler avec des nombres de Reynolds égaux dans les deux phases. L'obtention d'un palier traduisant le régime chimique n'a pas donc pas été atteint. C'est pour ces raisons que l'étude cinétique d'extraction de Pu(IV) par cette technique n'a pas été envisagée.

3 Cinétique d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par la cellule à membrane tournante (RMC).

La cellule à membrane tournante (chapitre I) propose une alternative aux difficultés rencontrées avec les techniques précédentes. Elle permet de contrôler et de limiter la part diffusionnelle au transfert, conduisant à la détermination des constantes chimiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA. Le principe de l'expérience consiste à déterminer la **proportion de soluté transféré $P(t)$** dans la solution organique en fonction du **temps**.

3.1 Description et modes opératoires

3.1.1 Description de l'appareillage

La technique de la RMC, illustrée Figure 54, comprend un moteur d'agitation sur lequel sont fixés un support téflon et une membrane qui plongent dans un tube thermostaté.

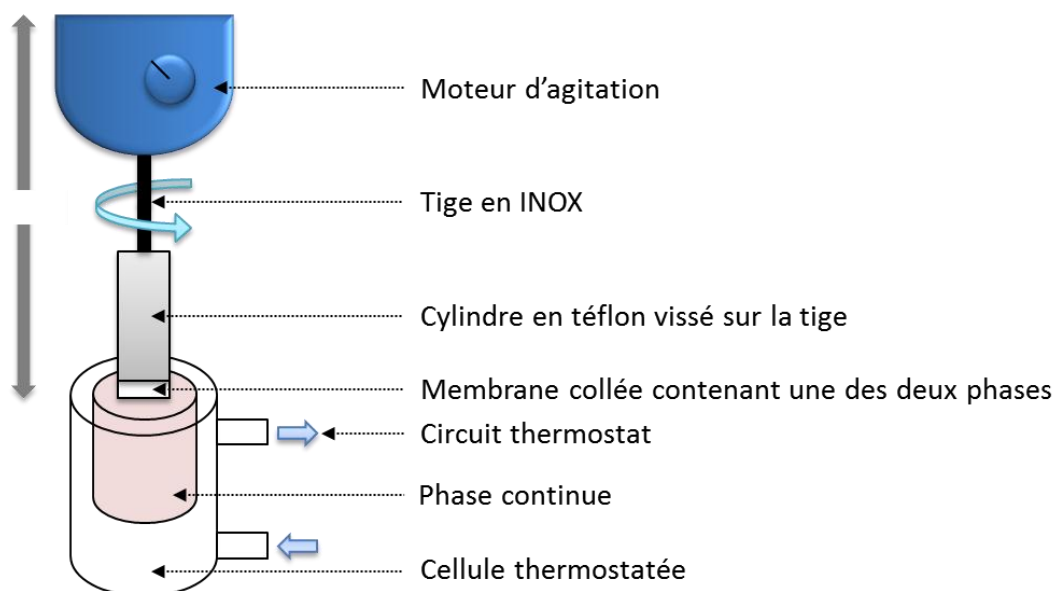


Figure 54 - Schéma du montage de la cellule à membrane tournante

La membrane (Durapore HVLP de Millipore) est découpée afin d'être adaptée et collée sur le support téflon cylindrique à l'aide d'un mastic polyuréthane ne réagissant pas avec la membrane et les solutions chimiques utilisées.

3.1.2 Protocole expérimental

Le mode opératoire, illustré par la Figure 55, est scindé en 3 étapes. Le transfert s'effectuant toujours de la membrane vers la phase continue, dans le cas d'une extraction par le DEHiBA/DEHBA, la phase organique est introduite dans la cellule thermostatée tandis que la phase aqueuse est imprégnée dans la membrane.

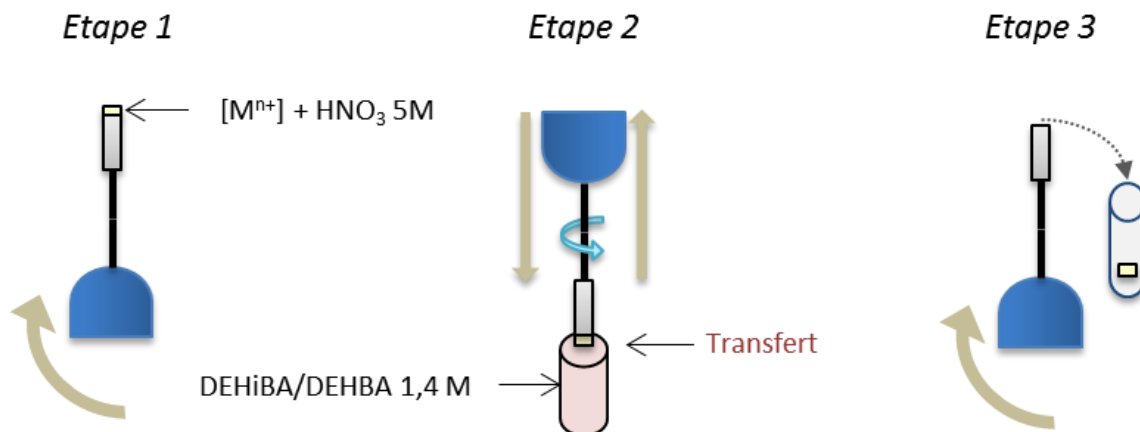


Figure 55 - Mode opératoire de la cellule à membrane tournante

La membrane est préalablement imprégnée par la solution nitrique 5 M contenant le soluté (U(VI) ou Pu(IV)), le surplus étant délicatement retiré en utilisant un bout de papier (type Kleenex) imprégné de la même solution. La pratique a montré que cette opération est fiable et reproductible avec un volume déposé dans la membrane^a de $(3,8 \pm 0,2) \mu L$ (étape 1).

2 mL de solution organique contenant la phase organique ont été introduits dans le tube et mis en température pendant 10 à 15 minutes avant introduction de la membrane. Le **transfert débute** lorsque le cylindre sur lequel est collée la membrane est mis en rotation puis immédiatement plongé dans la phase organique. La sortie du système cylindre-membrane de la phase continue marque l'arrêt du transfert (étape 2). La phase d'extraction peut alors être analysée.

Une fois le moteur arrêté, la membrane est délicatement décollée de son support pour être introduite dans une solution aqueuse nitrique. Cette solution est ensuite agitée à 600 tr.min^{-1} , l'objectif étant de transférer quantitativement le soluté restant dans la membrane vers une solution aqueuse pour analyse (étapes 3).

Que ce soit pour la solution d'extraction comme pour la solution résiduelle, la concentration d'U(VI) a été déterminée par ICP-AES et les solutions de Pu(IV) ont été déposées sur disque INOX pour être analysées par spectrométrie alpha. L'expérience nécessite donc l'utilisation d'une membrane différente pour **chaque temps d'acquisition**.

^a Ce volume a été déterminé par la mesure de la concentration de soluté dans la membrane. Une membrane non utilisée pour l'expérience de cinétique d'extraction est directement introduite dans une solution d'acide nitrique afin de transférer le soluté en solution pour analyse.

3.1.3 Détermination expérimentale de la constante chimique de réaction

Le pourcentage de soluté transféré $P(t)$ de la membrane vers la phase continue en fonction du temps est représenté par l'équation suivante⁴⁴ :

$$-\ln(1 - P(t)) = \frac{t}{\tau} \quad (85)$$

avec

$$\tau = \underbrace{\frac{\lambda L^2}{3D_{aq}}}_{\tau_A} + \underbrace{\frac{L\sigma\delta}{D\mathcal{D}_{org}}}_{\tau_B} + \underbrace{\frac{L}{k_f}}_{\tau_f} \quad (114)$$

L , σ , ω et λ sont respectivement l'épaisseur, la porosité, la vitesse de rotation et la tortuosité de la membrane ; ν_{org} , la viscosité cinématique de la phase organique, $\mathcal{D}_{org}$ et $\mathcal{D}_{aq}$ les coefficients de diffusion du soluté dans les phases organique et aqueuse et D , le coefficient de distribution du soluté. Les coefficients de diffusion ont été déterminés par la méthode du capillaire fermé couplée à la spectrophotométrie UV-visible (chapitre III de ce manuscrit). Le temps caractéristique τ_f , qui permet de calculer la constante recherchée k_f , peut être obtenu par la pente $\frac{1}{\tau}$, où τ est le temps moyen de transfert.

Les données caractéristiques de la membrane sont représentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 - Données caractéristiques de la membrane pour l'étude de la RMC

Epaisseur	Porosité	Vitesse	Tortuosité	Diamètre	Viscosité cinématique
L (mm)	σ (%)	ω (tr.min ⁻¹)	λ	d (mm)	ν_{org} (cm ² .s ⁻¹)
0,105 ± 0,001	70,6	600 ± 10	1,88	8 ± 0,5	0,058

Afin de minimiser au maximum le phénomène de diffusion, la vitesse de rotation doit être choisie de façon à créer une fine couche hydrodynamique de diffusion située dans la phase organique. Cette épaisseur de couche hydrodynamique δ_H a été estimée à 0,3 mm, valeur **27 fois plus faible** que le diamètre de la membrane grâce à l'approximation :

$$\delta_H \approx \sqrt{\frac{\nu_{org}}{\omega}} \quad (115)$$

Enfin, le coefficient de distribution D dans le cadre de l'extraction d'U(VI), n'est pas constant et augmente au cours du temps. En effet, le rapport volumique de la phase organique sur la phase aqueuse est en moyenne égal à 500 ce qui signifie que la concentration d'U(VI) à l'interface côté membrane diminue avec le temps de transfert, et que la concentration d'U(VI) à l'interface côté phase organique est de l'ordre de $C_{org}^i = C_{aq}^i D$.

3.2 Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA

3.2.1 Validation du modèle mathématique

La proportion d'U(VI) transférée dans le solvant au cours de l'extraction d'U(VI) par le solvant DEHiBA/DEHBA a été déterminée pour huit temps d'agitation différents (de 4 à 42 secondes) à 25°C. L'expérience a été réalisée deux fois pour s'assurer de la répétabilité des résultats. La variation de la fonction $-\ln(1-P(t))$ en fonction du temps de transfert ainsi que la courbe traduisant le régime diffusionnel (cas d'une réaction chimique infiniment rapide) sont représentées sur la Figure 56.

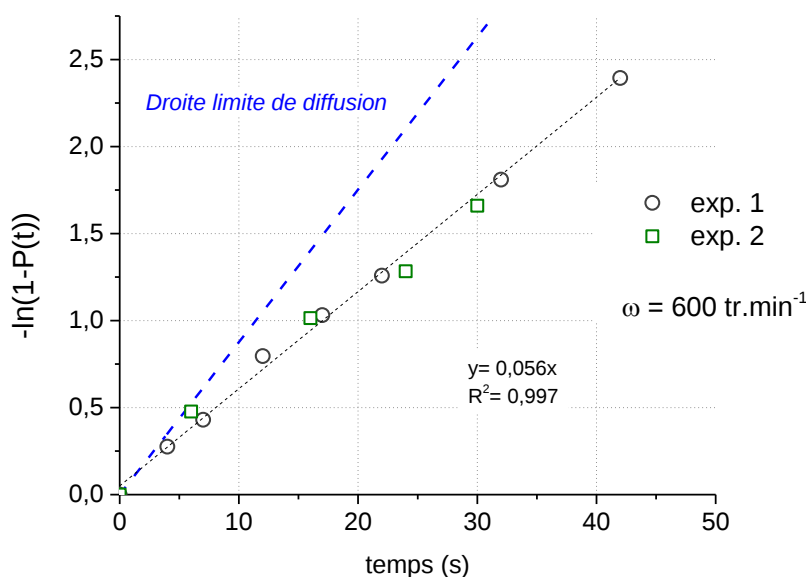


Figure 56 - Variation de la fonction $-\ln(1-P(t))$ en fonction du temps de transfert pour l'extraction d'U(VI)

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ (0,17 M)

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$

$\mathcal{D}_{\text{aq}} = (7,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\mathcal{D}_{\text{org}} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $3,7 < D_{\text{U(VI)}} < 12$

La linéarité des valeurs obtenues indique que la technique et l'exploitation des résultats par le modèle mathématique sont adaptées à l'étude de la cinétique de transfert d'U(VI). La comparaison des points expérimentaux avec la droite limite de diffusion indique que le transfert serait à la fois contrôlé par la chimie de la réaction d'extraction et par la diffusion d'U(VI) dans la membrane et la phase organique. La constante chimique a également pu être déterminée à partir de ces expériences et la valeur est :

$$1,2 \cdot 10^{-5} \leq k_{f[\text{U(VI)}]} \leq 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

L'incertitude de mesure a été calculée en tenant compte des incertitudes relatives à l'épaisseur de la membrane, aux données physico-chimiques des phases, aux coefficients de diffusion du soluté dans chaque phase et au coefficient de distribution (cf. Annexe E). Au cours du temps, ce dernier augmente selon des valeurs préalablement calculées **de 3,7 à 12**.

Il a été déterminé à 3,7 lorsque, à l'équilibre thermodynamique, la phase aqueuse contient 40 g.L^{-1} ($0,17 \text{ M}$) et 12 lorsque la concentration d'U(VI) initiale ne dépasse pas 1 g.L^{-1} (4.10^{-3} M).

3.2.1 Variation de la vitesse de rotation de la membrane

Les données de l'expérience précédente ont été comparées à des données acquises pour une vitesse de rotation deux fois plus faible (300 tr.min^{-1}) (expérience réalisée deux fois).

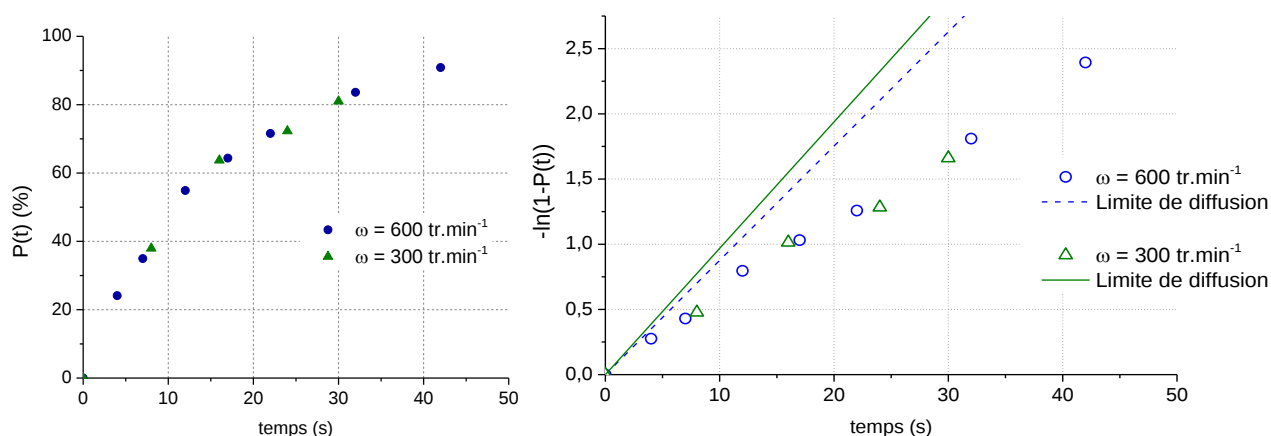


Figure 57 - Extraction d'U(VI) par la technique de la RMC à 300 et 600 tour.min^{-1}

Moyenne des points expérimentaux issus des deux expériences pour une vitesse de rotation donnée

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase organique : $[\text{DEHIBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré 5 mol.L^{-1} $[\text{HNO}_3]$

$\mathcal{D}_{\text{aq}} = (7,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\mathcal{D}_{\text{org}} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $2,7 < D_{\text{U(VI)}} < 12$

Comme le montre la Figure 57, la vitesse de rotation de la membrane n'a pas d'effet sur le transfert d'U(VI) dans le solvant monoamide. L'évolution du pourcentage de soluté transféré dans la phase organique pour les deux expériences est similaire et 50 % du soluté est extrait par le solvant dès 10 secondes de rotation. Le Tableau 24 rassemble les temps caractéristiques, les résistances au transfert ainsi que les constantes chimiques d'extraction obtenues par linéarisation des points expérimentaux de ces deux expériences.

Tableau 24 - Données cinétiques issues de l'extraction d'U(VI) par la RMC

	Temps caractéristiques (s)				Résistance au transfert (s.m^{-1})				Constante chimique $\times 10^5 (\text{m.s}^{-1})$
	τ_{tot}	τ_A	τ_B	τ_f	R_{tot}	R_A	R_B	R_f	k_f
$\omega = 600 \text{ tr.min}^{-1}$	17,9	8,9	1,3	7,6	1706	855	128	724	$1,9 \pm 0,7$
$\omega = 300 \text{ tr.min}^{-1}$	18,4	8,9	1,9	7,5	1753	855	180	718	$2,4 \pm 1,3$

Le temps de transfert dans la couche limite de diffusion de la phase organique est faible devant le temps de transfert dans la membrane $\tau_A > \tau_B$. De plus, la variation de la vitesse de rotation de la membrane n'a pas d'effet notable sur la constante chimique d'extraction, tenant compte des incertitudes de mesure.

Seule une augmentation du temps de transfert τ_B de 0,6 secondes lorsque la vitesse passe de 600 à 300 tr.min⁻¹ est observée. Il est alors possible de supposer que la couche hydrodynamique située à l'interface organique augmente lorsque la vitesse de rotation de la membrane diminue. La résistance au transfert proviendrait uniquement de la **phase organique**, R_B . Ces résultats sont cohérents avec le fait que la réaction d'extraction est effectuée **à l'interface** et n'est pas influencée par le mouvement des phases avoisinantes.

3.2.2 Variation de la concentration d'U(VI) dans la membrane

Le transfert d'U(VI) a été étudié pour une concentration 10 fois plus faible ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹) et pour des vitesses de rotation de la membrane de 300 et 600 tr.min⁻¹ (expériences doublées pour chaque vitesse fixée). A cette concentration, le coefficient de distribution peut être considéré comme constant, la valeur de D utilisée dans les calculs a donc été fixée à 12.

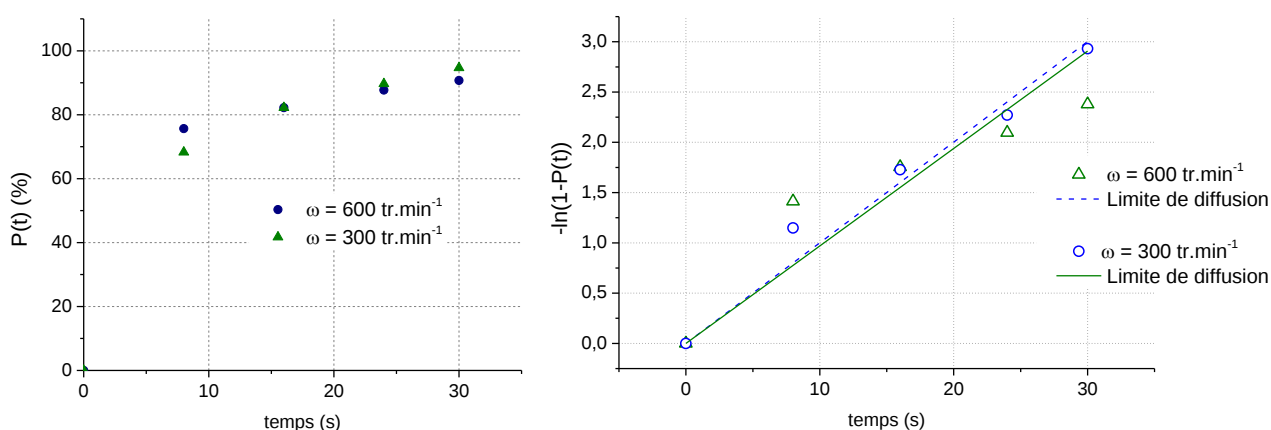


Figure 58 - Extraction d'U(VI) $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ par le DEHiBA/DEHBA à 300 et 600 tour.min⁻¹

Moyenne des points expérimentaux issus des deux expériences pour une vitesse de rotation donnée

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 3,5 \text{ g.L}^{-1}$ ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré 5 mol.L^{-1} $[\text{HNO}_3]$

$\mathcal{D}_{\text{aq}} = (7,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\mathcal{D}_{\text{org}} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_{\text{U(VI)}} = 12$

D'après la Figure 58, les quatre points expérimentaux déterminés pour 300 et 600 tr.min⁻¹ sont alignés mais ne passent pas par l'origine. Le pourcentage de soluté transféré atteint 80 % au bout de 10 secondes, l'équilibre thermodynamique étant atteint avant une minute de transfert. Ce pourcentage, très élevé, justifie une cinétique rapide (10^{-5} m.s^{-1}) et une meilleure efficacité d'extraction (coefficient de distribution plus élevé). L'exploitation mathématique de cette technique n'étant valable que pour des pourcentages maximums de 70 %. De plus, d'après le Tableau 25, le temps de transfert dans la couche de diffusion organique τ_B pour les deux vitesses choisies avoisine 1 s et reste très petit devant le temps de transfert du soluté dans la membrane ($\tau_A \approx 9 \text{ s}$). Ceci indique une diminution de la résistance située dans la couche limite organique.

Tableau 25 - Données cinétiques issues de l'extraction d'U(VI) à $1,5 \cdot 10^{-2}$ M par la RMC

	Temps caractéristiques (s)				Résistance au transfert ($s \cdot m^{-1}$)				Constante chimique $10^5 (m \cdot s^{-1})$
	τ_{tot}	τ_A	τ_B	τ_f	R_{tot}	R_A	R_B	R_f	k_f
$\omega = 600 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$	13,85	8,97	0,78	4,09	1319	855	74	390	Non déterminée
$\omega = 300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$	-	8,97	1,11	-	-	855	105	-	Non déterminée

La constante chimique d'extraction n'a pas pu être déterminée avec précision car une linéarisation des points expérimentaux n'est pas réalisable pour les deux expériences. De plus, l'incertitude de mesure liée à la résistance dans la couche limite organique R_B reste élevée en raison des faibles temps de transfert. Par conséquent, les résultats indiquent que la cinétique de transfert d'U(VI) dans le solvant est trop rapide pour que l'on puisse estimer une valeur pour la constante chimique de réaction.

Il a été envisagé d'effectuer des mesures à des **temps de transfert plus courts** (compris entre 3 et 10 secondes) permettant d'obtenir un pourcentage de soluté transféré inférieur à 80 %. L'expérience s'est révélée inexploitable pour deux raisons principales :

- la mise en contact et le retrait de la membrane avec la solution organique ont montré qu'en dessous de 4 secondes de transfert, les résultats ne sont pas répétables,
- étant donné la faible quantité de matière déposée sur la membrane, la concentration d'U(VI) transférée dans le solvant à des temps de transfert inférieurs à 5 secondes est en limite de détection pour l'analyse ICP-AES.

3.3 Extraction d'U(VI) par le TBP 30 %

Les travaux antérieurs¹⁹ ont montré que la constante chimique de réaction d'extraction d'U(VI) par le TBP avoisinait $k_f = 9.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. L'objectif est donc de comparer avec le TBP, les cinétiques d'extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA obtenues avec la RMC. La cinétique d'extraction par le TBP, représentée sur la Figure 59, a été effectuée pour une vitesse de rotation de 600 tr.min^{-1} . Les concentrations d'U(VI) mises en jeu ($0,17 \text{ M}$) ont permis l'acquisition de points expérimentaux pour des temps de transfert inférieurs à 10 secondes.

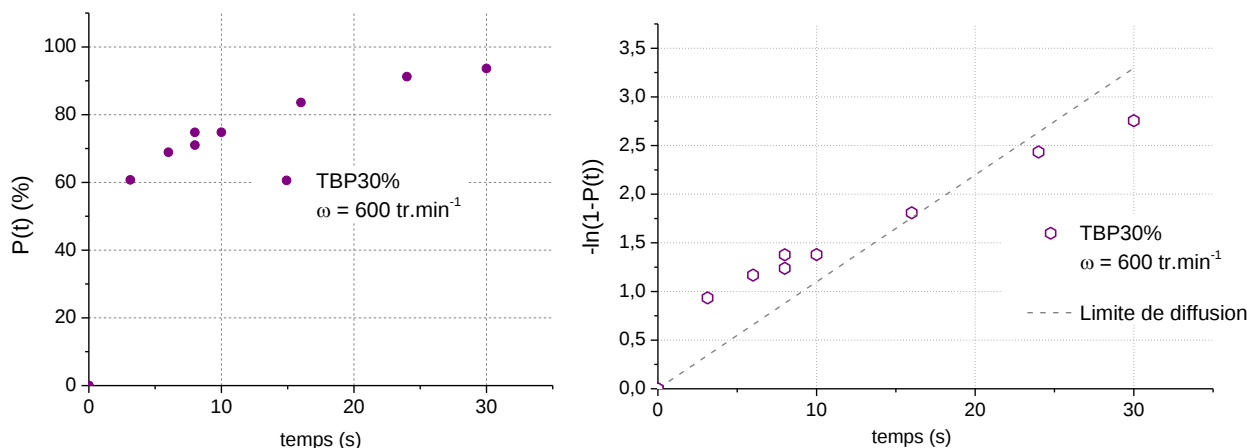


Figure 59 - Extraction d'U(VI) par le TBP à $600 \text{ tour.min}^{-1}$

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 35 \text{ g.L}^{-1} (0,17 \text{ mol.L}^{-1})$

Phase organique : TBP 30 % pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$

$\mathcal{D}_{\text{aq}} = (7,7 \pm 0,7).10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $\mathcal{D}_{\text{org}} = (2,4 \pm 0,5).10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; $D_{\text{U(VI)}} = 27$

Comme dans le cas de l'extraction d'U(VI) à faible concentration, la cinétique de transfert d'U(VI) par le TBP est rapide, avec 60 % de soluté transféré pour 3 secondes de contact entre la membrane tournante et la phase organique continue. D'après le graphique de droite présentant l'évolution de $-\ln(1-P(t))$ en fonction du temps de transfert, les points aux temps courts sont situés au-dessus de la droite limite de diffusion et ne passent pas par l'origine.

A cause de l'efficacité d'extraction et de la cinétique élevées ($D = 27$ et $k_f \rightarrow 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$), la technique de la RMC n'est pas applicable à l'étude des cinétiques du TBP dans ces conditions.

3.4 Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA

Le montage de la RMC a été nucléarisé en boîte à gants de manière à réaliser une étude cinétique d'extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA. De façon à avoir des valeurs analysables par spectrométrie alpha, une concentration de Pu(IV) a été choisie à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ soit $0,25 \text{ g.L}^{-1}$. L'expérience est effectuée à une vitesse de rotation de la membrane de 600 tr.min^{-1} à 25°C .

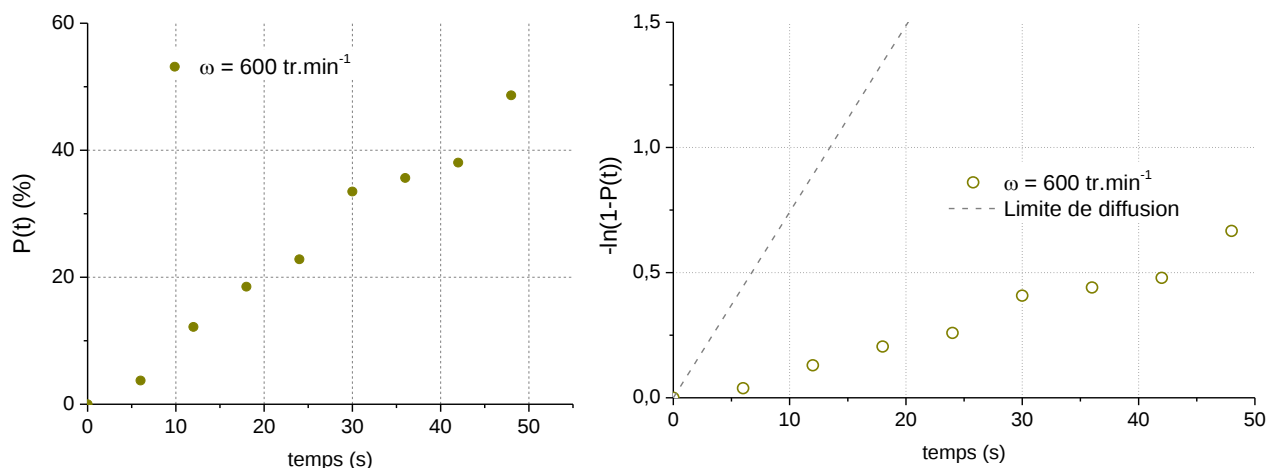


Figure 60 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA à $600 \text{ tour.min}^{-1}$

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pu(IV)}] = 0,25 \text{ g.L}^{-1}$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$

$\mathcal{D}_{\text{aq}} = (4,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\mathcal{D}_{\text{org}} = (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $D_{\text{Pu(IV)}} = 3,5$

Le coefficient de diffusion du Pu(IV) en phase aqueuse dans de l'acide nitrique 5 M a été estimé à $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à partir des travaux de Knoch⁶⁶. Cependant, en l'absence de données sur le coefficient de diffusion dans la phase organique DEHiBA/DEHBA dans les conditions chimiques similaires, celui-ci a été pris identique à celui d'U(VI) dans le mélange DEHiBA/DEHBA soit $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

D'après la Figure 60, 50 secondes de contact ont été suffisantes pour que 50 % du soluté soit transféré dans le solvant. Contrairement à l'U(VI), le transfert de Pu(IV) dans le solvant semble plus lent. Une linéarisation des points expérimentaux permet la détermination de la constante chimique à $k_f = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est toutefois contestable car 10 fois plus faible que la valeur du coefficient global de transfert d'U(VI) obtenu par la technique de la goutte unique dans des conditions voisines. Or les expériences ont montré que les transferts d'U(VI) et Pu(IV) sont similaires.

Les données cinétiques sont rassemblées dans le Tableau 26.

Tableau 26 - Données cinétiques issues de l'extraction de Pu(IV) avec la RMC

	Temps caractéristiques (s)				Résistance au transfert (s.m ⁻¹)				Constante chimique (m.s ⁻¹)
	τ_{tot}	τ_A	τ_B	τ_f	R_{tot}	R_A	R_B	R_f	k_f
$\omega = 600 \text{ tr.min}^{-1}$	74,79	14,39	2,53	57,87	7123	1371	241	5511	$(1,9 \pm 0,1).10^6$

3.5 Conclusion

La technique de la RMC est adaptée pour certaines conditions chimiques. La constante chimique d'extraction d'U(VI) a été déterminée à $k_f = (1,9 \pm 0,7).10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour une concentration initiale d'uranium de 0,17 M en tenant compte des coefficients de distribution compris entre 7 et 12. Cependant, la diminution de cette concentration à 10^{-2} M implique une extraction élevée d'U(VI) avec un coefficient de distribution maximal de 12 (50 % de soluté transférés en moins de 10 secondes). L'étude du système extractant TBP a posé le même problème avec une cinétique de transfert très rapide ce qui ne permet pas de déterminer avec certitude la constante chimique d'extraction.

Enfin, la constante chimique d'extraction de Pu(IV) a pu être mesurée mais s'est révélée **10 fois plus faible** par rapport à celle de l'U(VI) d'une valeur de $(1,9 \pm 0,1).10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ avec 50 % de Pu(IV) transféré dans le solvant au bout de 50 secondes de contact. Les résultats cinétiques sur l'extraction de Pu(IV) restant incomplets, d'autres conditions chimiques doivent être étudiées comme l'extraction de Pu(IV) à une concentration plus élevée et une comparaison avec l'extraction de Pu(IV) par le TBP.

Chapitre V - Bilan et recoupement des techniques cinétiques

Dans ce chapitre seront abordées deux parties : la première consacrée à l'évaluation des techniques utilisées et à leur complémentarité, une deuxième comparant les régimes cinétiques d'extraction par le DEHiBA/DEHBA.

1 Evaluation des techniques

Les trois techniques expérimentales utilisées restent simples à mettre en œuvre et sont plus ou moins représentatives des outils industriels. D'un point de vue conception et hydrodynamique, la technique de la goutte unique peut apporter des informations sur les cinétiques intervenant dans les extracteurs industriels comme les colonnes pulsées où trois étapes différentes sont mises en œuvres :

- la formation de la goutte à travers un garnissage par pulsation de la colonne,
- le parcours de la goutte dans la phase continue,
- la coalescence de la goutte.

En revanche, l'hydrodynamique mise en jeu dans la cellule de Nitsch et la cellule à membrane tournante n'a pas de corrélation directe avec les appareils industriels d'extraction liquide-liquide. Les trois techniques étudiées permettent toutes de fournir des données cinétiques relatives à un système extractant. Le coefficient global de transfert est expérimentalement accessible par la technique de la goutte unique et la cellule de Nitsch tandis que la cellule à membrane tournante peut donner accès à la constante chimique d'extraction.

1.1 Bilan expérimental

1.1.1 Mise en œuvre de l'appareillage

Les trois techniques ont tout d'abord été utilisées en laboratoire uranium afin d'étudier les cinétiques d'extraction d'U(VI) par le mélange DEHiBA/DEHBA et le TBP. La technique de la goutte unique et la cellule à membrane tournante ont par la suite été nucléarisées sur l'INB Atalante en laboratoire alpha (zone contrôlée) pour étudier la cinétique de transfert de Pu(IV).

Contraint par sa taille, l'appareillage de la goutte unique a été implanté dans une boîte à gants « grande hauteur » compatible avec la hauteur de colonne utilisée tandis que le faible encombrement de la cellule de Nitsch et de la RMC a permis un aménagement et une préparation rapide. De plus, la RMC représente la plus petite des trois techniques expérimentales utilisées avec 50 cm de hauteur (moteur d'agitation inclus) et 10 cm de large alors que la technique de la goutte unique demande à minima 160 cm de hauteur pour 40 cm de large.

1.1.2 Durée de l'expérience

La durée des expériences de cinétique diffère selon les techniques utilisées. Pour chacune d'elles, il a été nécessaire de prendre en compte la durée de mise en température des appareillages, le suivi cinétique, la mise à l'arrêt et le nettoyage des cellules. La technique de la goutte unique a requis 3 à 4 heures par expérience afin de mesurer le transfert à 3 ou 4 différentes hauteurs dans la colonne.

Seules 2 heures ont été nécessaires pour la réalisation d'une expérience de cinétique d'extraction par la RMC. La préparation des membranes ainsi que leur collage sur les supports téflon ont été réalisés avec un minimum de 12 heures d'avance de façon à ce que la colle polyuréthane ait complètement séché.

Par ailleurs, les expériences de cinétique par la cellule de Nitsch ont duré entre 5 et 7 heures incluant l'analyse du soluté transféré, contrairement aux deux techniques précédentes. En effet, les analyses des études cinétiques d'extraction pour la technique de la goutte unique et la cellule à membrane tournante sont réalisées post-expérience tandis que pour la cellule de Nitsch, l'analyse du soluté est effectuée en direct.

1.2 Inconvénients majeurs

1.2.1 Volumes de phases mis en jeu et effluents générés

Le rapport volumique mis en jeu pour la goutte unique (rapport de la phase continue sur la phase dispersée) est très élevé. L'injecteur de la colonne produit des gouttes comprises entre 0,5 et 14,5 μL pour un volume de phase continue de 300 mL environ. Cette technique produit donc un très grand volume d'effluents et impose notamment le recyclage du solvant après chaque étude cinétique d'extraction en fonctionnement organique continu.

Le traitement du solvant est également nécessaire pour la cellule de Nitsch mais le volume mis en jeu (60 mL pour chaque phase) permet un recyclage plus simple et rapide.

Enfin, une très faible quantité d'effluents est générée par la RMC avec moins de 20 mL pour une expérience de cinétique comprenant 4 temps de transfert, le volume de soluté imprégné dans la membrane étant de 4 à 5 μL pour 2 mL de phase continue.

1.2.2 Difficultés rencontrées

Dans le cadre de la goutte unique, lors de l'injection, le marteau de l'injecteur doit être correctement réglé de façon à percuter l'aiguille à puissance constante et suffisante pour ne décrocher qu'une seule goutte : les gouttes formées peuvent être scindées par un contact trop brusque entre le marteau et l'aiguille ou rester sur l'aiguille dans le cas d'un contact trop faible. De plus, de la formation des gouttes à leur récupération, le déplacement le long de la colonne demande une attention particulière notamment pour des diamètres élevés en FAC, où les gouttes ne suivent pas une trajectoire rectiligne. Dans ce cas, elles peuvent passer à côté de l'entonnoir de récupération. Si un trop grand nombre de gouttes passent à côté, la concentration d' $U(VI)$ dans la colonne peut augmenter (principalement dans le cas en FOC où le solvant n'est pas initialement chargé en uranium). La conséquence serait un changement des conditions chimiques de départ et un coefficient global de transfert faussé.

Concernant la cellule de Nitsch, les principales difficultés résident dans le maintien d'une interface stable et constante tout au long de l'expérience malgré les prélèvements pour la mesure en direct de l'absorbance de $U(VI)$. De plus, le calcul du nombre de Reynolds est basé sur les conditions physico-chimiques des phases initiales. En effet, au cours de l'extraction d' $U(VI)$, la viscosité et densité des phases évoluent, modifiant la valeur du nombre de Reynolds.

Lors d'une expérience de cinétique par la RMC, le dépôt du soluté sur la membrane ainsi que sa mise en contact avec la phase continue constituent l'étape la plus délicate notamment lors de l'acquisition de points expérimentaux pour des temps de transfert inférieurs à 5 secondes. Les incertitudes expérimentales liées à la mise en solution de la membrane et à son retrait sont davantage élevées pour ces temps de transfert. Enfin, la nécessité d'obtenir d'autres paramètres tels que les coefficients de diffusion, l'épaisseur et la tortuosité de la membrane constitue une difficulté supplémentaire.

1.3 Conclusion

Les expériences de cinétique par la technique de la goutte unique nécessitent beaucoup de préparation mais sont les plus représentatives des cinétiques de transfert dans les colonnes pulsées. Par ailleurs, la RMC reste la plus petite technique utilisée dans le cadre de la thèse, générant le moins d'effluents. Elle permet d'effectuer une expérience en moins de 2 heures mais requiert la connaissance d'autres paramètres physico-chimiques comme les coefficients de diffusion du soluté pour la détermination de la constante chimique d'extraction. Enfin, la cellule de Nitsch reste une technique intermédiaire, générant de faibles volumes d'effluents associés à une analyse rapide de l'expérience.

Le Tableau 27 rassemble les principales caractéristiques des trois techniques énoncées dans les parties précédentes.

Tableau 27 - Principales caractéristiques expérimentales des techniques cinétiques utilisées

	Goutte unique	Cellule de Nitsch	RMC
Données cinétiques obtenues	Coefficient global de transfert de masse K_g		Constante chimique d'extraction
Temps d'une expérience (h)	$4 < t < 8$	$4 < t < 7$	$1 < t < 2$
Rapport volumique (Phase Continue/Dispersée) (mL)	$573 < r_v < 170\,000$	$r_v = 1$	$r_v = 500$
Volume d'effluent par expérience (mL)	$350 < V < 450$	120	$12 < V < 20$
Dimensions de l'appareillage (m) (L x l x h)	0,3 x 0,2 x 2,0	0,3 x 0,3 x 0,5	0,1 x 0,1 x 0,5
Difficultés	<i>Formation et contrôle de la taille de goutte lors du martèlement de l'aiguille</i> <i>Récupération des gouttes dans l'entonnoir</i> <i>Traitement solvant après chaque étude</i>	<i>Maintien des volumes identiques dans les phases</i> <i>Stabilité de l'interface durant l'expérience de cinétique</i> <i>Non adaptée pour des viscosités élevées.</i>	<i>Dépôt du soluté sur la membrane</i> <i>Mise en contact et rotation de la membrane dans le solvant</i> <i>Incertitudes expérimentales et difficulté opératoires pour des transferts inférieurs à 5 secondes</i>

2 Régime de transfert par le DEHiBA/DEHBA

Le principal objectif de l'étude cinétique d'extraction par le DEHiBA/DEHBA est d'identifier la contribution diffusionnelle et la contribution chimique lors de l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par ce solvant, mais aussi d'estimer la constante chimique de la réaction d'extraction. L'identification des régimes de transfert passe par l'étude de l'influence sur la cinétique de paramètres clés que sont :

- la taille de goutte de phase aqueuse ou organique,
- la vitesse d'agitation des phases par la cellule de Nitsch pour l'extraction d'U(VI),
- le contrôle de la diffusion moléculaire par l'instauration d'une membrane dans le cadre de la RMC.

Le **coefficient global de transfert dans la phase aqueuse** a été retenu pour étudier la cinétique de transfert. Nous avons vu que ce coefficient peut être déterminé par la technique de la goutte unique mais aussi la cellule de Nitsch et que la constante chimique de réaction d'extraction peut être calculée par la RMC.

Le principal outil d'identification repose, dans le cadre de cette étude, sur la loi d'additivité des résistances en présence d'une réaction chimique interfaciale :

$$\frac{1}{K_{Aq}} = \frac{1}{k_{aq}} + \frac{1}{D \cdot k_{org}} + \frac{1}{k_f} \quad (38)$$

avec :

- $\frac{1}{K_{Aq}}$ la résistance globale au transfert,
- $\frac{1}{k_{aq}}$ la résistance partielle liée à la diffusion moléculaire dans la phase aqueuse,
- $\frac{1}{D \cdot k_{org}}$ la résistance partielle liée à la diffusion moléculaire dans la phase organique,
- $\frac{1}{k_f}$ la résistance chimique due à la réaction d'extraction du soluté située à l'interface.

Selon les techniques utilisées, ces résistances n'ont pas la même influence, ce qui modifie la cinétique de transfert globale observée. L'identification des régimes de transfert ainsi que le recoupement des techniques cinétiques sont décrits séparément pour l'U(VI) et le Pu(IV). Le manque de données expérimentales lié à la cinétique de transfert de Pu(IV) nous a amenés à approfondir le cas de l'U(VI).

2.1 Extraction d'U(VI) avec la cellule de Nitsch et la RMC

De manière générale, les coefficients de transfert de l'U(VI) obtenus par la cellule de Nitsch ont été mesurés à 10^{-6} m.s^{-1} soit **10 fois plus faibles** que ceux déterminés par la technique de la goutte unique indiquant une résistance diffusionnelle au transfert plus importante.

Le degré d'agitation est l'un des principaux critères pour pallier la contribution diffusionnelle. Certains auteurs ont étudié l'extraction d'U(VI) par les monoamides et le TBP avec des cellules d'extraction munies de **grilles interfaciales** comme la cellule AMADEUS ou la cellule ARMOLLEX^{21,42,43}. Ils ont obtenu des plateaux à forte agitation **mais** avec des coefficients de même ordre de grandeur que ceux qui ont été obtenus au cours de ce travail de thèse. Dans leur cas, la présence d'un palier peut effectivement traduire une très bonne agitation des phases mais n'élimine pas l'existence, **entre les grilles**, d'un film de diffusion persistant au voisinage de l'interface.

Les caractéristiques de la cellule utilisée n'ont pas permis d'atteindre un régime turbulent suffisant pour observer le palier caractéristique d'un régime chimique. De plus, dans le cas des solvants monoamides comme dans le cas du TBP, et au-delà d'une vitesse d'agitation en moyenne de 450 tr.min^{-1} dans les deux phases, l'interface devient instable. La variation d'agitation des phases dans la cellule de Nitsch a cependant permis de localiser la résistance au transfert, une **résistance de nature diffusionnelle située majoritairement en phase organique**. Ces études renforcent donc les conclusions similaires faites à la suite des expériences par goutte unique concernant l'étude de l'influence de la concentration d'U(VI) dans le solvant.

Par ailleurs, les études cinétiques d'extraction d'U(VI) avec la RMC dans les mêmes conditions chimiques ont permis de déterminer la constante d'extraction de l'U(VI) à $k_f = (1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Cette constante est du **même ordre de grandeur** que les coefficients globaux obtenus par la technique de la goutte en FAC et FOC, compris entre 1 et $3 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour des diamètres de goutte allant de 1 à 3 mm. Ces résultats montrent, de manière générale, que les techniques de la goutte unique et de la RMC restent complémentaires pour les conditions chimiques étudiées et que le régime de transfert pour **des grandes tailles de goutte** serait gouverné à la fois par **la diffusion moléculaire et par la chimie de la réaction d'extraction**. L'identification des résistances au transfert intervenant dans la goutte unique reste très complexe et fait l'objet d'une étude de modélisation dans la partie suivante.

2.2 Extraction d'U(VI) avec la technique de la goutte unique : modélisation du transfert

2.2.1 Introduction

La modélisation du transfert de matière entre une goutte et une phase continue a fait l'objet de nombreuses corrélations empiriques mais applicables seulement dans un domaine restreint. La plupart de ces modèles restent imprécis et/ou incomplets, le comportement hydrodynamique et les instabilités interfaciales dues à la présence d'impuretés, d'agents tensio-actifs ou encore la présence d'une convection Marangoni n'étant pas toujours pris en compte. De plus, les modèles décrits font souvent l'hypothèse de négliger la résistance au transfert dans la phase continue et ne sont appliqués que pour une hydrodynamique interne à la goutte précise (rigide, circulante ou oscillante). Toutefois, il existe des modèles simulant le transfert à l'extérieur d'une goutte car plus simple à modéliser, l'hydrodynamique d'écoulement étant mieux connue.

Dans les travaux de Kumar et Hartland²⁹, l'ensemble des corrélations et théories existantes ont été réunies. Ces modèles permettent d'estimer les **coefficients diffusionnels individuels** relatifs à chaque phase. Le choix de ces corrélations dépend des conditions hydrodynamiques de l'étude caractérisées par les nombres de Reynolds et de Schmidt.

Dans le cadre de la thèse, seul le **coefficient global de transfert** a été accessible expérimentalement. L'objectif était donc de développer un modèle caractérisant le transfert entre la goutte et la phase continue faisant intervenir la **constante chimique de réaction d'extraction**. La connaissance de cette constante est nécessaire pour le développement de nouveaux procédés d'extraction car elle est propre au système chimique mis en jeu et ne dépend pas des conditions hydrodynamiques des extracteurs industriels.

Deux modèles cinétiques sont proposés selon deux hypothèses extrêmes en rapport avec l'hydrodynamique interne à la goutte :

- le premier modèle considère une **sphère rigide** où le transfert dans la goutte est régi par la diffusion moléculaire pure,
- le second suppose une **sphère parfaitement agitée**, auquel cas la résistance diffusionnelle dans la goutte est nulle.

Dans ces deux cas, le **transfert diffusionnel dans la phase continue** représenté par k_c est pris en compte. La **constante chimique de réaction k_f** est un paramètre d'ajustement entre les points expérimentaux et le modèle établi. Les modèles cinétiques développés s'appliquent pour les deux sens de transfert étudiés.

2.2.2 Modèle de la goutte rigide

La Figure 61 représente les conditions hydrodynamiques liées à l'établissement du modèle cinétique goutte rigide en condition d'extraction dans les deux sens du transfert.

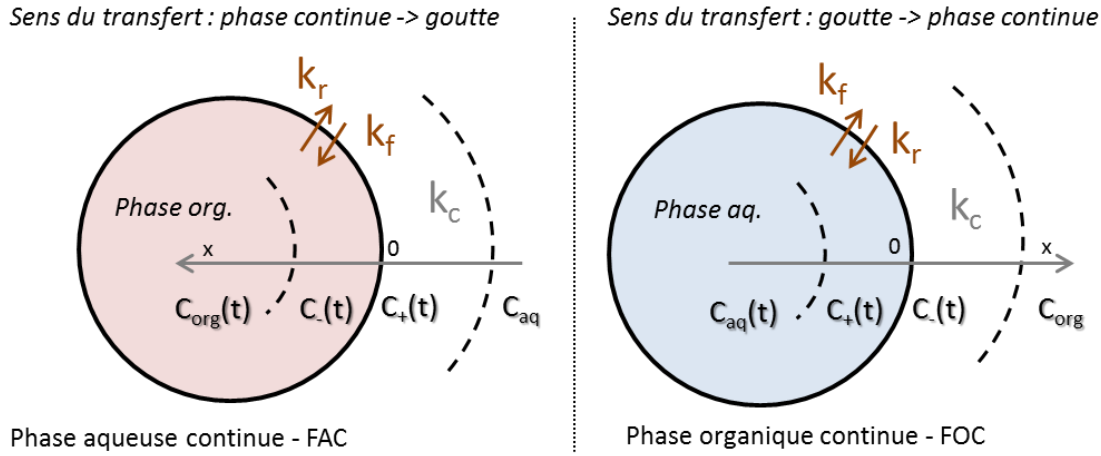


Figure 61 - Représentation du transfert et conditions hydrodynamiques du modèle de goutte rigide

Le régime de transfert dans la phase continue est considéré comme **stationnaire**. Les concentrations C_{aq} et C_{org} dans la phase continue sont considérées comme **constantes au cours du temps** car la goutte se déplace dans la colonne impliquant une concentration constante de la phase continue au cours du temps (volume de la phase continue très grand par rapport aux gouttes). Ce n'est pas le cas au voisinage de l'interface, où C_+ et C_- représentent les concentrations du soluté variable au cours du temps.

En fonction du sens du transfert, le flux relatif à la diffusion moléculaire dans la phase continue s'écrit :

$$\text{En FAC} \quad J_c = k_c \cdot (C_{aq} - C_+(t)) \quad (116)$$

$$\text{En FOC} \quad J_c = k_c \cdot (C_-(t) - C_{org}) \quad (117)$$

En présence d'une réaction chimique interfaciale, le flux de transfert peut être exprimé en fonction des constantes chimiques de la réaction dans le sens direct et indirect respectivement k_f et k_r :

$$J_{int} = k_f \cdot C_+ - k_r \cdot C_- \quad (118)$$

De plus, le régime de transfert dans la goutte, **non stationnaire**, est régi par la diffusion moléculaire :

$$\frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\mathcal{D}} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = 0 \quad (119)$$

avec $\mathcal{D}$, le coefficient de diffusion dans la goutte, t le temps de transfert et x , la distance parcourue dans la goutte avec $0 < x < R$, R étant le rayon de la goutte.

La résolution de l'équation de diffusion de Fick est possible par transformée de Laplace telle que :

$$F(p) = \frac{p\tilde{C}(x, p)}{D} - \frac{C_{goutte}^{t=0}}{D} - \frac{\partial^2 \tilde{C}(x)}{\partial x^2} = \mathcal{L}\left(\frac{1}{D} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} - \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}\right) \quad (120)$$

avec p la variable de Laplace conjuguée de t et $\tilde{C}$ la concentration du soluté transféré. Cette équation différentielle d'ordre 2 admet donc une solution de la forme :

$$\tilde{C}(x, p) = Ae^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} + Be^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} - \frac{C_{goutte}^{t=0}}{p} \quad (121)$$

Les conditions au **centre de la goutte** permettent d'éliminer un membre exponentiel de la solution à l'équation différentielle telle que :

$$\text{En FAC} \quad \frac{\partial \tilde{C}(x \rightarrow +\infty)}{\partial x} = Be^{\sqrt{\frac{p}{D}}x \rightarrow \infty} = 0 \Leftrightarrow B = 0 \quad \text{et} \quad \tilde{C}(x) = Ae^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} - \frac{C_{org}^{t=0}}{p} \quad (122)$$

$$\text{En FOC} \quad \frac{\partial \tilde{C}(x \rightarrow -\infty)}{\partial x} = Ae^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x \rightarrow -\infty} = 0 \Leftrightarrow A = 0 \quad \text{et} \quad \tilde{C}(x) = Be^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} - \frac{C_{aq}^{t=0}}{p} \quad (123)$$

Les constantes A et B sont déterminées par **continuité des flux J_c et J_{int} à l'interface** :

$$\text{En FAC} \quad J = -D \frac{\partial \tilde{C}(0-)}{\partial x} = DA\sqrt{\frac{p}{D}} = k_f \cdot \tilde{C}_+(t) - k_r \cdot \tilde{C}_-(t) = k_c \cdot (C_{aq} - \tilde{C}_+(t)) \quad (124)$$

$$\text{En FOC} \quad J = -D \frac{\partial \tilde{C}(0+)}{\partial x} = -DB\sqrt{\frac{p}{D}} = k_f \cdot \tilde{C}_+(t) - k_r \cdot \tilde{C}_-(t) = k_c \cdot (\tilde{C}_-(t) - C_{org}) \quad (125)$$

Pour aboutir à l'expression finale de l'équation de modélisation, **les efficacités au transfert E** sont définies de la manière suivante :

$$\text{En FAC} \quad E_{continue \rightarrow goutte} = \frac{\tilde{Q}}{Q_\infty} = \frac{3}{RC_{org}^{t=\infty}} \int_0^{+\infty} \left(Ae^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} \right) dx \quad \text{avec} \quad Q_\infty = \frac{4}{3} \pi R^3 C_{org}^{t=\infty} \quad (126)$$

$$\text{En FOC} \quad E_{goutte \rightarrow continue} = \frac{\tilde{Q}_0 - \tilde{Q}}{Q_0} = \frac{3}{RC_{aq}^{t=0}} \int_{-\infty}^0 \left(-Be^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} \right) dx \quad \text{avec} \quad Q_0 = \frac{4}{3} \pi R^3 C_{aq}^{t=0} \quad (127)$$

où Q_∞ représente la quantité de soluté à l'équilibre dans la goutte,

Q_0 représente la quantité initiale de soluté dans la goutte,

et $\tilde{Q}$ représente la quantité extraite de soluté à l'extérieur ou l'intérieur de la goutte selon le sens du transfert. Il s'agit d'une intégrale exprimée par :

$$\tilde{Q} = 4\pi R^2 \int (\tilde{C}(p, x)) dx \quad (128)$$

La modélisation de l'efficacité du transfert en fonction du temps de contact est obtenue après résolution des équations 126 et 127 par **transformée de Laplace inverse** (Tableau 28). La démarche calculatoire est décrite en Annexe G.

Tableau 28 - Modèles cinétiques de transfert dans le cadre des gouttes rigides

Configuration FAC	transfert : $c \rightarrow d$
$E = \frac{C_{org}(t)}{C_{org}^{eq}} = \frac{3}{R} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D} t - D \left(\frac{D}{k_f} + \frac{D}{k_c} \right) \left[1 - f \left(\frac{k_f k_c}{D(k_f + k_c)} \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right] \right\} \quad (129)$	
Configuration FOC	transfert : $d \rightarrow c$
$E = \frac{C_{aq}^{t=0} - C_{aq}(t)}{C_{aq}^{t=0}} = \frac{3}{R} \left\{ \frac{D(k_c + \frac{k_f}{D})}{k_f k_c} \left[\frac{2k_f k_c}{\sqrt{\pi}(k_c + \frac{k_f}{D})} \sqrt{\frac{t}{D}} - 1 + f \left(\frac{k_f k_c}{(k_c + \frac{k_f}{D})} \sqrt{\frac{t}{D}} \right) \right] \right\} \quad (130)$	

D représente le coefficient de distribution du soluté, R le rayon de la goutte, t le temps de transfert et C_{org}^{eq} et C_{aq}^{eq} les concentrations du soluté dans la goutte en FAC et FOC respectivement lorsque l'équilibre est atteint entre la phase organique et la phase aqueuse.

La fonction f, utilisée dans le dernier terme de chaque équation correspond au produit de la fonction exponentiel et de la fonction erreur complémentaire: $f : x \rightarrow \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$. Cette fonction peut être approximée dans les tables mathématiques de Abramowitz and Stegun par :

$$f(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) \approx \frac{0,348}{1 + 0,471x} - \frac{0,959}{(1 + 0,471x)^2} + \frac{0,748}{(1 + 0,47047x)^3} \quad (131)$$

2.2.3 Modèle de la goutte parfaitement agitée

Dans ce cas, le régime de transfert dans la phase continue ainsi que dans la goutte est considéré **stationnaire**, la goutte étant supposée parfaitement agitée. Le gradient de concentration possible se situe donc dans la phase continue (Figure 62).

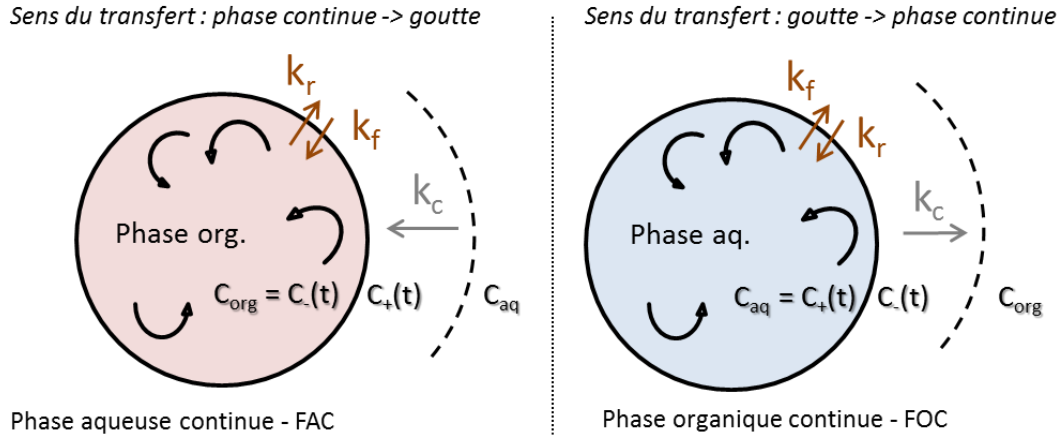


Figure 62 - Représentation du transfert et conditions hydrodynamiques du modèle de goutte agitée

De la même manière que le modèle précédent, il est possible d'exprimer les flux liés à la réaction chimique et à la diffusion moléculaire dans la phase continue **par continuité à l'interface**.

En FAC
$$J = k_f \cdot C_+(t) - k_r \cdot C_{org} = k_c \cdot (C_{aq} - C_+(t)) \quad (132)$$

En FOC
$$J = k_f \cdot C_{aq} - k_r \cdot C_-(t) = k_c \cdot (C_-(t) - C_{org}) \quad (133)$$

La réalisation d'un bilan matière (cf. 3.1.3 du chapitre I) en passant par le théorème d'Ostrogradsky a conduit à exprimer le gradient de concentration en fonction des paramètres physiques de la phase dispersée et du flux transféré.

$$\frac{dC_{goutte}(t)}{dt} = -\frac{S_{goutte}}{V_{goutte}} J \quad (134)$$

En utilisant l'expression des flux en FOC et FAC, nous obtenons pour chaque sens du transfert :

En FAC
$$\frac{dC_{org}(t)}{C_{org}^{eq} - C_{org}(t)} = -\frac{3}{R} \left(\frac{k_c k_f}{D(k_c + k_f)} \right) dt \quad (135)$$

En FOC
$$\frac{dC_{aq}(t)}{C_{aq}(t) - C_{aq}^{eq}} = -\frac{3}{R} \left(\frac{k_c k_f}{k_c + \frac{k_f}{D}} \right) dt \quad (136)$$

En fonction du sens de transfert, les modèles cinétiques obtenus sont répertoriés dans le Tableau 29. Comme dans le cadre de la goutte rigide, les équations représentent l'efficacité de transfert en fonction du temps de contact.

Tableau 29 - Modèles cinétiques de transfert dans le cadre des gouttes parfaitement agitées

Configuration FAC	transfert : $c \rightarrow d$
$E = \frac{C_{org}(t)}{C_{org}^{eq}} = 1 - \exp\left(-\frac{3}{R} \left[\frac{k_c k_f}{D(k_c + k_f)} \right] t\right)$	
	(137)
Configuration FOC	transfert : $d \rightarrow c$
$E = \frac{C_{aq}^{t=0} - C_{aq}(t)}{C_{aq}^{t=0}} = 1 - \exp\left(-\frac{3}{R} \left[\frac{k_c k_f}{k_c + \frac{k_f}{D}} \right] t\right)$	
	(138)

2.2.4 Application à l'extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA

Les modèles précédents sont appliqués aux études d'extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA (cf. 1.2.2 et 1.2.3 du chapitre IV) pour les deux modes de fonctionnement à deux tailles de goutte pouvant répondre aux hypothèses de goutte rigide ($d = 1,4$ mm) et de goutte parfaitement agitée ($d = 3,3$ mm). Ces deux tailles correspondent à la **plus petite et à la plus grande taille** obtenues expérimentalement.

2.2.4.1 Détermination du coefficient de transfert diffusionnel partiel en phase continue k_c

Les équations 129-130 et 137-138 dépendent du coefficient de transfert **diffusionnel dans la phase continue**. Sa valeur n'ayant pas pu être mesurée expérimentalement, ce coefficient a pu être déterminé par des corrélations choisies dans la littérature en tenant compte du régime d'écoulement (nombre de Reynolds) et du comportement interne à la goutte (rigide ou circulante) pour chaque expérience. Les corrélations développées par Steiner^{29,39} permettent d'estimer ce coefficient pour des gouttes rigide ou circulante par l'expression empirique du **nombre de Sherwood** (expression décrite à la page 30).

Ces corrélations sont valables pour $10 < Re < 1200$ et $190 < Sc_c < 241000$:

$$Sh_{c,goutte\ rigide} = 2,43 + 0,775 \cdot Re^{\frac{1}{2}} Sc_c^{\frac{1}{3}} + 0,0103 \cdot Re Sc_c^{\frac{1}{3}} \quad (139)$$

$$\frac{Sh_{c,goutte\ parfaitement\ agitée} - Sh_{c,goutte\ rigide}}{Sh_{c,Re \rightarrow \infty} - Sh_{c,goutte\ rigide}} = 1 - \exp^{-4,18 \cdot 10^{-3} \cdot Pe^{0,42}} \quad (140)$$

avec $Sh_{c,Re \rightarrow \infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot Pe^{\frac{1}{2}}$ représentant l'équation de Boussinesq³⁷.

D'après les corrélations utilisées (Tableau 30), quel que soit le fonctionnement, le transfert diffusionnel du soluté dans la phase continue s'avère en moyenne 10 fois plus lent pour des gouttes rigides que pour des gouttes parfaitement agitées. La taille de goutte pour un même comportement hydrodynamique interne semble avoir peu d'influence sur la valeur du k_c en FOC comme en FAC. Toutefois, une différence est constatée entre FOC et FAC, ce qui est justifié par la valeur du nombre de Schmidt qui représente le rapport entre la viscosité cinématique et la diffusivité massique. Ce nombre est 40 fois plus élevé dans la phase organique que dans la phase aqueuse à cause de l'augmentation de la viscosité du solvant, ce qui a pour conséquence une baisse de la diffusivité.

Par conséquent, la taille de goutte semble avoir beaucoup moins d'influence sur la valeur des coefficients k_c que la **nature des phases et le type de goutte (rigide ou circulante)**. Ces résultats indiquent également que les coefficients k_c obtenus en FAC pour des gouttes parfaitement agitées ($k_c \approx 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$) sont nettement supérieurs aux **coefficients globaux** de transfert de l'U(VI) déterminés par l'expérience ($K_{Aq} \approx 3.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$) dans la partie 1.2.3 soit :

$$\frac{1}{K_{Aq}} = \frac{1}{k_{aq}^c} + \frac{1}{D \cdot k_{org}^d} + \frac{1}{k_f} \approx \frac{1}{D \cdot k_{org}^d} + \frac{1}{k_f} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{k_{aq}^c} \ll \frac{1}{D \cdot k_{org}^d} + \frac{1}{k_f} \quad (141)$$

La résistance diffusionnelle située en phase organique serait donc plus importante que celle située en phase aqueuse, ce qui est en adéquation avec les conclusions antérieures.

Tableau 30 - Coefficients de transfert diffusionnel en phase continue et régimes d'écoulement à 25°C

Phase aqueuse : $[HNO_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[U(VI)] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$),
 Phase organique : DEHiBA/DEHBA $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré $5 \text{ mol.L}^{-1} HNO_3$,
 $\mathcal{D}_{U(VI)_{DEHiBA/DEHBA}} = 1.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$,
 $\mathcal{D}_{U(VI)_{5 M HNO_3}} = 7,7.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$.

Configuration	Diamètre (mm)	Reynolds	Schmidt _{continue}	k_c goutte rigide (m.s^{-1})	k_c goutte parfaitement agitée (m.s^{-1})
FAC	1,3	82	Sc = 1434 phase aqueuse	$5,0.10^{-5}$	$1,2.10^{-4}$
	3,3	420		$5,2.10^{-5}$	$1,5.10^{-4}$
FOC	1,4	12	Sc = 58181 phase organique	$7,8.10^{-6}$	$5,0.10^{-5}$
	3,4	95		$9,4.10^{-6}$	$7,4.10^{-5}$

2.2.4.2 Détermination de l'efficacité de transfert

L'efficacité de transfert **E** a été calculée à partir des concentrations mesurées expérimentalement dans la goutte $C_{org}(t)$ en FAC et $C_{aq}(t)$ en FOC pour différents temps de parcours (Tableau 31 et Tableau 32). Ces concentrations ont été déterminées par spectrophotométrie UV-visible.

Afin de s'affranchir du transfert du soluté se produisant lors de **la formation de la goutte**, la quantité d'U(VI) transférée au premier temps de vol a été soustraite à chaque point expérimental qui suit. Le premier temps de vol obtenu marque donc **le début du transfert** avec $E = 0\%$.

Tableau 31 - Données des cinétiques de transfert en FAC pour $d = 1,3$ et $3,3$ mm

d = 1,3 mm			d = 3,3 mm		
temps (s)	E (%)	$C_{org}(t)$ (g.L ⁻¹)	temps (s)	E (%)	$C_{org}(t)$ (g.L ⁻¹)
7,5	0	54,0	3,7	0	22
12,3	5,6	60,1	5,9	3,4	25,8
17,0	11,7	66,6	8,4	6,6	29,2
			10,6	10,4	33,3

Sens du transfert



$$C_{org}^{eq} = DC_{aq}^{eq} = DC_{aq}^0 = 108 \text{ g.L}^{-1}$$

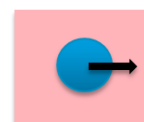
$$D = 7; C_{aq}^0 = 40 \text{ g.L}^{-1}, 5 \text{ M HNO}_3$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Tableau 32 - Données des cinétiques de transfert en FOC pour $d = 1,4$ et $3,4$ mm

d = 1,4 mm			d = 3,4 mm		
temps (s)	E (%)	$C_{aq}(t)$ (g.L ⁻¹)	temps (s)	E (%)	$C_{aq}(t)$ (g.L ⁻¹)
7,8	0	11,3	3,1	0	23,4
12,0	5,3	9,1	5,1	7,4	20,8
18,7	11,7	6,7	7,2	11,3	19,2
23,6	14,7	5,6	9,3	17,3	17

Sens du transfert



$$C_{aq}^{eq} = 0 \text{ g.L}^{-1}$$

$$C_{aq}^0 = 40 \text{ g.L}^{-1}, 5 \text{ M HNO}_3$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

La comparaison des pourcentages d'U(VI) transféré au bout de 12 secondes en FOC et en FAC, montre que pour des gouttes de 1,3 et 1,4 mm, les efficacités de transfert sont comparables (environ 5%). Pour des gouttes de 3,3 et 3,4 mm, ce pourcentage atteint 17 % en FOC et 10 % en FAC pour 10 secondes de transfert. Ces résultats montrent bien que la taille de goutte sur le transfert en FOC a une influence sur la cinétique globale (augmentation du coefficient global de transfert observée dans cette expérience).

2.2.4.3 Résultats de la modélisation en FAC

La constante chimique d'extraction est un paramètre ajustable qui ne peut être plus bas que les coefficients globaux, la cinétique globale de transfert étant nécessairement inférieure à la cinétique de la réaction chimique. Pour chaque taille de goutte, la courbe de modélisation d'une goutte rigide, d'une goutte parfaitement agitée ainsi que les points expérimentaux sont regroupés sur la Figure 63.

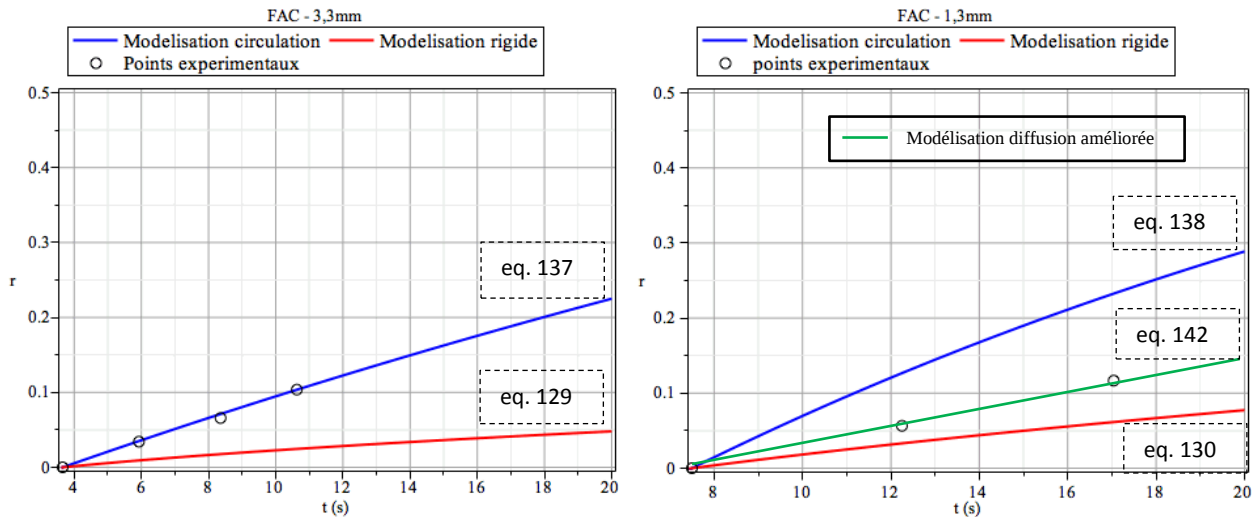


Figure 63 - Modélisation dans le cadre des expériences en FAC pour $d = 1,3$ et $3,3$ mm de diamètre

Dans le cas des gouttes de $3,3$ mm de diamètre, le graphique montre une **très bonne adéquation** entre la modélisation d'une goutte parfaitement agitée et les points expérimentaux pour une constante chimique ajustée à $k_f = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Le coefficient de transfert global obtenu expérimentalement $K_{Aq} = (3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ est similaire à la constante chimique fixée, ce qui tend à déduire qu'à partir de 3 mm de diamètre, la cinétique de transfert serait contrôlée par la **réaction chimique**. Cette hypothèse n'est pas en accord avec un régime mixte supposé d'après les résultats expérimentaux.

Le régime chimique pourrait alors être expliqué par d'autres raisons telles que :

- la modélisation qui est basée sur l'hypothèse d'une résistance diffusionnelle nulle dans la goutte organique pour ce modèle,
- le coefficient de **transfert relatif à la diffusion** moléculaire dans la **phase continue** k_c qui est de l'ordre de 10^{-4} m.s^{-1} et devient négligeable devant la constante chimique de réaction.

Dans le cas des plus petites gouttes, les points expérimentaux ne recoupent pas la courbe limite de goutte rigide. La variation des différentes valeurs de la constante chimique d'extraction et du coefficient de transfert diffusionnel k_c n'a pas permis l'ajustement des courbes de modélisation sur les points expérimentaux. La circulation interne **aurait donc déjà lieu** pour des diamètres de goutte organique supérieurs à 1 mm. Les résultats obtenus avec ces deux modèles indiquent que les probabilités d'atteindre un régime chimique pour des tailles de goutte supérieures à 3 mm de diamètre sont confirmées.

Afin d'évaluer le degré d'agitation présent dans les petites gouttes, le **coefficient de diffusion a été multiplié par un coefficient α** pour créer une **diffusion améliorée $\mathcal{D}' = \alpha \mathcal{D}$** . De plus, en considérant un transfert purement diffusionnel, la réaction chimique est supposée infinie. L'équation (129) a pour nouvelle expression :

$$E = \frac{C_{org}(t)}{C_{org}^{eq}} = \frac{3}{R} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\alpha \mathcal{D} t} - \alpha \mathcal{D} \left(\frac{D}{k_{f \rightarrow \infty}} + \frac{D}{k_c} \right) \left[1 - f \left(\frac{k_{f \rightarrow \infty} \cdot k_c}{D(k_{f \rightarrow \infty} + k_c)} \sqrt{\frac{t}{\alpha \mathcal{D}}} \right) \right] \right\} \quad (142)$$

Un coefficient $\alpha = 3$ a été nécessaire pour simuler le transfert d'U(VI) pour les gouttes de 1,3 mm de diamètre (courbe en vert dans la Figure 63). De plus, un coefficient de **15** a permis de recouper l'équation (137) qui modélise le comportement d'une goutte parfaitement agitée (courbe en bleu). Cela confirme la possibilité d'une agitation interne pour le plus petit diamètre de goutte étudié dont la circulation atteindrait 20 % $\left(\frac{3 \times 100}{15} \right)$.

2.2.4.4 Résultats de la modélisation en FOC

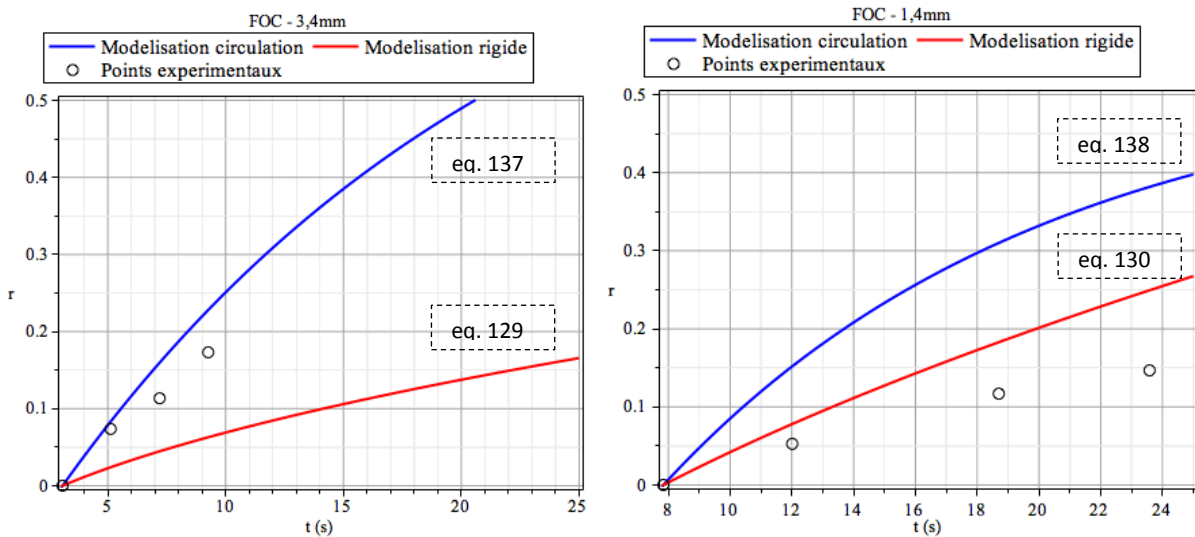


Figure 64 - Modélisation dans le cadre des expériences en FOC pour $d = 1,4$ et $3,4$ mm de diamètre

L'exploitation des résultats en FOC pour des gouttes de 3,4 mm de diamètre montre que les points expérimentaux sont situés légèrement en dessous de la courbe limite de goutte parfaitement agitée (Figure 64). La constante chimique a été fixée à $k_f = 3.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et correspond à la valeur du coefficient global obtenu à 3,4 mm de diamètre $K_{Aq} = (2,9 \pm 0,5).10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. La constante chimique choisie ne peut être plus basse que les coefficients globaux, la cinétique globale de transfert étant nécessairement inférieure à la cinétique de la réaction chimique.

La modélisation des gouttes de 1,4 mm a été effectuée en conservant la même valeur de la constante chimique ($k_f = 3.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$). La Figure 64 montre que les deux courbes de modélisation se situent au-dessus des points expérimentaux. La variation de la valeur du k_f ne permet pas d'obtenir une modélisation correcte (Tableau 30). Toutefois, la diminution du coefficient de diffusion de l'U(VI) dans la phase aqueuse et celle du coefficient de transfert diffusionnel dans la phase organique ont permis d'observer une bonne corrélation entre la modélisation et l'expérience. La détermination de k_c par les corrélations empiriques ou la valeur du coefficient de diffusion de l'U(VI) sont inadaptées dans ce cas.

2.2.4.5 Conclusion

Les points expérimentaux obtenus en FAC et FOC pour des grandes tailles de goutte sont en adéquation avec le modèle de **goutte parfaitement agitée**. La constante chimique d'extraction fixée en FAC et FOC pour l'ajustement du modèle a pour valeur $k_f = 3.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et les coefficients globaux obtenus pour les plus grandes tailles de goutte se rapprochent de ces valeurs. Cette étude permet d'affirmer qu'au-delà de 3 mm de diamètre, la circulation interne est présente et que **la constante chimique de la réaction est donc supérieure ou égale à la valeur du coefficient global maximale obtenue $(3 \pm 0,5).10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$** .

Enfin, la constante chimique $k_f = 3.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, utilisée dans les modèles, a été remplacée par **$1,9.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$** (déterminée par la RMC). Les résultats de modélisation obtenus en FOC et FAC ont montré une tendance similaire, ce qui justifie que ces constantes chimiques d'extraction sont comparables moyennant les incertitudes associées aux deux techniques cinétiques (RMC et technique de la goutte unique).

2.2.5 Régime de transfert d'U(VI) et recoupement des techniques

L'étude de l'influence de la taille de la goutte sur la cinétique de transfert d'U(VI) a été effectuée en fonctionnements FOC et FAC par la technique de la goutte unique. Dans les deux sens du transfert (transfert d'une goutte aqueuse vers une phase organique continue ou d'une phase aqueuse continue vers une goutte organique), l'augmentation de la taille de la goutte favorise le transfert de matière par une diminution des résistances diffusionnelles.

Par ailleurs, les études de modélisation permettent de confirmer la présence d'une **agitation interne** pour des **diamètres de plus de 3 mm** mais n'indiquent pas un comportement de goutte rigide pour les plus petits diamètres étudiés dans ce travail. De plus, la constante chimique obtenue par la RMC étant du même ordre de grandeur que les coefficients globaux déterminés en FAC et FOC pour $d \approx 3 \text{ mm}$, la résistance au transfert dans les deux phases **peut donc être considérée comme diffusionnelle**.

Les résultats et interprétations issus de la *partie 1.2 du chapitre IV* sont rassemblés dans la Figure 65 et comparés avec la constante d'extraction déterminée par la RMC.

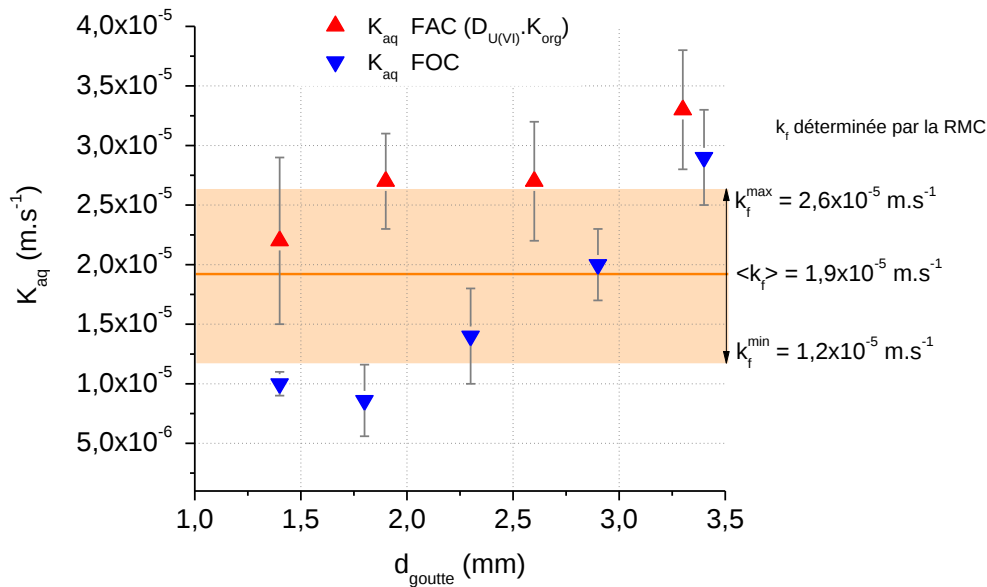


Figure 65 - Coefficients globaux de transfert de matière en fonction de la taille de goutte en FOC et FAC.

Conditions chimiques requises :

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{U(VI)}] = 40 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,17 \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré avec $5 \text{ mol.L}^{-1} [\text{HNO}_3]$

En FOC, l'augmentation de la taille de goutte a donc pour effet de diminuer les résistances diffusionnelles dans les deux phases, ce qui implique que la **résistance diffusionnelle est majoritairement située en phase organique**, hypothèse confirmée par les résultats cinétiques obtenus avec la cellule de Nitsch.

La diminution de cette résistance interviendrait donc prioritairement dans la goutte aqueuse puis dans la phase organique continue :

⇒ pour un diamètre de goutte compris entre 1 et 2 mm, un régime diffusionnel est supposé. La résistance diffusionnelle liée à la goutte aqueuse diminue prioritairement avec la taille de goutte,

$$\frac{1}{K_{Aq}} \approx \frac{1}{k_{aq}^d} + \frac{1}{D \cdot k_{org}^c} \text{ avec } \frac{1}{k_{aq}^d} > \frac{1}{D \cdot k_{org}^c} \quad (143)$$

⇒ au-delà de 2 mm de diamètre, la résistance au transfert se situe principalement dans la phase organique continue. Cette résistance pourrait être, aux alentours de 3 mm de diamètre, du même ordre de grandeur que la constante chimique d'extraction. Le régime de transfert serait donc mixte à partir de 2 mm de diamètre pour devenir principalement chimique au-delà de 3 mm.

$$\frac{1}{K_{Aq}} \approx \frac{1}{D \cdot k_{org}^c} + \frac{1}{k_f} \xrightarrow{d \gg 3 \text{ mm}} \frac{1}{k_f} \quad (144)$$

En FAC, les coefficients globaux (relatifs à la phase aqueuse continue) sont élevés et évoluent légèrement avec la taille de goutte. La résistance diffusionnelle dans la phase aqueuse continue est suffisamment faible devant la résistance diffusionnelle dans la goutte organique, qui elle-même diminue avec la taille. Pour un diamètre de goutte de 3 mm, la présence d'une agitation interne démontrée par modélisation et la valeur de la constante chimique obtenue par la RMC indiqueraient alors la présence d'un régime mixte devenant chimique au-delà de 3 mm.

$$\frac{1}{K_{Aq}} \approx \frac{1}{D \cdot k_{org}^d} + \frac{1}{k_f} \xrightarrow{d \gg 3 \text{ mm}} \frac{1}{k_f} \quad (145)$$

En conclusion, le régime de transfert en FOC reste **diffusionnel** pour des gouttes dont le diamètre ne dépasse pas 2 mm et devient **mixte** au-delà, avec une résistance liée à la diffusion du soluté dans le solvant qui serait du **même ordre de grandeur** que la résistance liée à la réaction chimique. En FAC, l'hypothèse d'un transfert d'U(VI) sous un **régime mixte** quelle que soit la taille de goutte, avec la part diffusionnelle localisée en phase organique, est également avancée. Le Tableau 33 résume ces conclusions.

Tableau 33 - Bilan sur la cinétique d'extraction d'U(VI) par la goutte unique en FAC et FOC

- FAC -		
$d_{goutte} \text{ (mm)}$	$1 < d < 3$	$d > 3$
$K_{Aq}[U(VI)] \text{ (} 10^5 \text{ m.s}^{-1} \text{)}$	2,7	3,2
$\frac{1}{K_{Aq}[U(VI)]}$	$\approx \frac{1}{2,7 \cdot k_{org}^d} + \frac{1}{k_f}$	
Régime supposé	mixte	
- FOC -		
$d_{goutte} \text{ (mm)}$	$1 < d < 2$	$d > 3$
$K_{Aq}[U(VI)] \text{ (} 10^5 \text{ m.s}^{-1} \text{)}$	1,3	2,9
$\frac{1}{K_{Aq}[U(VI)]}$	$\approx \frac{1}{k_{aq}^d} + \frac{1}{7 \cdot k_{org}^c}$	$\approx \frac{1}{7 \cdot k_{org}^c} + \frac{1}{k_f}$
Régime supposé	diffusionnel	mixte

2.3 Extraction de Pu(IV)

L'extraction de Pu(IV) par le solvant DEHiBA/DEHBA a principalement été étudiée par la technique de la goutte unique en FOC et FAC. Les premiers résultats en FOC ont montré que la cinétique de transfert de Pu(IV) est similaire à celle de l'U(VI) pour les diamètres de gouttes étudiés (Figure 66). En FAC, compte tenu des incertitudes, la cinétique d'extraction de Pu(IV) obtenue est légèrement inférieure à celle de l'U(VI) dans les mêmes conditions et n'a pas atteint les points expérimentaux obtenus en FOC pour la plus grande taille de goutte (3,3 mm de diamètre). L'acquisition supplémentaire de données cinétiques d'extraction de Pu(IV) pour des tailles de gouttes supérieures à 3 mm doit être donc réalisée pour vérifier cette tendance.

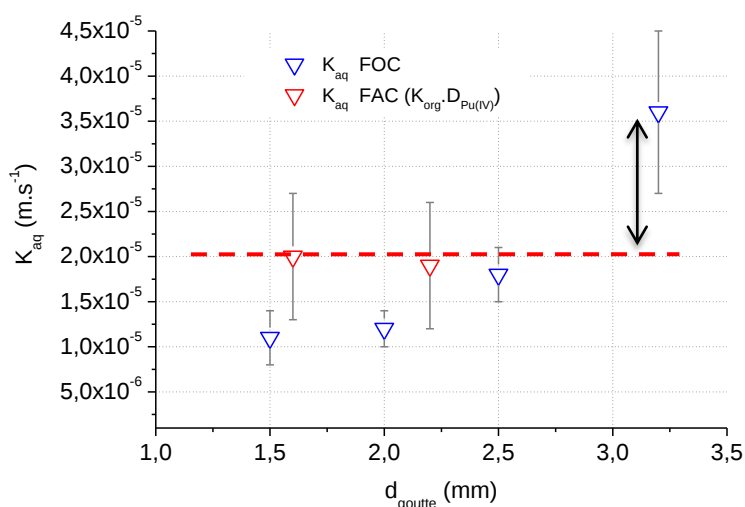


Figure 66 - Résultats cinétiques en FOC et FAC de l'extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA avec la technique de la goutte unique.

Phase aqueuse : $[\text{HNO}_3] = 5 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Pu(IV)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ($2,10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$)

Phase organique : $[\text{DEHiBA/DEHBA}] = 1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pré-équilibré avec 5 mol.L^{-1} $[\text{HNO}_3]$

L'influence de la **viscosité du solvant** (induit par une augmentation de la concentration d'U(VI)) sur le transfert a montré que la cinétique du Pu(IV) est impactée **de la même manière** que celle de l'U(VI). Le régime de transfert du Pu(IV) identifié dans le cadre de la goutte unique serait, comme pour l'U(VI), diffusionnel pour les diamètres de goutte étudiés.

Enfin, la constante chimique d'extraction de Pu(IV), obtenue par la RMC, est 10 fois plus faible que celle de l'U(VI) ce qui n'est pas en adéquation avec les résultats obtenus par la goutte unique. En effet, le coefficient global de transfert du Pu(IV) a été déterminé à $(3,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ en FOC pour des diamètres de goutte supérieurs à 3 mm. Il est envisagé de modifier les conditions chimiques expérimentales telles que la concentration de Pu(IV) ou encore d'augmenter la taille de goutte organique en FAC pour compléter les résultats.

Conclusion générale

Dans le cadre de la R&D sur les procédés de traitement des combustibles usés, le procédé PUREX utilisant le TBP comme extractant de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) reste une référence. Toutefois depuis de nombreuses années la littérature fait état d'études ayant pour objet la prospection de nouveaux extractants de la famille des monoamides susceptibles de conduire à des procédés innovants applicables aux enjeux du futur. Parmi les extractants évalués au CEA, le mélange de monoamides DEHiBA/DEHBA présente des potentialités avérées.

Le principal objectif de cette thèse était donc d'étudier la cinétique d'extraction de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) par ce nouveau système extractant et dans la mesure du possible de déterminer la nature du régime de transfert. La connaissance de ces nouvelles données cinétiques permettrait de modéliser puis d'extrapoler le procédé à une échelle industrielle.

Trois techniques expérimentales qui reposent toutes sur une aire interfaciale contrôlée, ont été mises en œuvre et étudiées :

- la technique de la goutte unique,
- la cellule de Nitsch,
- la cellule à membrane tournante (RMC).

La technique de la goutte unique et la cellule de Nitsch permettent de déterminer le coefficient global de transfert. La constante chimique de la réaction d'extraction est obtenue à partir de la cellule à membrane tournante. Ces données cinétiques sont reliées par la loi d'additivité des résistances reposant sur le modèle du double film de Lewis et Whitman en présence d'une réaction chimique d'extraction interfaciale.

Des études concernant l'influence sur le transfert de plusieurs paramètres clés tels que la viscosité du solvant, l'aire interfaciale d'échange entre les deux phases, leur vitesse d'agitation ou encore leur composition chimique, ont été réalisées. Enfin, l'évaluation et le recoupement des techniques entres elles, la comparaison des résultats et leur couplage à des études de modélisation ont permis d'aborder l'identification des régimes de transfert d'U(VI) et Pu(IV).

L'étude de la cinétique de transfert avec la technique de la goutte unique a montré que les cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le mélange DEHiBA/DEHBA sont **similaires** et que les résistances **diffusionnelles au transfert diminuent** pour des tailles de goutte croissantes. De plus, l'influence de la viscosité du solvant sur la cinétique d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) a montré que le transfert de ces actinides ralentit lorsque la **viscosité du solvant** augmente et que la cinétique du **Pu(IV) est impactée** de la même manière que celle de l'U(VI).

Ces observations militent en faveur d'un régime diffusionnel et d'une résistance localisée dans le solvant ont été confirmées par des études de modélisation. Le transfert d'U(VI) a en effet été modélisé pour une goutte rigide (diffusion moléculaire pure), ou parfaitement agitée, en FOC et en FAC. Il semblerait que les gouttes ne soient pas rigides et qu'une **circulation interne soit présente** pour les plus **petits diamètres** obtenus. L'obtention de gouttes supérieures à 3 mm de diamètre en FOC et FAC a permis de diminuer **les résistances diffusionnelles** au transfert d'U(VI) dans la goutte et dans la phase continue sans pour autant assurer un régime chimique.

L'influence des vitesses de rotation des phases sur le transfert d'U(VI) avec la *cellule de Nitsch* a également montré que la cinétique est gouvernée par la diffusion moléculaire, **diffusion principalement localisée dans la phase organique**.

Comparée au transfert d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP dans les mêmes conditions, la cinétique par le solvant monoamide s'avère **2,5 à 3,5 fois plus** lente que celle par le TBP, mais **reste rapide et adaptée** au développement d'un procédé à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, des études de détermination des **coefficients de diffusion de l'U(VI)** ont été menées. Réalisées notamment pour exploiter le modèle mathématique de la technique de *la cellule à membrane tournante - RMC*, elles ont été à l'origine d'une nouvelle méthode expérimentale basée sur la **technique du capillaire fermé associée à la spectrophotométrie UV-visible**. Les résultats ont montré que la diffusion moléculaire de l'U(VI) dans le milieu DEHiBA/DEHBA est 7 fois plus lente que celle dans un milieu acide nitrique. Il a également été observé que la diffusion du soluté dans le TBP est 2,4 fois plus rapide que celle dans le DEHiBA/DEHBA, un rapport également observé entre les viscosités des deux extractants. Ces résultats sont en adéquation avec ceux des expériences cinétiques effectuées par le DEHiBA/DEHBA où la présence d'une résistance diffusionnelle dans la phase organique est plus importante vis-à-vis de la phase aqueuse mais aussi du solvant TBP.

La **constante chimique d'extraction d'U(VI)** par le DEHiBA/DEHBA a été obtenue avec la *RMC* et est du **même ordre de grandeur** que le coefficient de transfert déterminé par *la technique par la goutte unique*. De plus, la variation de rotation de la membrane n'a pas d'effet sur la constante chimique confirmant une **réaction située à l'interface** liquide-liquide.

La cinétique de transfert de Pu(IV) a principalement été étudiée par *la technique de la goutte unique*. Il est d'ailleurs envisagé de compléter l'étude de l'influence de la taille de goutte en FAC sur le transfert du Pu(IV). A la suite des difficultés rencontrées sur *la cellule de Nitsch* (agitation et contrôle diffusionnel majoritaire), l'étude de la cinétique d'extraction de Pu(IV) par cette technique n'a pas été envisagée. Par ailleurs, la détermination du coefficient de diffusion de l'U(VI) à plusieurs acidités nitriques ainsi que l'acquisition des coefficients de diffusion du Pu(IV) feront l'objet d'une étude future.

Ces travaux permettraient une meilleure exploitation du modèle mathématique de la *RMC* mais également de poursuivre les études cinétiques d'extraction de Pu(IV) avec cette technique.

La comparaison des résultats obtenus avec *la technique de la goutte unique* révèle que malgré la nécessité d'un volume important de solution, cette méthode est la plus **complète des techniques** et est, de plus, représentative des **phénomènes hydrodynamiques intervenant dans les colonnes pulsées**. Bien que complémentaire, le degré d'agitation ainsi que les caractéristiques de *la cellule de Nitsch* ne permettent pas d'atteindre un régime chimique, les **coefficients de transfert obtenus étant 10 fois plus faibles** que ceux déterminés par la technique de la goutte unique. Enfin, la *RMC* reste une technique simple à mettre en œuvre et générant de faibles volumes d'effluents. Cependant, elle dépend **de nombreux paramètres physico-chimiques** dont la détermination peut se révéler parfois délicate.

D'ailleurs, ces dernières années, de nouvelles techniques cinétiques d'extraction liquide-liquide ont été développées dans le domaine de **la micro-fluidique** ou de l'écoulement des fluides à l'échelle micrométrique. Ces techniques permettent de travailler avec de grandes surfaces spécifiques tout en manipulant de petites quantités de réactifs. La résistance diffusionnelle peut être minimisée au profit d'un régime chimique. Associées à la cellule à membrane tournante, les études cinétiques reposeraient sur la mise en œuvre à petite échelle de techniques innovantes et peu productrices d'effluents.

L'ensemble des coefficients de transfert de l'uranium(VI) et du plutonium(IV) obtenus avec la méthode de la goutte unique dans le cadre de cette thèse ont été directement intégrés dans le programme de modélisation PAREX. En effet, la modélisation des procédés d'extraction liquide-liquide permet d'accompagner le développement des procédés hydrométallurgiques de récupération depuis les expériences de laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle. Développé par le CEA il y a une trentaine d'années pour décrire les différents phénomènes mis en jeu dans le procédé industriel PUREX, le code PAREX (PARTitioning by Extraction) sert actuellement à simuler les opérations d'extraction liquide-liquide et intervient notamment dans la conception de nouveaux procédés de séparation des actinides.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ont ainsi permis d'affiner le modèle phénoménologique pour la construction et la simulation d'un nouveau schéma de procédé, en exploitant les essais de transfert en colonne pulsée et ceux de démonstration en mélangeur-décanteur réalisés au CEA Marcoule en 2013 et 2014.

De plus, les coefficients globaux de transfert d'U(VI) obtenus en fonction de la viscosité du solvant permettront de modéliser l'extraction en colonne pulsée à différentes hauteurs de colonnes où la concentration d'U(VI) dans le solvant augmente induisant une baisse de la cinétique de transfert.

Bibliographie

Bibliographie

- (1) E. Abonneau, P. Baron, C. Berthon, et al. *Treatment and Recycling of Spent Nuclear Fuel: Actinide Partitioning - Application to Waste Management*; DEN monographs; **2008**.
- (2) T.H. Sidall. *Application of Amides as Extractants*; Rapport Technique DP-541; Du Pont de Nemours (EI), **1961**.
- (3) N. Descouls, C. Musikas. Extraction Mechanism for Uranium(VI) Ions in the N,N-Dialkylamides. *J - Common Met* **1985**, No. 122, p. 265–274.
- (4) A.V. Myasnikov, A.A. Lipovskii, G.A. Akopov. *Sov Radiochem* **1976**, 18, p. 627–630.
- (5) C. Musikas, P. Zorz. Process for the Extraction of Uranium(VI) And/or Plutonium(IV) Present in an Acid Aqueous Solution by Means of a Mixture of N,N-Dialkyl Amides Usable for the Reprocessing of Irradiated Nuclear Fuels. Brevet EP 0527685 A1.
- (6) C. Musikas, N. Condamines, C. Cuillerdier. Extraction Chemistry and Applications Prospects for N,N-dialkylamides(RCONR'2). *Analytical Science*. **1991**.
- (7) H. Sigel, R. Bruce Martin. Coordinating Properties of the Amide Bond. Stability and Structure of Metal Ion Complexes of Peptides and Related Ligands. *Chem. Rev.* **1982**, 82 (4), p. 385–426.
- (8) N. Condamines, C. Musikas. The Extraction by N,N-Dialkylamides. II. Extraction of Actinide Cations. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1992**, 10 (1), p. 69–100.
- (9) P.B. Ruikar, M.S. Nagar. Synthesis and Characterization of Some New Mono- and Diamide Complexes of plutonium(IV) and dioxo-uranium(VI) Nitrates. *Polyhedron* **1995**, 14 (20-21), p. 3125–3132.
- (10) C. Balaguer, M.C. Charbonnel, M. Miguirditchian, C. Sorel. *Séparation en un cycle sans rédox avec de nouveaux extractants : propositions d'évolution de formulation d'un nouveau système extractant.*; Document Technique CEA; **2012**.
- (11) M. Miguirditchian, L. Chareyre, A. Cazal, G. Ferru, C. Feugray, G. Deblonde. *Synthèse des acquisitions de données de laboratoire sur l'extraction de l'acide nitrique, de l'uranium, du plutonium, neptunium, thorium et technétium par le monoamide DEHDMBA*; Document Technique CEA; **2012**.
- (12) C. Sorel, C. Balaguer, V. Vanel. *Evaluation des performances d'un procédé simplifié de séparation U et Pu sans redox - nouveau solvant*; Document Technique CEA; **2013**.
- (13) A. Buch, M. Rakib, M. Stambouli. Cinétique du transfert de matière entre deux phases. *Tech. Ing.* **2008**, No. J1075.
- (14) R. Higbie. The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure. *Trans AIChE* **1935**, No. 31, p. 365.
- (15) P.V. Danckwerts. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Ind Eng Chem* **1951**, 43 (6), p. 1460–1467.
- (16) D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; **1995**.
- (17) P.R. Danesi, C. Cianetti, E.P. Horwitz, H. Diamond. An Apparatus for Solvent Extraction Kinetic Measurements. *Sep. Sci. Technol.* **1982**, 17 (7), p. 969–984.

- (18) J.P. Simonin, L. Perrigaud, K. Perrigaud, T.-H. Vu. Kinetics of Liquid/liquid Extraction of europium(III) Cation by Two Malonic Diamides. *Solvent Extr Ion Exch* **2014**, 32 (4).
- (19) B. Dinh. Etude de la cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate de tributyle: mise en œuvre de la méthode de la goutte unique en milieu pulsé. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, **1987**.
- (20) W. Nitsch. Die Behandlung Der Stoffübertragung Zwischen Flüssigen Phasen Als Problem Der Grenzflächenreaktionen. *Berichte Bunsenges.* **1965**, 69 (9-10), p. 884–893.
- (21) L. Bosland. Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction des nitrates de lanthanides par un malonamide. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, **2006**.
- (22) L. Farbu, H.A.C. Mc Kay, A.G. Wain. *Transfer of Metal Nitrates between Aqueous Nitrate Media and Neutral Organophosphorus Extractants.*; ISEC; **1974**; p. 2427–2433.
- (23) R. Clift, J. R. Grace, M.E. Weber. *Bubbles, Drops, and Particles*; Courier Corporation, **2005**.
- (24) JS. Hadamard. Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *CR Acad Sci* **1911**, 125 (25), p. 1735–1738.
- (25) W. Rybczyński. Über Die Fortschreitende Bewegung Einer Flüssigen Kugel in Einen Zähnen Medium. *Acad. Sci. Cracovie.* **1911**, p. 40–46.
- (26) M. Adekojo Waheed, M. Henschke, A. Pfennig. Simulating Sedimentation of Liquid Drops. *Int. J. Numer. Methods Eng.* **2004**, 59 (14), p. 1821–1837.
- (27) M. Wegener, N. Paul, M. Kraume. Fluid Dynamics and Mass Transfer at Single Droplets in Liquid/liquid Systems. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2014**, 71, p. 475–495.
- (28) Pfennig, A. ReDrop and Settler Design - ISEC, **2014**.
- (29) A. Kumar, S. Hartland. Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid–liquid Extraction Columns. *Chem. Eng. Res. Des.* **1999**, 77 (5), p. 372–384.
- (30) A. B. Newman. The Drying of Porous Solids: Diffusion Calculations. *Off. Exec. Secr.* **1931**, p. 203–220.
- (31) Kronig and Bring. *J.C. Appli. Sci. Res.* **1950**, p. 142.
- (32) Handlos, A.; Baron, T. Mass and Heat Transfer from Drops in Liquid-Liquid Extraction. *AIChE J.* **1957**, 3 (1), p. 127–136.
- (33) A.C. Lochiel, P. H. Calderbank. Mass Transfer in the Continuous Phase around Axisymmetric Bodies of Revolution. *Chem Eng Sci* **1964**, 19 (7), p. 471.
- (34) S. K. Friedlander. A Note on Transport to Spheres in Stokes Flow. *AIChE Journal.* **1961**, p. 347–348.
- (35) Brauer, E. Stoffaustausch Einschliesslich Chemischer Reaktionen. Verlag Sauerländer, Aarau, Switzerland. **1971**.
- (36) Thorsen G., Terjesen S.G. On the Mechanism of Mass Transfer in Liquid-Liquid Extraction. *Chem. Eng. Sci.* **1962**, 17 (3), p. 137–148.
- (37) J. Boussinesq. Calcul du pouvoir refroidissant des fluides. **1905**, p. 285–332.

- (38) M. Henschke, A. Pfennig. Mass-Transfer Enhancement in Single-Drop Extraction Experiments. *AIChE J.* **1999**, 45 (10), p. 2079–2086.
- (39) L. Steiner. Mass-Transfer Rates from Single Drops and Drop Swarms. *Chem. Eng. Sci.* **1986**, 41 (8), p. 1979–1986.
- (40) J.B. Lewis. The Mechanism of Mass Transfer of Solutes across Liquid-Liquid Interfaces: Part I: The Determination of Individual Transfer Coefficients for Binary Systems. *Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3 (6), p. 248–259.
- (41) W. Nitsch, K. Hillekamp. Zur Kinetik Der Zinkionenextraktion Aus Wasser in Dithizonbeladene Solventien. *Chem.-Ztg.* **1972**, 96 (5), p. 254–261.
- (42) V. Toulemonde. Cinétique d'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides (III) et des lanthanides (III) par des extractants à fonction amide. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, **1997**.
- (43) M. Dal Don. Etude des cinétiques d'extraction des nitrates de lanthanides et d'actinides (III) par le malonamide N, N'-Diméthyl N, N'-Dibutyltetradecylmalonamide. Thèse de doctorat, Paris XI, **1997**.
- (44) J.-P. Simonin, J. Weill. Rotating Membrane Cell Technique for the Study of Liquid-Liquid Extraction Kinetics. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998**, 16 (6), p. 1493–1514.
- (45) W. J. Albery, J. F. Burke, E. B. Leffler, J. Hadgraft. Interfacial Transfer Studied with a Rotating Diffusion Cell. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1976**, 72, p. 1618.
- (46) J.-P. Simonin. Thèse de doctorat, Paris VI, **1986**.
- (47) V. G. Levich, S. Technica. *Physicochemical Hydrodynamics*; Prentice Hall, NJ: Englewood Cliffs; **1962**; Vol. 689.
- (48) N.N. Shchepetilnikov, N.S. Tikhonov. *Radiokhimiya* **1990**, 32 (5), p. 77–81.
- (49) M.F. Pushlenkov, N.N. Shchepetilnikov. *Radiokhimiya* **1970**, 12 (1), p. 23–33.
- (50) Fomin, V. V.; Leman, G. A. *Radiokhimiya*. **1974**, p. 166–176.
- (51) P. Moszkowicz. Contribution à l'étude des transferts de masse interfaciaux sur l'extraction de l'uranium et du plutonium. Thèse de doctorat, Paris VI, **1975**.
- (52) Batey, W.; Lidell, J. *Rapport ND-R1064(D)*; **1984**; p. 1–22.
- (53) D. Horner, J. Mailen. *Trans. Am. Nucl. So.* **1977**, p. 484.
- (54) D. Horner, J. Mailen, et al. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1980**, p. 103.
- (55) M.F. Pushlenkov, N.N. Shchepetilnikov. *Radiokhimiya*. **1972**, p. 43–47.
- (56) M.F. Pushlenkov, N.N. Shchepetilnikov. *Radiokhimiya*. **1969**, p. 10.
- (57) N.N. Shchepetilnikov. *Radiokhimiya*. **1991**, p. 149–156.
- (58) B. Keich. Rapport IDO 14490; **1959**.
- (59) J.-P. Simonin, R. Mills, A. Perera, P. Turq, F. Tallet. Closed Capillary Method for the Diffusion of Biological Macromolecules. *J Sol Chem* **1986**, 15 (12), p. 1015–1030.

- (60) M. Weigl, A. Geist, K. Gompper, J.-I. Kim. Kinetics Of Lanthanide/Actinide Co-Extraction With N,N'-Dimethyl-N,N'-Dibutyltetradecylmalonic Diamide (DMDBTDMA). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, 19 (2), p. 215–229.
- (61) A. Lelias. *Etude cinétique d'extraction du nitrate d'uranyle par le DEHiBA par la technique de la goutte unique.*; Document Technique CEA; **2013**.
- (62) E. L. Cussler. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*, Third Edition.; Cambridge University Press.
- (63) C. R. Wilke, P. Chang. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. *AIChE J.* **1955**, 1 (2), p. 264–270.
- (64) P. Passiniemi, S. Liukkonen, Z. Noszticzius. Closed Capillary Method for Tracer Diffusion Measurements in Liquids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1977**, 73 (0), p. 1834.
- (65) R. Mills, A. Perera, J. P. Simonin, L. Orcil, P. Turq. Coupling of Diffusion Processes in Multicomponent Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89 (13), p. 2722–2725.
- (66) W. Knoch. Some Liquid Phase Diffusion Coefficients of Uranium and Plutonium. *J. Chem. Eng. Data* **1964**, 9 (1), p. 60–61.
- (67) R.S. Ondrejcin. *Physical Properties of Uranium Process Solutions*; Du Pont de Nemours (EI) & Co. Savannah River Lab.; DP 653; **1961**.
- (68) H. Masson. Contribution à l'étude du transfert du nitrate d'uranyle lors de l'extraction par le TBP. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie: Paris VI, **1975**.
- (69) J.-P. Simonin. *Communication personnelle*; **2013**.
- (70) V. Friehmelt, A. He, Z. Yang, G. Marx. The Diffusion Coefficients and Viscosities of the UO₂(NO₃)₂·2TBP Complex in Organic Solvents. *Inorganica Chim. Acta* **1986**, 111 (1), p. 89–93.
- (71) M. Wegener, M. Fevre, A.R. Paschedag, M. Kraume. Impact of Marangoni Instabilities on the Fluid Dynamic Behaviour of Organic Droplets. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2009**, 52 (11-12), p. 2543–2551.
- (72) H. Zheng, W. Ren, K. Chen, Y. Gu, Z. Bai, S. Zhao. Influence of Marangoni Convection on Mass Transfer in the N-Propyl Acetate/acetic Acid/water System. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, 111, p. 278–285.
- (73) M. Roustan, J.-C. Pharamond, A. Line. Agitation. Mélange - concepts théoriques de base. *Techniques de l'ingénieur*. **1999**.
- (74) M. Roustan, J.-C. Pharamond, A. Line. Agitation. Mélange - caractéristiques des mobiles d'agitation. *Techniques de l'ingénieur*. **2005**.
- (75) McKay, H.A.C.; Rees, D. *Some Experiments on Rates of Transfer of Nitrate between an Aqueous and a Tributyl Phosphate Phase*; Note Technique AERE-C/R-1199; Gt. Brit. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks, England, **1957**.

Annexes

Annexe A. Résultats bibliographiques

A.1 Cinétique d'extraction de nitrates d'actinides par le TBP

1.1 Résultats cinétiques d'extraction des nitrates d'actinides par le TBP en goutte unique

Annexe 1 - Extraction du nitrate d'uranyle(VI) par le TBP

Conditions expérimentales diamètre goutte et temps de transfert			Phase org.	Phase aq. [M] (M) (g.L ⁻¹)		K (10 ⁻⁵ m.s ⁻¹)	Réf.
T = 25°C	d = 2,4 - 3 mm v _{chute} = 16 cm.s ⁻¹ t = 1,9 - 3,1 s	FOC	TBP 20 %	[HNO ₃] = 3	[U(VI)] = 1	8,88	52
					100	8,71	
					200		
T = 25°C		FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 3,5	[U(VI)] = 10	8,5	53
					50	5	
T = 25°C		FOC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 3,5	[U] = 2	6,9	
					10	8,5	
T = 22°C	d = 2,3 - 2,6 mm	FAC	TBP 20 %	[HNO ₃] = 3	[U] = 3,9	6,8	22
T = 25°C	d = 1,4 - 2,4 mm 2,77 mm 3,21 mm 3,76 mm t = 3,2 - 8,1 s	FOC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 3	[U] = 0,5	1,5	19
						2	
						5	
						9	
T = 25°C	d = 1,59 - 1,83 mm 2,84 - 2,87 mm 3,8 - 3,9 mm t = 1,5 - 8,9 s	FOC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 1,1	[U] = 0,5	1,7	
						1,87	
						7,72	
T = 25°C	d = 1,59 - 1,83 mm 3,8 - 3,9 mm t = 1,5 - 8,9 s	FOC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 0,5	[U] = 0,5	2,2	
						4,93	
T = 25°C	d = 1,59 - 1,83 mm 2,84 - 2,87 mm 3,8 - 3,9 mm t = 1,5 - 8,9 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 0,1	[U] = 0,5	1,1	
						1,17	
						1,04	
T = 25°C	d = 2,16 - 3,63 mm t = 2,7 - 6,9 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 3	[U] = 0,5	0,37	
T = 23°C 33°C 43°C 51°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,75 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 20 %	[HNO ₃] = 1,1	[U] = 0,019	5	51
						5,4	
						5,9	
						6,4	
T = 25°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,75 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 1 %	[HNO ₃] = 1,1	[U] = 1,8.10 ⁻³	0,132	
			5 %			1,16	
			10 %			2,64	
T = 25°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,75 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 0,056	[U] = 1,8.10 ⁻³	0,17	
				0,115		0,47	
				0,22		1,46	
				0,54		3,39	
				2,2		8,35	
				5,65		7,05	
T = 25°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,75 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 1,1	[U] = 1,8.10 ⁻³ - 0,25	7,85	

Annexe 2 - Extraction du nitrate de plutonium(IV) par le TBP

Conditions expérimentales <i>diamètre goutte et temps de transfert</i>			Phase org.	Phase aq. [M] (M) (g.L ⁻¹)		K (10 ⁻⁵ m.s ⁻¹)	Réf.
T = 25°C	d = 2,4 - 3 mm v _{chute} = 16 cm.s ⁻¹ t = 1,9 - 3,1 s	FOC	TBP 20 %	[HNO ₃] = 3	[Pu] = 1	1,9	52
					5	5,3	
					10	9,5	
					25	10	
					50	10	
T = 22°C		FOC	TBP 20 %	[HNO ₃] = 1,5	[Pu] = 0,1	22	75
T = 25°C 34°C 43°C 47°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,8 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 1,1	[Pu] = 0,3.10 ⁻³	4,2	51
						5,7	
						7,3	
						7,4	
T = 25°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,8 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 1,12	[Pu] = 1,4.10 ⁻³	0,026	
						0,41	
						1,38	
						4,2	
T = 25°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,8 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 0,056 0,11 0,56 1,12 2,20	[Pu] = 0,136.10 ⁻³	0,013	
						0,095	
						1,95	
						4,2	
T = 25°C	d = 1,88 - 4,56 mm v _{chute} = 12,8 cm.s ⁻¹ t = 0,8 - 9,2 s	FAC	TBP 30 %	[HNO ₃] = 0,56	[Pu] = 0,136.10 ⁻³ 1,4.10 ⁻³	6,1	
						2,05	
						1,95	

1.2 Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP avec les cellules d'extraction

Annexe 3 - Extraction du nitrate d'uranyle(VI) par le TBP

Conditions expérimentales <i>vitesse d'agitation, aire interfaciale et volume des phases</i>			Phase org.	Phase aq. [M] (M) (g.L ⁻¹)		K (10 ⁻⁶ m.s ⁻¹)	Réf.
T = 22°C	N = 200 tr.mn ⁻¹	a = 1,23 cm ⁻¹ Va = Vo = 4 cm ³	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 2	[U] = 6,7 20,4 138	50 20 10	57
T = 21°C	N = 200 tr.mn ⁻¹	a = 1,23 cm ⁻¹ Va = Vo = 4 cm ³	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 1,95	[U] = 20,9 [Pu] = 0,005	18,3 14	
T = 20°C	N = 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,068 cm ⁻¹ Va = Vo = 200 cm ³	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 0 1 2 4	[U] = 47,3 185,2 197 43,3 216,7 39,4 197	4,4 1,7 2,2 4,3 2,3 4 2	49
T = 20°C	N = 300 tr.mn ⁻¹	a = 1,23 (cm ⁻¹) 0,065 0,018 0,061 0,018 0,011	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 2	[U] = 197 43,3	2,3 2,5 1,7 4 3,5 2	
T = 9,2°C 20,1°C 30,8°C	N = 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,12 cm ⁻¹	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 1	[U] = 165,5	1,5 2,7 4,8	49
T = 7,9°C 20°C 29,8°C	N = 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,12 cm ⁻¹	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 2,1	[U] = 29,5	2,2 4,3 7,8	
T = 9,5°C 17,1°C 21,2°C	N = 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,12 cm ⁻¹	TBP 0,36 M	[HNO ₃] = 1,9	[U] = 3,2	1,8 3 4	
T = 25°C	N = 100 tr.mn ⁻¹		TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 3,5	[U] = 5 50 238	64 50 53	53
T = 25°C	N = 100 tr.mn ⁻¹		TBP 2,8.10 ⁻² M 5,3.10 ⁻² M 0,3 M 0,47 M	[HNO ₃] = 3,5	[U] = 16,5	2,5 5,5 35 70	
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹	a = 1,23 cm ⁻¹ Va _q = V _{org} = 4 cm ³	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 2,4	[U] = 18,8 20,4 200	15 20 5	48
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹ 150 tr.mn ⁻¹ 200 tr.mn ⁻¹ 250 tr.mn ⁻¹ 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,26 cm ⁻¹ Va = Vo = 27 cm ³ CELLULE ARMOLLEX MODIFIEE	TBP 1,1 M	[LiNO ₃] = 0,5	[U] = 11,9	2,4 2,8 3,3 4,2 5,1	42

Annexe 4 - Extraction du nitrate de plutonium(IV) par le TBP

Conditions expérimentales <i>vitesse d'agitation et aire interfaciale</i>			Phase org.	Phase aq. [M] (M) (M)		K (10 ⁻⁶ m.s ⁻¹) Réf.	
T = 20°C	N = 100 tr.mn ⁻¹	a = 0,185 cm ⁻¹	TBP 0,5 M	[HNO ₃] = 3,6	[Pu] = 0,2 - 0,8	4,7	50
			0,27 M			4,2	
			0,45 M	3		3,95	
			0,25 M			3,8	
			0,5 M	2,1		3,6	
			0,26 M			2,6	
T = 20°C	N = 250 tr.mn ⁻¹	a = 0,185 cm ⁻¹	TBP 0,5 M	[HNO ₃] = 3,6	[Pu] = 0,2 - 0,8	9,1	58
			0,27 M			7,9	
			0,5 M	2,1		7,7	
T = 20°C	N = 350 tr.mn ⁻¹	a = 0,185 cm ⁻¹	TBP 0,5 M	[HNO ₃] = 3,6	[Pu] = 0,2 - 0,8	11,6	
			0,27 M			9,1	
			0,5 M	2,1		8,6	
T = 20°C	N = 500 tr.mn ⁻¹	a = 0,185 cm ⁻¹	TBP 0,5 M	[HNO ₃] = 3,6	[Pu] = 0,2 - 0,8	15,3	
			0,27 M			11,7	
			0,5 M	2,1		9,7	
T = 20°C	N = 200 tr.mn ⁻¹	a = 1,23 cm ⁻¹	TBP 1,1 M	[HNO ₃] = 2	[Pu] = 0,01 g/l 3,5 g/l	18,3 21,7	58

A.2 Résultats cinétiques d'extraction du nitrate d'uranyle par les extractants à fonction amide

2.1 Résultats cinétiques d'extraction du nitrate d'uranyle par les monoamides en cellule ARMOLLEX - modifiée

Annexe 5 - Extraction du nitrate d'uranyle(VI) par les monoamides

Conditions expérimentales <i>vitesse d'agitation, aire interfaciale et volume des phases</i>			Phase org.	Phase aq.		K (10 ⁻⁷ m.s ⁻¹) Réf.	
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹ 150 tr.mn ⁻¹ 200 tr.mn ⁻¹ 250 tr.mn ⁻¹ 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,26 cm ⁻¹ Va = Vo = 27 cm ³	DEHDMBA 1 M	[LiNO ₃] = 1 M	[U] = 0,05 M	2	42
						4	
						7	
						12	
						11	
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹ 150 tr.mn ⁻¹ 200 tr.mn ⁻¹ 250 tr.mn ⁻¹ 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,26 cm ⁻¹ Va = Vo = 27 cm ³	DEHHBA 1 M	[LiNO ₃] = 1 M	[U] = 0,05 M	5,56	
						13,8	
						26,1	
						45,6	
						45,8	
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹ 150 tr.mn ⁻¹ 200 tr.mn ⁻¹ 250 tr.mn ⁻¹ 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,26 cm ⁻¹ Va = Vo = 27 cm ³	DEHiBA 1 M	[LiNO ₃] = 1 M	[U] = 0,05 M	2,2	
						6,6	
						14,2	
						25	
						25,3	
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹ 150 tr.mn ⁻¹ 200 tr.mn ⁻¹ 250 tr.mn ⁻¹ 300 tr.mn ⁻¹	a = 0,26 cm ⁻¹ Va = Vo = 27 cm ³	DEHBA 1 M	[LiNO ₃] = 1 M	[U] = 0,05 M	7,56	
						29	
						44,4	
						70,2	
						70,6	
T = 25°C	N = 200 tr.mn ⁻¹	a = 0,26 cm ⁻¹	DEHDMBA 1 M	[HNO ₃] = 4 M	[U] = 0,05 M	7,6	

	150 tr.mn ⁻¹	Va = Vo = 27 cm ³				2,2
	200 tr.mn ⁻¹					6,3
	250 tr.mn ⁻¹					9,5
	300 tr.mn ⁻¹					9,6
						9,5

2.2 Résultats cinétiques d'extraction du nitrate d'uranyle par le DEHiBA 1,5 M par la technique de la goutte unique.

Annexe 6 - Extraction d'U(VI) par le DEHiBA 1,5 M

Conditions expérimentales			Phase org.	Phase aq.		K (10 ⁻⁶ m.s ⁻¹)	Réf.
T = 25°C	d = 2,2 mm	FOC	DEHiBA 1,5 M	[HNO ₃] = 2 M	[U] = 35 g.L ⁻¹	5,6 ± 1,0	61
T = 45°C	d = 2,5 mm	FOC	DEHiBA 1,5 M	[HNO ₃] = 2 M	[U] = 35 g.L ⁻¹	6,7 ± 1,5	
T = 52°C	d = 2,5 mm	FOC	DEHiBA 1,5 M	[HNO ₃] = 2 M	[U] = 179 g.L ⁻¹	9,6 ± 2,1	

2.3 Résultats cinétiques de dés extraction du nitrate d'uranyle par la goutte unique.

Annexe 7 - Dés extraction du nitrate d'uranyle(VI) par le DEHiBA 1,5 M

Fonctionnement Aqueux Continu

Phase dispersée : 1,5 M DEHiBA-isane + HNO₃ 0,1 M + U(VI) ; Phase continue : H₂O

Conditions expérimentales		Phase organique	Kg (10 ⁻⁶ m.s ⁻¹)	Réf.
T = 60°C	d = 4,8 mm	[U] = 108 g.L ⁻¹	2,0 ± 1,4	61
	d = 3,7 mm		4,4 ± 1,6	
	d = 2,8 mm	[U] = 35 g.L ⁻¹	13 ± 3	
	d = 2,1 mm		6,6 ± 1,6	
	d = 1,9 mm		4,1 ± 0,8	
	d = 2,5 mm	[U] = 1,2 g.L ⁻¹	12 ± 4	
	d = 2,1 mm		9,4 ± 2,8	
	d = 1,9 mm		7,8 ± 4,1	
T = 45°C	d = 2,6 mm	[U] = 1,5 g.L ⁻¹	23 ± 9	
T = 25°C	d = 2,7 mm		5,8 ± 1,4	
T = 25°C	d = 2,0 mm		18 ± 3	
T = 60°C	d = 2,0 mm		54 ± 7	

Annexe B. Techniques de caractérisation

B.1 Spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible s'appuie sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière pour des longueurs d'onde comprises entre 180 et 1100 nm. L'échantillon de nature liquide, organique ou aqueuse est contenu dans une cuve de PMMA (poly(méthylmethacrylate)), polymère plexiglass laissant passer l'UV. Ces cuves servant à la mesure de l'absorbance ont un trajet optique variant de 1 à 10 mm de longueur. L'absorbance caractéristique du soluté est mesurée puis sa concentration est déterminée par application de la loi de Beer-Lambert.

Les spectrophotomètres utilisés *Cary 500 de Varian* et *Helios de ThermoScientific* sont à double faisceau. Le spectrophotomètre UV-visible a permis de mesurer la concentration d'U(VI) dans les milieux aqueux et organique pour des concentrations massiques comprises entre 2 et 100 g.L⁻¹.

B.2 Titrages potentiométriques et pH-métriques

L'instrument utilisé est un titroprocesseur *Titrande* de la marque *Metrohm*, qui a permis la détermination de la concentration d'U(VI) et d'acide nitrique en solution. Le titrage par potentiométrie repose sur la mesure d'une différence de potentiel en solution aqueuse ou organique par l'utilisation d'électrodes et d'un potentiomètre.

Cette technique permet de doser la concentration d'U(VI) en solution par voie redox.

L'U(VI) est initialement réduit en U(IV) par addition de 3 à 5 mL de TiCl₃ à 15 % dans un milieu nitrique/sulfurique en présence d'acide sulfamique qui détruit les nitrites. L'U(IV) est par la suite dosé par le dichromate de potassium K₂Cr₂O₄ 0,1 M en présence de FeCl₃ (3 gouttes) qui catalyse la réaction. Le titrage d'U(VI) par potentiométrie est réalisable pour des concentrations massiques d'U(VI) supérieures à 1g.L⁻¹.

Le titrage pH-métrique mettant en jeu une réaction acide/base permet de déterminer la concentration d'acide nitrique en solution aqueuse et organique par une solution de soude à 0,1 M. Le dosage de l'acidité en présence d'U(VI) est également possible mais demande de complexer au préalable l'ion UO₂²⁺ par une solution saturée d'oxalate d'ammonium (NH₄)₂C₂O₄. Enfin les extractants N,N-dialkylamide sont dosés par de l'acide perchlorique 0,1 M en milieu anhydride acétique.

B.3 ICP-AES

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) est une technique d'analyse multi-élémentaire qui repose sur la **spectrométrie d'émission atomique**. Cette dernière consiste à ioniser un échantillon de phase liquide contenant le soluté en l'injectant sous forme de spray dans un plasma d'argon où la température avoisine 10000 K. Cet échantillon subit donc les changements d'état suivants : vaporisation puis ionisation. Les atomes sont excités au centre du plasma puis le retour à l'état fondamental se fait par émission de photons de longueur d'onde caractéristique de l'élément. Un système optique composé d'un réseau de capteur CCD permet de récupérer la longueur d'onde choisie pour le dosage de l'élément. L'intensité lumineuse détectée permet de remonter à la concentration. Un étalonnage est indispensable avant chaque analyse.

L'ICP-AES a permis la mesure de la concentration d'U(VI) en **milieu aqueux** nitrique pour des concentrations massiques faibles ($1 - 20 \text{ mg.L}^{-1}$). Dans le cas d'une solution organique, l'U(VI) est désextrait dans une phase aqueuse nitrique à 2 % avant d'être analysé par ICP. L'appareil utilisé est un *HORIBA ULTIMA 2* de la marque Jobin Yvon. La gamme étalons a été réalisée entre 2 et $20 \text{ mgU(VI).L}^{-1}$ à l'aide de solutions étalon d'uranium(VI) de la marque SPEX à 1 g.L^{-1} en élément dans 2 % d'acide nitrique.

B.4 Spectrométrie des rayons alpha

La spectrométrie Alpha est utilisée pour la détermination de l'activité du radionucléide ^{239}Pu , émetteur alpha. Le spectromètre utilisé, qui provient de la société CANBERRA, est composé d'un détecteur au silicium-lithium à jonction implantée et passivée dans une chambre PIPS. Ces détecteurs minces à haut pouvoir de résolution sont utilisés car les particules alpha possèdent une faible pénétration dans la matière. Les échantillons à analyser sont préparés sous sorbonne active par des dépôts de $10 \text{ }\mu\text{L}$ d'une solution diluée de la solution à analyser sur des disques en inox. Le dépôt est évaporé puis calciné progressivement au moyen de deux épiradiateurs dédiés. Les disques sont ensuite comptés dans une chambre sous vide. Il est donc possible de déterminer la concentration de Pu(IV) en solution aqueuse ou organique. Les activités mesurables sont entre 10 et 10^5 Bq.mL^{-1} .

B.5 Densimètre/Viscosimètre

Le densimètre/viscosimètre SVM 3000, de la marque Anton Paar, est utilisé pour déterminer la densité et la viscosité des solutions organiques à différentes températures. L'échantillon à analyser (environ 2mL) est introduit par le biais d'une seringue dans le tube en U oscillant puis porté à la température de mesure choisie. La mesure de la densité est précise à 10^{-5} g.cm^3 et la viscosité a une précision de 0,1 %.

Annexe C. Conditions chimiques expérimentales et analyses

C.1 Préparation des solutions et procédure d'extraction générale

Préparation des solutions aqueuses nitriques contenant les solutés (U(VI) ou Pu(IV))

Les solutions d'U(VI) ont été préparées à partir d'une solution mère à 320 g.L^{-1} d' $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5$, la solution de Pu(IV) à partir d'une solution mère de $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ à $37,7 \text{ g.L}^{-1}$. L'acidité nitrique de ces solutions a été ajustée avec une solution mère d'acide nitrique à 69 % (15,4 M). L'U(VI) a été dosé par spectrophotométrie UV-visible ainsi que par potentiométrie et le Pu(IV) par spectrométrie alpha. Enfin, l'acidité nitrique des solutions a été dosée par pH-métrie à la soude 0,1 M.

Préparation du mélange d'extractants DEHiBA/DEHBA

Le DEHiBA et le DEHBA ont été fournis par la société Pharmasynthèse avec une pureté supérieure à 99 %. Ces ligands ont été préparés à une concentration de 0,9 M pour le DEHiBA et 0,5 M pour le DEHBA par dilution des solutions mères dans du TPH. La concentration globale de monoamide a ensuite été dosée par de l'acide perchlorique (0,1 M) dans de l'anhydride acétique.

Pré-équilibrage avec du solvant avec de l'acide nitrique

Un pré-équilibrage de la phase organique par de l'acide nitrique permet d'éviter la co-extraction de l'acide nitrique et du soluté lors de l'étude cinétique d'extraction. Le pré-équilibrage du solvant a été réalisé par mise en contact avec de l'acide nitrique 5 M (A/O = 2). Les phases ont été agitées mécaniquement pendant 10 min à une température constante de 25°C, puis séparées par centrifugation pendant 5 min. Ce pré-équilibrage a été répété deux fois sur une même phase organique afin d'en assurer la saturation.

Extraction du soluté (U(VI) ou Pu(IV)) par le DEHiBA/DEHBA

La phase aqueuse contenant le soluté dans le milieu nitrique 5 M est mise en contact avec un même volume de phase organique pré-équilibrée pendant 15 min à 30 min d'agitation, à 25°C. Les deux phases ont ensuite été centrifugées, séparées puis dosées par potentiométrie et/ou spectrophotométrie UV-visible pour l'U(VI) et spectromètre alpha pour le Pu(IV). Les performances extractantes des molécules DEHiBA/DEHBA ont été déterminées par la mesure du coefficient de distribution. Les résultats figurent dans la partie suivante.

Comparaison avec l'extractant TBP

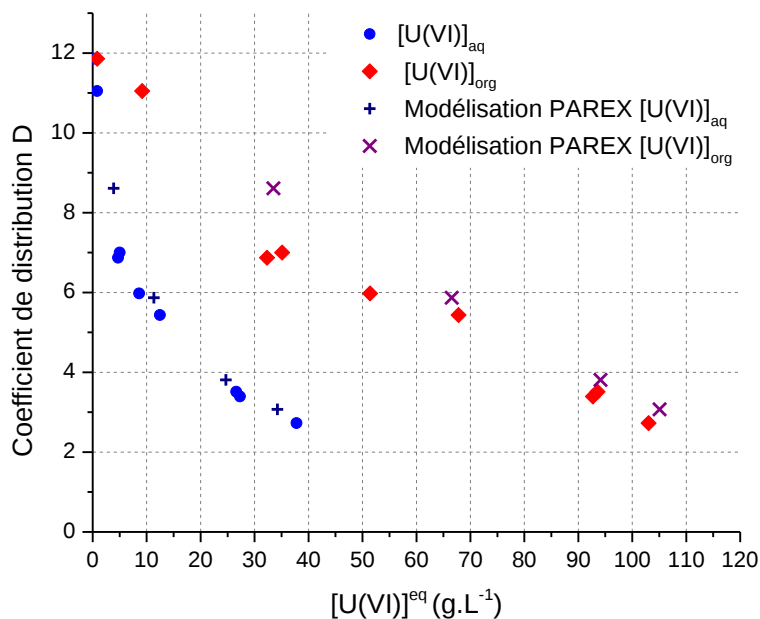
L'extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP 30 % a été effectuée en suivant les conditions expérimentales de l'extraction par le DEHiBA/DEHBA à 25°C. Le TBP a été préalablement équilibré par de l'acide nitrique 5 M. Il s'agit du TBP commercial dit « sec » et non saturé en eau.

C.2 Caractéristiques physico-chimiques des solutions

Coefficient de distribution de l'U(VI) et du Pu(IV) à 25°C

Le graphique suivant (Annexe 8) représente deux évolutions du coefficient de distribution en fonction de la concentration d'U(VI) à l'équilibre dans les phases aqueuse et organique. Les points expérimentaux sont également comparés au modèle phénoménologique PAREX.

Annexe 8 - Variation du coefficient de distribution en fonction des concentrations d'U(VI) à l'équilibre en phases aqueuse et organique



Phase aqueuse initiale : HNO₃ 5 M + [U(VI)]

Phase organique initiale : DEHiBA 0,9 M + DEHBA 0,5 M dilué dans du TPH

Enfin, le coefficient de distribution du Pu(IV) a été déterminé à **3,5** pour une activité initiale de ²³⁹Pu(IV) en phase aqueuse de 100 kBq.mL⁻¹ ([Pu(IV)] = 50 mg.L⁻¹).

Données physico-chimiques de la phase organique monoamide et de la phase aqueuse à 25°C

La densité et la viscosité à 25°C des phases aqueuse et organique sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. En présence de Pu(IV) ces données sont considérées comme constantes car la concentration de Pu(IV) reste très faible devant la concentration d'U(VI).

Annexe 9 - Données physico-chimiques des phases à 25°C

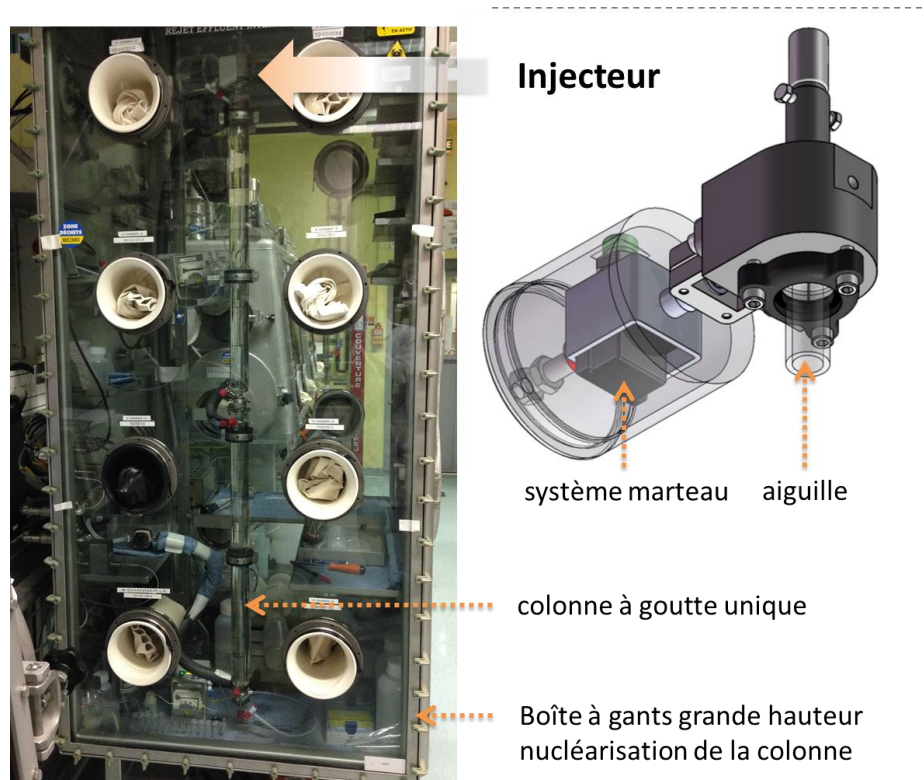
Solutions	H ₂ O	Phase aq.		Phase org.	Phase org. pré-éq. 5 M HNO ₃			
[U(VI)] (g.L ⁻¹)	0	0	40	0	0	40	80	100
Viscosité dynamique (mPa.s)	0,9	1,2	1,4	3,8	4,9	9,0	13,6	17,0
Densité (g.cm ⁻³)	0,995	1,159	1,222	0,807	0,842	0,889	0,936	0,959

Phase aqueuse : HNO₃ 5 M

Phase organique : DEHiBA 0,9 M + DEHBA 0,5 M dilué dans du TPH

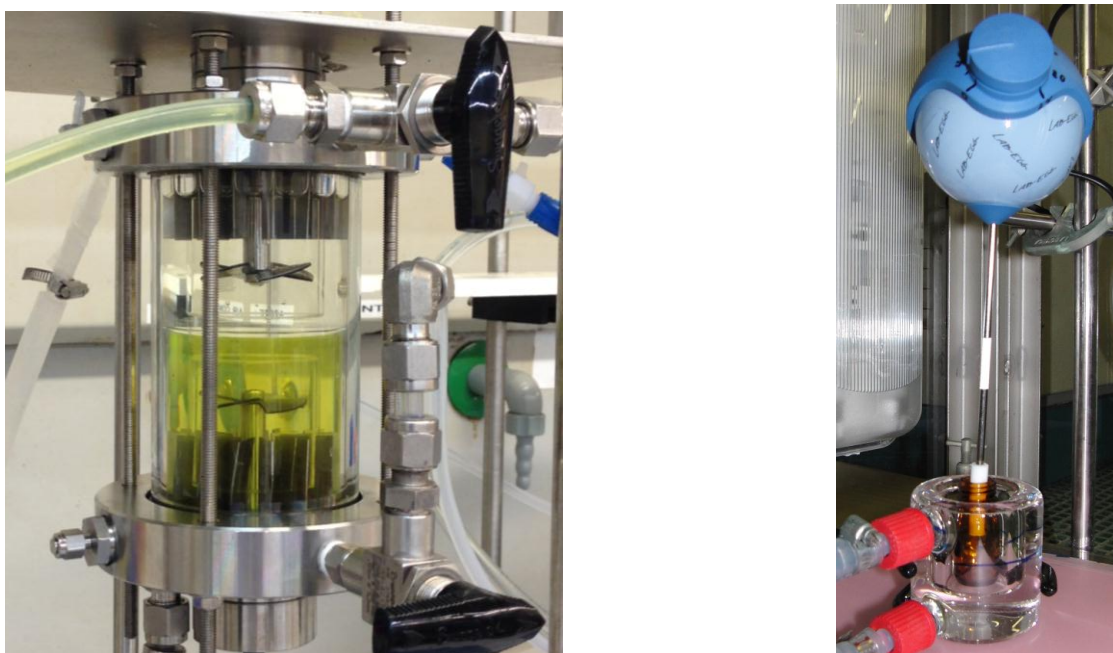
Annexe D. Images des techniques cinétiques mises en œuvres

D.1 Technique de la goutte unique et dispositif d'injection



Annexe 10 - Photo de la colonne goutte unique nucléarisée en boîte à gants et schéma de l'injecteur conçu par F. Gandi au CEA Marcoule (DTEC/SGCS/LGCI)

D.2 Technique de la cellule de Nitsch et de la RMC



Annexe 11 - Cellule d'extraction de Nitsch (conception A. Geist) (gauche) et RMC (droite) utilisées

Annexe E. Incertitudes de mesure et résultats cinétiques

E.1 Incertitudes de mesure

1.1 Colonne goutte unique

Le coefficient global de transfert a été obtenu à partir de la pente « p » de la droite déterminée expérimentalement par les formules suivantes :

$$p_{\text{FOC}} = \frac{6 \cdot K_{\text{aq}}^{\text{d}}}{d} \quad p_{\text{FAC}} = \frac{6 \cdot K_{\text{org}}^{\text{d}}}{d} = \frac{6 \cdot K_{\text{aq}}^{\text{c}}}{d \cdot D} \quad (146)$$

En effet, dans le cas du transfert de la phase continue vers la goutte organique, en fonctionnement aqueux continu, l'expression de la pente représentant le coefficient global relatif à la phase aqueuse fait intervenir **le coefficient de distribution D** du soluté entre les deux phases.

L'incertitude relative sur la pente en FOC ou FAC a été déterminée par la méthode des moindres carrés en utilisant la loi de Student à (n-2) degrés de liberté. Pour un intervalle de confiance à 95 % en fonction de la taille des gouttes, l'incertitude peut globalement être établie à :

$$10 \% \leq \frac{\Delta p}{p} \leq 20 \% \quad (147)$$

Selon le sens du transfert, l'incertitude sur le **coefficient global de transfert K_{Aq}** a pour expression :

$$\text{FOC} \quad \frac{\Delta K_{\text{Aq}}}{K_{\text{Aq}}} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta d}{d} \quad (148)$$

$$\text{FAC} \quad \frac{\Delta K_{\text{Aq}}}{K_{\text{Aq}}} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta D}{D} \quad (149)$$

Le diamètre des gouttes étant obtenu à partir du débit d'injection q et de la fréquence f des gouttes, l'incertitude relative est donc de la forme suivante :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta q}{q} + \frac{\Delta f}{f} \quad (150)$$

où

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot q}{\pi \cdot f}} \quad (151)$$

La précision des pompes péristaltiques ainsi que de la fréquence de martèlement de l'aiguille d'injection permettent d'estimer l'incertitude relative à moins de 2 %. Enfin, l'incertitude sur le coefficient de distribution $\frac{\Delta D}{D}$ a été déterminée à moins de 10 %. Ainsi, l'incertitude relative sur le coefficient global de transfert est :

$$20 \% < \frac{\Delta K_{aq}^{\text{Goutte unique}}}{K_{aq}^{\text{Goutte unique}}} < 30 \% \quad (152)$$

1.2 Cellule de Nitsch

De la même manière que la technique de la goutte unique, le coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse peut être obtenu à partir de la pente « p » de la droite déterminée expérimentalement par l'expression suivante :

$$p = \frac{S}{V_{aq}} \frac{6 \cdot K_{aq}}{\left(1 + \frac{V_{aq}}{DV_{org}}\right)} \quad (153)$$

L'incertitude relative sur le coefficient K_{Aq} est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta K_{Aq}}{K_{Aq}} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V_{aq}}{V_{aq}} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\frac{\Delta V_{org}}{V_{org}} + \frac{\Delta V_{aq}}{V_{aq}} + \frac{\Delta D}{D}}{1 + \frac{V_{aq}}{DV_{org}}} \quad (154)$$

L'incertitude sur la pente « p » a été déterminée par la méthode des moindres carrés en utilisant la loi de Student à (n-2) degrés de liberté. Pour un intervalle de confiance à 95 %, l'incertitude élargie peut être établie à :

$$1 \% \leq \frac{\Delta p}{p} \leq 5 \% \quad (155)$$

Les volumes des phases aqueuse et organique ont été introduits à l'aide d'une pompe péristaltique. L'incertitude relative au volume $\frac{\Delta V}{V}$ a été calculée à 0,2 %. Enfin, l'incertitude relative sur l'aire interfaciale $\frac{\Delta S}{S}$ a été estimée à moins de 1 % avec :

$$\frac{\Delta S}{S} = 2 \frac{\Delta r}{r} \quad (156)$$

où r est le rayon de la cellule de Nitsch utilisée.

L'incertitude relative sur le coefficient global de transfert relatif à la phase aqueuse peut être estimée :

$$10 \% < \frac{\Delta K_{aq}^{\text{Cellule de Nitsch}}}{K_{aq}^{\text{Cellule de Nitsch}}} < 15 \% \quad (157)$$

1.3 Cellule à membrane tournante

L'obtention de la constante chimique d'extraction passe d'abord par la détermination de la pente « p » donnée par

$$p = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_A + \tau_B + \tau_f} \quad (158)$$

Les temps caractéristiques ont pour expressions :

$$\tau = \underbrace{\frac{L^2}{3D_m}}_{\tau_A} + \underbrace{\frac{L\sigma\delta}{D\mathcal{D}_{org}}}_{\tau_B} + \underbrace{\frac{L}{k_f}}_{\tau_f} \quad (159)$$

Il a été démontré expérimentalement que les paramètres ayant une influence sur la valeur de la constante chimique d'extraction sont le **coefficient de diffusion** du soluté dans la phase aqueuse $\mathcal{D}_{aq}$ (contenu dans membrane), le coefficient de diffusion du soluté dans la phase organique $\mathcal{D}_{org}$, le **coefficient de distribution** D , et l'**épaisseur de la membrane** L . L'incertitude relative sur l'épaisseur L étant inférieure à 1 %, seuls les paramètres suivants sont pris en compte :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{aq} \pm \Delta\mathcal{D}_{aq} \\ \mathcal{D}_{org} \pm \Delta\mathcal{D}_{org} \\ D \pm \Delta D \end{aligned} \quad (160)$$

Les coefficients de diffusion ainsi que le coefficient de distribution influent dans le même sens sur la valeur de la constante chimique d'extraction. La constante chimique d'extraction est donc comprise entre une valeur maximale et une valeur minimale indirectement fixées par les incertitudes absolues des paramètres expérimentaux décrits précédemment telles que :

$$k_f^{\min} \left(\begin{array}{c} D + \Delta D \\ \mathcal{D}_{aq} + \Delta\mathcal{D}_{aq} \\ \mathcal{D}_{org} + \Delta\mathcal{D}_{org} \end{array} \right) \leq k_f \leq k_f^{\max} \left(\begin{array}{c} D - \Delta D \\ \mathcal{D}_{aq} - \Delta\mathcal{D}_{aq} \\ \mathcal{D}_{org} - \Delta\mathcal{D}_{org} \end{array} \right) \quad (161)$$

E.2 Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA avec la goutte unique

2.1 FOC - Variation de la taille de goutte

Les gouttes sont initialement constituées de phase aqueuse à 40 g.L^{-1} U(VI) HNO_3 5 M. Les expériences répétées plusieurs fois ont été rassemblées sous un même résultat.

Annexe 12 - Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA et influence de la concentration d'U(VI) organique initiale en FOC à 25°C

Solvant initialement chargé à 0 g.L^{-1} U(VI)				
d_{goutte} (mm)	K_{Aq} (m.s^{-1})	$[\text{U(VI)}]_{\text{goutte}}$ (g.L^{-1})	t_{vol} (s)	$\ln(1-E)$
1,4	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	11,0	7,84	-1,216
		9,1	12,01	-1,411
		6,7	18,70	-1,718
		5,6	23,58	-1,900
1,8	$(8,6 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	11,4	11,98	-1,178
		9,8	17,04	-1,338
		8,7	21,42	-1,455
2,3	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	19,4	4,44	-0,655
		17,2	7,34	-0,774
		15,2	10,54	-0,895
		13,7	14,85	-1,004
2,9	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	19,5	3,42	-0,648
		18,3	5,69	-0,710
		16,4	8,08	-0,821
		14,7	10,50	-0,928
3,4	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	23,4	3,08	-0,462
		20,8	5,11	-0,581
		19,2	7,19	-0,660
		17,0	9,26	-0,783

Solvant initialement chargé à 40 g.L^{-1} U(VI) soit 0,17 M				
d_{goutte} (mm)	K_{Aq} (m.s^{-1})	$[\text{U(VI)}]_{\text{goutte}}$ (g.L^{-1})	t_{vol} (s)	$\ln(1-E)$
1,2	$(5,7 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	16,0	16,84	-1,120
		12,6	30,48	-1,535
		11,1	39,59	-1,778
		16,0		
1,3	$(9,1 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	17,0	14,41	-1,031
		13,8	23,18	-1,365
		11,2	32,04	-1,764
1,6	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	21,4	10,47	-0,801
		17,1	17,44	-1,108
		14,5	24,72	-1,360
		11,5	33,75	-1,706

2	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	22,2	7,63	-0,650
		19,5	12,72	-0,832
		17,0	18,08	-1,029
		14,9	24,97	-1,243
2,4	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	26,8	6,56	-0,404
		24,3	10,84	-0,534
		21,6	15,42	-0,690
		20,0	21,43	-0,795
2,9	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	28,6	5,58	-0,322
		26,0	7,98	-0,441
		23,0	11,37	-0,601
		18,9	14,37	-0,874
3,4	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	29,3	3,74	-0,289
		26,9	6,00	-0,397
		24,8	8,56	-0,501
		22,4	12,01	-0,635

		Solvant initialement chargé à 80g.L ⁻¹ U(VI) soit 0,34 M		
d _{goutte} (mm)	K _{Aq} (m.s ⁻¹)	[U(VI)] _{goutte} (g.L ⁻¹)	t _{vol} (s)	ln(1-E)
1,4	(1,0 ± 2).10 ⁻⁶	29,6	21,43	-0,472
		28,8	40,00	-0,542
		27,7	60,00	-0,640
2	(3,2 ± 3).10 ⁻⁶	32,1	12,71	-0,293
		30,9	20,57	-0,378
		29,7	28,81	-0,466
		29,0	37,07	-0,526
2,6	(5,8 ± 2).10 ⁻⁶	32,6	7,99	-0,267
		31,4	13,32	-0,350
		30,5	18,87	-0,420
		29,9	24,39	-0,464
3,2	(7,0 ± 2).10 ⁻⁶	34,2	6,12	-0,162
		33,3	10,17	-0,213
		32,5	14,05	-0,266
		31,9	18,16	-0,305
4	(8,3 ± 2).10 ⁻⁶	34,9	4,67	-0,123
		34,1	7,75	-0,167
		33,6	10,83	-0,200
		33,0	13,90	-0,234
		Solvant initialement chargé à 100g/L U(VI) soit 0,42 M		
d _{goutte} (mm)	K _{Aq} (m.s ⁻¹)	[U(VI)] _{goutte} (g.L ⁻¹)	t _{vol} (s)	ln(1-E)
2,6	(2,2 ± 1).10 ⁻⁶	8,0	10,17	-0,231
		9,4	16,86	-0,261
		11,0	23,90	-0,302
		12,5	30,67	-0,332

2.2 FOC - Variation de la température

Annexe 13 - Influence de la température sur le transfert d'U(VI) et influence de la concentration d'U(VI) organique initiale en FOC

T (°C)	[U(VI)] _{org} (g.L ⁻¹)	K _{Aq} (m.s ⁻¹)	[U(VI)] _{goutte} (g.L ⁻¹)	t _{vol} (s)	ln(1-E)
35	0	(2,4 ± 0,5).10 ⁻⁵	16,0	3,87	-0,846
			13,5	6,51	-1,015
			11,5	9,35	-1,177
			10,3	12,28	-1,288
	0,17	(1,7 ± 0,2).10 ⁻⁶	26,3	5,16	-0,463
			23,5	8,58	-0,623
			21,0	12,51	-0,794
			19,0	17,26	-0,958
	0,34	(3,6 ± 2,1).10 ⁻⁶	34,1	7,04	-0,184
			33,5	11,59	-0,226
			32,8	16,29	-0,271
			32,4	20,76	-0,300
45	0	(3,6 ± 1,0).10 ⁻⁵	18,9	2,07	-0,677
			14,2	4,33	-0,964
			11,4	6,92	-1,186
			8,5	10,25	-1,474
	0,17	(1,9 ± 0,4).10 ⁻⁶	25,1	4,51	-0,545
			22,2	7,35	-0,729
			20,2	10,80	-0,883
			18,2	15,06	-1,068
	0,34	(5,8 ± 0,2).10 ⁻⁷	36,07	6,36	-0,072
			36,03	10,47	-0,074
			35,99	14,79	-0,076
			35,95	18,89	-0,079

2.3 FAC - Variation de la taille de goutte

Les gouttes sont initialement constituées de phase organique DEHiBA/DEHBA et la phase aqueuse continue a pour composition 40 g.L⁻¹ U(VI), HNO₃ 5 M.

Annexe 14 - Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA en FAC

d _{goutte} (mm)	K _{Org} (m.s ⁻¹)	K _{Aq} = K _{Org} ·D (m.s ⁻¹)	[U(VI)] _{goutte} (g.L ⁻¹)	t _{vol} (s)	ln(1-E)
1,4	(7,3 ± 5).10 ⁻⁶	(1,9 ± 0,7).10 ⁻⁵	54,0	7,50	-0,759
			60,1	12,25	-0,896
			66,6	17,04	-1,066
1,9	(1,0 ± 0,1).10 ⁻⁵	(2,7 ± 0,4).10 ⁻⁵	38,9	5,49	-0,489
			45,3	8,82	-0,598
			50,2	11,52	-0,691
			54,1	14,95	-0,771

2,6	$(1,0 \pm 0,2).10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,5).10^{-5}$	29,2	4,21	-0,343
			35,5	6,89	-0,435
			39,9	9,64	-0,504
			43,7	12,36	-0,569
3,3	$(1,2 \pm 0,2).10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,5).10^{-5}$	22,1	3,66	-0,248
			25,8	5,93	-0,295
			29,2	8,36	-0,342
			33,3	10,63	-0,402

E.3 Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA avec la goutte unique

3.1 FOC - Variation de la taille de goutte

Les gouttes sont initialement constituées de phase aqueuse $[Pu(IV)] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ soit environ 100 kBq.mL^{-1} dans un milieu 5 M HNO_3 . Les expériences répétées plusieurs fois ont été rassemblées sous un même résultat.

Annexe 15 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FOC

$d_{\text{goutte}} \text{ (mm)}$	$K_{\text{Aq}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$[Pu(IV)]_{\text{goutte}} \text{ (kBq.mL}^{-1}\text{)}$	$t_{\text{vol}} \text{ (s)}$	$\ln(1-E)$
1,5	$(1,1 \pm 0,3).10^{-5}$	41,8	10,49	-0,766
		32,2	14,73	-1,027
		25,5	21,41	-1,261
		20,2	28,24	-1,495
2,0	$(1,2 \pm 0,2).10^{-5}$	53,5	7,34	-0,533
		49,3	10,40	-0,615
		41,1	14,16	-0,796
		34,3	20,10	-0,977
2,5	$(1,8 \pm 0,3).10^{-5}$	57,0	5,29	-0,469
		51,5	7,48	-0,572
		45,1	11,22	-0,704
		37,5	14,87	-0,889
3,2	$(3,6 \pm 0,9).10^{-5}$	56,7	3,37	-0,476
		50,3	4,77	-0,594
		44,9	7,00	-0,708
		37,3	9,21	-0,893

3.2 FOC - Variation de la taille de goutte + U(VI) en phase organique initialement

Les gouttes sont initialement constituées de phase aqueuse $[Pu(IV)] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ soit environ 100 kBq.mL^{-1} dans un milieu 5 M HNO_3 .

Annexe 16 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FOC en présence d'U(VI) initiale dans le solvant

$d_{\text{goutte}} \text{ (mm)}$	$K_{\text{Aq}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$[Pu(IV)]_{\text{goutte}} \text{ (kBq.mL}^{-1}\text{)}$	$t_{\text{vol}} \text{ (s)}$	$\ln(1-E)$
2,2	$(1,1 \pm 0,3).10^{-5}$	50,6	8,78	-0,708
		42,6	12,88	-0,880
		35,3	18,71	-1,067
		31,1	25,32	-1,194

1,7	$(3,7 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	65,3	22,09	-0,453
		56,8	30,05	-0,592
		53,8	37,26	-0,646
2,2	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	67,7	15,88	-0,417
		59,2	21,44	-0,551
		54,9	29,50	-0,627
		47,2	37,18	-0,777
2,3	$(5,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	64,2	13,55	-0,471
		62,5	20,18	-0,497
		52,7	28,35	-0,666
		45,7	37,10	-0,809
3,7	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	83,2	6,88	-0,211
		76,8	9,89	-0,290
		71,2	14,33	-0,366
		61,7	19,33	-0,510

Phase organique continue DEHiBA/DEHBA 1,4 M, HNO_3 1 M + 40 g.L⁻¹ U(VI)

Phase organique continue DEHiBA/DEHBA 1,4 M, HNO_3 1 M + 80 g.L⁻¹ U(VI)

3.3 FOC - Variation de l'acidité nitrique

Tableau 34 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FOC et variation de l'acidité nitrique

$$d_{\text{goutte}} = 2,3 \approx 0,1 \text{ mm}$$

[HNO ₃] (mol.L ⁻¹)	K _{Aq} (m.s ⁻¹)	[Pu(IV)] _{goutte} (kBq.mL ⁻¹)	t _{vol} (s)	ln(1-E)
1	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	26,7	7,66	-0,076
		26,4	10,86	-0,087
		25,7	15,62	-0,114
		25,25	20,6	-0,132
3	$(8,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	20,1	6,88	-0,408
		18,5	10,09	-0,492
		16,6	14,57	-0,598
		14,9	19,20	-0,708
4	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	68,5	7,64	-0,381
		63,0	10,30	-0,464
		47,6	19,54	-0,746
5	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	53,5	7,34	-0,533
		49,3	10,40	-0,615
		41,1	14,16	-0,796
		34,3	20,10	-0,977

3.4 FAC - Variation de la taille de goutte

Les gouttes sont initialement constituées de phase organique DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-équilibrée avec HNO_3 5 M et la colonne est remplie de phase aqueuse contenant $[\text{Pu(IV)}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ soit environ 40 kBq.mL^{-1} dans un milieu HNO_3 5 M.

Annexe 17 - Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA en FAC

d_{goutte} (mm)	K_{org} (m.s^{-1})	$K_{\text{Aq}} = K_{\text{org}} \cdot D$ (m.s^{-1})	$[\text{Pu(IV)}]_{\text{goutte}}$ (kBq.mL^{-1})	t_{vol} (s)	$\ln(1-E)$
1,6	$(5,0 \pm 4) \cdot 10^{-6}$	$(1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	19,0	6,06	-0,160
			25,1	8,18	-0,217
			29,6	11,76	-0,262
			37,8	15,38	-0,348
2,2	$(5,5 \pm 5) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	15,3	5,11	-0,120
			19,3	7,02	-0,153
			23,5	10,05	-0,190
			28,8	13,14	-0,238

E.4 Extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP 30 % avec la goutte unique

Le système extractant contient du TBP 30 % dilué dans du TPH et pré-équilibré avec de l'acide nitrique 5 M. Les gouttes sont initialement constituées de phase aqueuse contenant 40 g.L^{-1} d'U(VI) et 20 mg.L^{-1} de Pu(IV) soit environ 40 kBq.mL^{-1} , chaque soluté étant dans un milieu 5 M HNO_3 . Les expériences répétées plusieurs fois ont été rassemblées sous un même résultat.

Annexe 18 - Extraction d'U(VI) et Pu(IV) par le TBP 30 % en FOC

d_{goutte} (mm)	K_{Aq} (m.s^{-1})	$[\text{U(VI)}]_{\text{goutte}}$ (g.mL^{-1})	t_{vol} (s)	$\ln(1-E)$
2,0	$(3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	6,2	2,28	-1,810
		5,2	3,82	-1,987
		4,4	5,84	-2,155
		4,0	7,29	-2,251
2,5	$(5,7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	9,7	1,90	-1,371
		8,6	3,24	-1,492
		6,3	4,98	-1,801
		5,8	5,95	-1,880
d_{goutte} (mm)	K_{Aq} (m.s^{-1})	$[\text{Pu(IV)}]_{\text{goutte}}$ (Bq.mL^{-1})	t_{vol} (s)	$\ln(1-E)$
1,8	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	7889	5,04	-1,696
		7188	7,17	-1,789
		5404	10,20	-2,074
		4492	14,15	-2,259
2,5	$(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	13879	3,42	-1,131
		11686	4,79	-1,303
		7983	7,26	-1,684
		5867	9,74	-1,992

E.5 Extraction d'U(VI) avec la cellule de Nitsch

5.1 Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA avec la cellule de Nitsch

La phase organique contient initialement le DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-équilibré avec 5 M d'acide nitrique. La phase aqueuse contient initialement 40 g.L⁻¹ d'U(VI) dans 5 M HNO₃. Les expériences répétées plusieurs fois ont été rassemblées sous un même résultat.

Annexe 19 - Résultats expérimentaux de l'extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA avec la cellule de Nitsch

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
50	268	1802	1,7	-0,055	$(0,9 \pm 0,1).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	3600	2,9	-0,095	
480	481	5405	4,0	-0,136	
		7220	5,2	-0,179	
		9000	6,2	-0,221	
		14360	9,3	-0,351	
		16200	10,4	-0,398	
		18000	11,4	-0,450	
		19800	12,4	-0,500	
		21600	13,3	-0,550	
		23400	14,3	-0,604	
		25200	15,2	-0,660	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
250	268	1800	2,9	-0,097	$(1,1 \pm 0,2).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	3600	4,8	-0,165	
2402	481	5495	6,0	-0,211	
		7200	7,4	-0,269	
		9045	8,7	-0,323	
		10810	9,8	-0,374	
		16283	10,9	-0,424	
		18000	11,8	-0,471	
		19797	13,4	-0,552	
		21600	13,8	-0,574	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
350	268	1819	3,4	-0,112	$(1,4 \pm 0,2).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	3602	5,3	-0,183	
3363	481	5467	7,0	-0,252	
		7222	8,5	-0,314	
		9013	9,9	-0,376	
		10809	11,0	-0,431	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
450	268	897	2,6	-0,085	$(1,8 \pm 0,3).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1801	4,4	-0,151	
4323	481	2703	5,7	-0,201	
		3600	6,9	-0,246	
		5409	8,8	-0,329	
		7200	10,5	-0,407	
		9000	12,0	-0,480	
		10800	13,5	-0,558	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
150	268	905	1,9	-0,062	$(1,3 \pm 0,2).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1800	2,9	-0,096	
1441	481	2700	3,9	-0,131	
		3600	4,6	-0,157	
		5402	6,3	-0,223	
		7200	7,6	-0,274	
		8998	8,9	-0,331	
		10715	10,2	-0,391	
		14425	12,3	-0,492	
		16200	13,4	-0,552	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
150	350	900	2,3	-0,077	$(1,6 \pm 0,3).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1800	4,0	-0,136	
1441	628	2700	5,0	-0,174	
		3600	6,4	-0,226	
		5430	8,5	-0,316	
		7200	10,4	-0,402	
		8120	10,8	-0,421	
		13500	14,4	-0,611	
		14400	15,1	-0,654	
		16200	15,7	-0,688	
		17100	16,1	-0,716	
		18000	16,3	-0,729	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
150	450	925	3,7	-0,126	$(4,0 \pm 0,6).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1183	5,0	-0,173	
1441	807	1800	6,4	-0,229	
		2400	8,0	-0,295	
		3000	9,1	-0,341	
		3600	10,4	-0,402	
		4500	12,2	-0,491	
		5400	14,0	-0,589	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.ml}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{org}^{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
150	150	896	0,6	-0,020	$(1,0 \pm 0,2).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1801	1,6	-0,051	
1441	269	3603	2,8	-0,094	
		5395	4,1	-0,140	
		7200	5,1	-0,176	
		8969	6,2	-0,220	
		10657	7,1	-0,255	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.ml}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{org}^{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
150	400	910	2,6	-0,084	$(2,0 \pm 0,3).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1800	4,1	-0,139	
1441	717	2718	5,3	-0,184	
		3587	6,3	-0,225	
		4501	7,4	-0,268	
		5387	8,4	-0,311	
		6297	9,3	-0,351	
		7200	10,3	-0,396	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.ml}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{org}^{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
100	375	540	1,6	-0,051	$(2,1 \pm 0,3).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	1080	1,9	-0,063	
961	673	1800	2,7	-0,089	
		2400	3,1	-0,105	
		3600	4,9	-0,168	
		4800	7,3	-0,263	
		6000	8,3	-0,305	
		7200	10,0	-0,383	
		8400	11,9	-0,474	

$\omega_{aq} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$\omega_{org} \text{ (tr.min}^{-1}\text{)}$	$t_{transfert} \text{ (s)}$	$[U(VI)]_{org} \text{ (g.ml}^{-1}\text{)}$	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{org}^{eq}})$	$K_{Aq} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
350	350	300	2,0	-0,066	$(2,3 \pm 0,4).10^{-6}$
Re_{aq}	Re^{org}	900	3,3	-0,109	
3363	628	1500	4,1	-0,141	
		2400	5,3	-0,183	
		3600	6,8	-0,243	
		4800	8,5	-0,312	
		6000	10,5	-0,407	
		7200	11,7	-0,466	
		8400	13,0	-0,534	

5.2 Extraction d'U(VI) par le TBP 30 % avec la cellule de Nitsch

Annexe 20 - Résultats expérimentaux de l'extraction d'U(VI) par le TBP 30 % avec la cellule de Nitsch

ω_{aq} (tr.min ⁻¹)	ω_{org} (tr.min ⁻¹)	$t_{transfert}$ (s)	$[U(VI)]_{org}$ (g.mL ⁻¹)	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	K_{Aq} (m.s ⁻¹)
100	150	1200	17,9	-0,722	(4,4 ± 0,1).10⁻⁶
Re_{aq}	Re^{org}	1200	17,9	-0,722	
961	667	1200	17,9	-0,722	
		1500	18,3	-0,748	
		2100	19,0	-0,790	
		2700	20,0	-0,858	
		3600	21,1	-0,934	
		5800	23,9	-1,162	
		6800	24,9	-1,267	
		7800	25,5	-1,329	
		9000	26,6	-1,454	

ω_{aq} (tr.min ⁻¹)	ω_{org} (tr.min ⁻¹)	$t_{transfert}$ (s)	$[U(VI)]_{org}$ (g.mL ⁻¹)	$\ln(1 - \frac{C_{org}}{C_{eq}})$	K_{Aq} (m.s ⁻¹)
250	400	360	2,8	-0,084	(7,7 ± 0,1).10⁻⁶
Re_{aq}	Re^{org}	900	6,8	-0,217	
2402	1777	1500	9,3	-0,312	
		2100	12,0	-0,426	
		3000	14,8	-0,558	
		4500	19,3	-0,809	
		6420	23,5	-1,130	
		7800	25,7	-1,343	

E.6 Extraction d'U(VI) et Pu(IV) avec la RMC

6.1 Extraction d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA avec la RMC

La phase organique contient initialement le DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-équilibré avec 5 M d'acide nitrique. Deux solutions aqueuses ont été initialement préparées : 40 g.L⁻¹ d'U(VI) dans 5 M HNO₃ (Annexe 21) et 3,5 g.L⁻¹ dans 5 M HNO₃ (Annexe 22).

L'extraction d'U(VI) à 3,5 g.L⁻¹ par le DEHiBA/DEHBA avec la RMC à 300 tr.min⁻¹ n'a pas permis de déterminer une constante chimique d'extraction.

Annexe 21 - Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) à 40g.L⁻¹ 5 M HNO₃ par le DEHiBA/DEHBA 1,4 M avec la RMC

L (cm)	$\mathcal{D}_m$ (cm ² .s ⁻¹)	$\mathcal{D}_{org}$ (cm ² .s ⁻¹)	σ	DU(VI)	v (cm ² .s ⁻¹)	$\langle k_f \rangle$ (m.s ⁻¹)
1,05.10 ⁻²	(4,1 ± 0,4).10 ⁻⁶	(1,0 ± 0,5).10 ⁻⁶	0,706	2,7 < D < 12	5,8.10 ⁻²	(2,2 ± 1,3).10 ⁻⁵

$\omega = 600 \text{ tr.min}^{-1}$								
Temps de transfert (s)	0	4	7	12	17	22	32	42
[U(VI)] _{org} ICP (mg.L ⁻¹)	0	18,3	12,1	20,1	23,8	25,5	29,3	30,5
mU(VI) _{org} (mg)	0	0,037	0,048	0,080	0,095	0,102	0,117	0,122
[U(VI)] _{memb.} ICP (mg.L ⁻¹)	0	38,5	29,9	22,0	17,6	13,5	7,6	4,1
m U(VI) _{memb.} (mg)	0	0,115	0,090	0,066	0,053	0,041	0,023	0,012
m U(VI) _{total} (mg)	0	0,152	0,138	0,146	0,148	0,143	0,140	0,134
P (%)	0	24,1	35,0	54,9	64,4	71,6	83,6	90,9
-ln(1-P)	0	0,276	0,430	0,796	1,031	1,258	1,810	2,393
droite limite	0	0,388	0,679	1,164	1,648	2,133	3,103	4,073

$\omega = 300 \text{ tr.min}^{-1}$					
Temps de transfert (s)	0	8	16	24	30
[U(VI)] _{org} ICP (mg.L ⁻¹)	0	13,6	20,9	27,0	27,2
mU(VI) _{org} (mg)	0	0,054	0,084	0,108	0,109
[U(VI)] _{memb.} ICP (mg.L ⁻¹)	0	29,6	15,9	13,8	8,5
m U(VI) _{memb.} (mg)	0	0,089	0,048	0,041	0,026
m U(VI) _{total} (mg)	0	0,143	0,131	0,149	0,134
P (%)	0	38,0	63,7	72,3	81,0
-ln(1-P)	0	0,477	1,014	1,283	1,660
droite limite	0	0,736	1,472	2,208	2,760

Annexe 22 - Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) à 3,5g.L⁻¹ par le DEHiBA/DEHBA 1,4 M avec la RMC

L (cm)	$\mathcal{D}_m$ (cm ² .s ⁻¹)	$\mathcal{D}_{org}$ (cm ² .s ⁻¹)	σ	$D_{U(VI)}$	v (cm ² .s ⁻¹)
$1,05.10^{-2}$	$(4,1 \pm 0,4).10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,5).10^{-6}$	0,706	12	$5,8.10^{-2}$

$\omega = 600 \text{ tr.min}^{-1}$						
Temps de transfert (s)	0	8	16	24	30	
$[U(VI)]_{org}$ ICP (mg.L ⁻¹)	0	6,6	7,5	7,7	8,1	
$mU(VI)_{org}$ (mg)	0	0,020	0,022	0,023	0,024	
$[U(VI)]_{memb.}$ ICP (mg.L ⁻¹)	0	2,1	1,6	1,1	0,8	
$m U(VI)_{memb.}$ (mg)	0	0,006	0,005	0,003	0,002	
$m U(VI)_{total}$ (mg)	0	0,026	0,027	0,026	0,027	
P (%)	0	75,7	82,7	87,7	90,7	
$-\ln(1-P)$	0	1,413	1,755	2,096	2,379	$\langle k_f \rangle$ (m.s ⁻¹)
droite limite	0	0,801	1,601	2,402	3,002	$3 \pm 0,9.10^{-5}$

$\omega = 300 \text{ tr.min}^{-1}$						
Temps de transfert (s)	0	8	16	24	30	
$[U(VI)]_{org}$ ICP (mg.L ⁻¹)	0	8,5	9,1	9,1	9,1	
$mU(VI)_{org}$ (mg)	0	0,025	0,027	0,027	0,027	
$[U(VI)]_{memb.}$ ICP (mg.L ⁻¹)	0	3,9	2,0	1,1	0,5	
$m U(VI)_{memb.}$ (mg)	0	0,012	0,006	0,003	0,002	
$m U(VI)_{total}$ (mg)	0	0,037	0,033	0,031	0,029	
P (%)	0	68,3	82,2	89,7	94,7	
$-\ln(1-P)$	0	1,148	1,728	2,271	2,931	
droite limite	0	0,775	1,551	2,326	2,908	

6.2 Extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA avec la RMC

La phase organique contient initialement le DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-équilibré avec 5 M d'acide nitrique.
La phase aqueuse contient initialement 0,25 g.L⁻¹ de Pu(IV) dans 5 M HNO₃ (Annexe 23).

Annexe 23 - Résultats cinétiques d'extraction de Pu(IV) par le DEHiBA/DEHBA 1,4 M avec la RMC

L (cm)	$\mathcal{D}_m$ (cm ² .s ⁻¹)	$\mathcal{D}_{org}$ (cm ² .s ⁻¹)	σ	$D_{U(VI)}$	v (cm ² .s ⁻¹)	$\langle k_f \rangle$ (m.s ⁻¹)
$1,05.10^{-2}$	$(2,6 \pm 0,4).10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,5).10^{-6}$	0,706	3,7	$5,8.10^{-2}$	$(1,9 \pm 0,1).10^{-5}$

$\omega = 600 \text{ tr.min}^{-1}$									
Temps de transfert (s)	0	6	12	18	24	30	36	42	48
$[Pu(IV)]_{org}$ spectromètre (Bq.mL ⁻¹)	0	28	141	198	268,0	342	394	400	561
A Pu(IV) _{org} (Bq)	0	55	282	396	536	684	788	800	1121
$[Pu(IV)]_{memb.}$ spectromètre (Bq.mL ⁻¹)	0	1420	2035	1743	1813	1358	1424	1303	1184
A Pu(IV) _{memb.} (Bq)	0	1420	2035	1743	1813	1358	1424	1303	1184
A Pu(IV) _{total} (Bq)	0	1475	2317	2139	2349	2042	2212	2103	2305
P (%)	0	3,7	12,2	18,5	22,8	33,5	35,6	38,0	48,7
$-\ln(1-P)$	0	0,038	0,130	0,205	0,259	0,408	0,441	0,479	0,667
droite limite	0	0,354	0,709	1,063	1,418	1,772	2,127	2,481	2,836

6.3 Extraction d'U(VI) par le TBP 30 % avec la cellule à membrane tournante

La phase organique contient initialement du TBP 30 % pré-équilibré avec 5 M HNO_3 . La phase aqueuse contient initialement 40 g.L^{-1} d'U(VI) dans 5 M HNO_3 (Annexe 24). La constante d'extraction a été déterminée en ne considérant que les points expérimentaux acquis au-delà de 16 secondes.

Annexe 24 - Résultats cinétiques d'extraction d'U(VI) à 40 g.L^{-1} par le TBP 30 % avec la RMC

L (cm)	$D_m (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$D_{org} (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	σ	$D_{U(VI)}$	$v (\text{cm}^2.\text{s}^{-1})$	$\langle k_f \rangle (\text{m}.\text{s}^{-1})$
$1,05.10^{-2}$	$(4,1 \pm 0,4).10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,5).10^{-6}$	0,706	20	$5,8.10^{-2}$	$(5,5 \pm 2,1).10^{-5}$

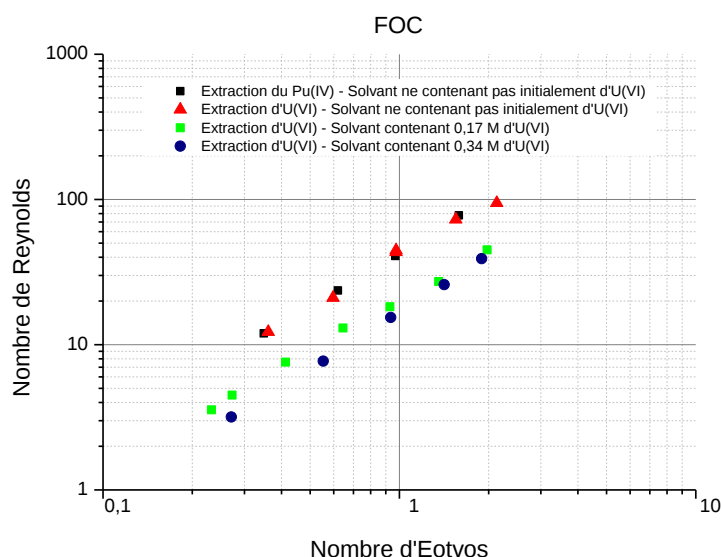
$\omega = 600 \text{ tr.min}^{-1}$									
Temps de transfert (s)	0	3,13	6	8	8,13	10,06	16	24	30
$[\text{U(VI)}]_{\text{org}} \text{ ICP (mg.L}^{-1}\text{)}$	0	56,8	63,2	30,0	63,7	63,1	51,5	53,8	54,6
$m_{\text{U(VI)}}_{\text{org}} \text{ (mg)}$	0	0,170	0,190	0,120	0,191	0,189	0,206	0,215	0,218
$[\text{U(VI)}]_{\text{memb. ICP (mg.L}^{-1}\text{)}$	0	36,7	28,5	13,5	26,0	21,2	13,5	6,9	4,9
$m_{\text{U(VI)}}_{\text{memb. (mg)}$	0	0,110	0,086	0,041	0,078	0,064	0,040	0,021	0,015
$m_{\text{U(VI)}}_{\text{total}} \text{ (mg)}$	0	0,281	0,275	0,161	0,269	0,253	0,247	0,236	0,233
P (%)	0	60,7	68,9	74,8	71,0	74,8	83,6	91,2	93,6
$-\ln(1-P)$	0	0,935	1,169	1,377	1,238	1,379	1,809	2,433	2,756
droite limite	0	0,340	0,652	0,870	0,884	1,094	1,739	2,609	3,261

Annexe F. Etude hydrodynamique des gouttes

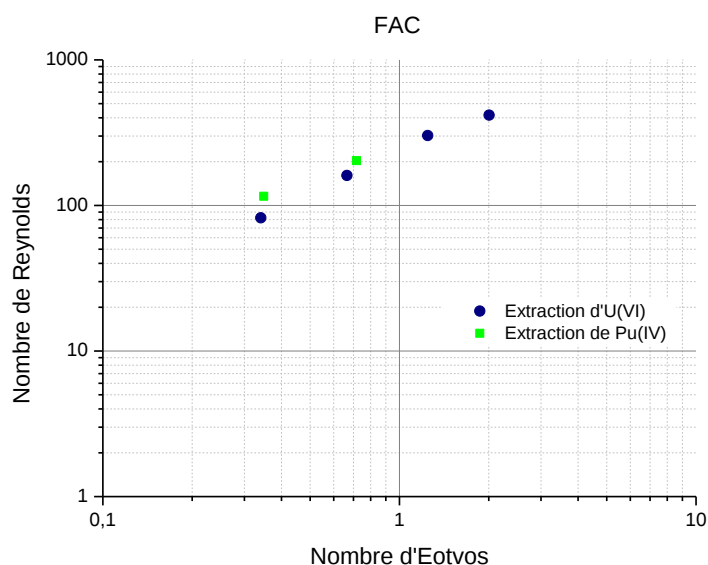
F.1 Diagramme de Clift

Les diagrammes de Clift suivants présentent l'influence de la flottabilité sur l'écoulement liquide et donc les déformations d'une goutte (nombres de Reynolds en fonction des nombres d'Eötvös). Obtenues par la colonne à goutte unique, ces gouttes sont soit de nature aqueuse soit de nature organique en fonction de la configuration de la colonne (FOC ou FAC). Les systèmes physico-chimiques étudiés pour l'extraction d'U(VI) et Pu(IV) sont rassemblés. Ces diagrammes permettent d'évaluer la forme des gouttes en fonction de leurs vitesses de déplacement et des caractéristiques physico-chimiques des phases (viscosité et densité).

Annexe 25 - Diagramme de Clift pour des gouttes aqueuses lorsque la colonne est en configuration FOC



Annexe 26 - Diagramme de Clift pour des gouttes organiques lorsque la colonne est en configuration FAC



F.2 Modèle de Henschke^{26,38}

Le modèle de Henschke permet l'établissement de la vitesse de déplacement des gouttes dans un milieu liquide, sans paroi proche, en fonction de leur diamètre et du comportement hydrodynamique interne. Ce modèle a été développé pour des nombres de Reynolds compris entre 0 et 300, pour un rapport entre les phases continue (c) et dispersée (d) de viscosité de $10^{-3} < \mu^* < 10^3$ et un rapport de densité de $10^{-3} < \rho^* < 10^3$ avec $\mu^* = \frac{\mu_d}{\mu_c}$ et $\rho^* = \frac{\rho_d}{\rho_c}$.

Plusieurs forces agissent sur la goutte liquide en déplacement dans une phase continue :

- le poids,
- la force de trainée agissant sur la surface de la goutte,
- la poussée d'Archimède.

Ces forces sont rassemblées au moyen de l'expression suivante :

$$C_D = \frac{4Ar}{3Re^2} \quad (162)$$

avec C_D le coefficient de trainée, Re le nombre de Reynolds et Ar , le nombre d'Archimède qui est défini de la façon suivante :

$$Ar = \frac{d^3 g |\rho_c - \rho_d| \rho_c}{\mu_c^2} \quad (163)$$

En ne considérant que les comportements limites, il est possible de modéliser le comportement d'une goutte rigide ou circulante par le nombre de Reynolds en déterminant la vitesse de déplacement d'une goutte en fonction de son diamètre.

- Pour toute absence de circulation interne, la goutte est assimilée à une sphère rigide et le nombre de Reynolds a pour expression :

$$Re_{rigide} = \sqrt{\frac{4Ar}{3C_{D,rigide}}} \quad (164)$$

avec :

$$C_{D,rigide} = \frac{432}{Ar} + \frac{20}{Ar^{1/3}} + 0,51 \frac{Ar^{1/3}}{Ar^{1/3} + 140} \quad (165)$$

- Le nombre de Reynolds pour des gouttes sphériques présentant une circulation interne parfaite est calculé par l'expression suivante :

$$Re_{circ} = \frac{Ar}{12(0,065Ar + 1)^{1/6}} \quad (166)$$

F.3 Résultats de l'étude hydrodynamiques des gouttes aqueuses ou organiques issus des études cinétiques d'U(VI) par la goutte unique

Annexe 27 - Résultats de l'étude hydrodynamique des gouttes en FAC et FOC en présence de transfert d'U(VI) par le DEHiBA/DEHBA à 25°C

FOC				Goutte aqueuse: HNO_3 5 M + U(VI) 0,17 M Phase organique continue : DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-éq HNO_3				
d (mm)	v_{goutte} (m.s ⁻¹)	Re_{exp}	Ar	C_D	Re_{Rigid}	Re_{Circ}	v_{Rigid} (m.s ⁻¹)	v_{Circ} (m.s ⁻¹)
1,4	0,051	12	355	4,1	11	17	0,045	0,072
1,8	0,068	21	754	2,8	19	33	0,061	0,106
2,3	0,113	45	1573	2,1	32	61	0,080	0,153
2,9	0,146	73	3153	1,6	51	108	0,103	0,217
3,4	0,162	95	5081	1,3	71	161	0,122	0,275

FAC				Goutte organique: DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-éq HNO_3 Phase Phase aqueuse continue : HNO_3 5 M + U(VI) 0,17 M				
d (mm)	v_{goutte} (m.s ⁻¹)	Re_{exp}	Ar	C_D	Re_{Rigid}	Re_{Circ}	v_{Rigid}	v_{Circ}
1,36	0,065	82	6578	1,2	200	1,0	0,067	0,158
1,9	0,091	161	17936	0,9	461	1,0	0,093	0,261
2,6	0,125	302	45962	0,7	1009	1,1	0,123	0,417
3,3	0,136	417	93976	0,6	1832	1,1	0,151	0,597

Annexe 28 - Résultats de l'étude hydrodynamique des gouttes en FOC et influence de la concentration d'U(VI) dans le solvant à 25°C

FOC				Goutte aqueuse: HNO_3 5 M + U(VI) 0,2 M Phase organique continue : DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-éq HNO_3 + 0,17 M				
d (mm)	v_{goutte} (m.s ⁻¹)	Re_{exp}	Ar	C_D	Re_{Rigid}	Re_{Circ}	v_{Rigid} (m.s ⁻¹)	v_{Circ} (m.s ⁻¹)
1,2	0,030	4	61	5,7	2,6	3,9	0,022	0,033
1,3	0,035	4	78	4,8	3,2	4,8	0,025	0,037
1,6	0,048	8	145	3,2	5,3	8,2	0,034	0,052
2	0,066	13	283	2,2	9,0	14,4	0,046	0,073
2,4	0,077	18	490	1,7	13,7	22,8	0,058	0,096
2,9	0,095	27	864	1,3	20,7	36,7	0,072	0,128
3,5	0,130	45	1519	0,9	31,0	58,8	0,090	0,170

FOC				Goutte aqueuse: HNO_3 5 M + U(VI) 0,2 M Phase organique continue : DEHiBA/DEHBA 1,4 M pré-éq HNO_3 + 0,34 M				
d (mm)	v_{goutte} (m.s ⁻¹)	Re_{exp}	Ar	C_D	Re_{Rigid}	Re_{Circ}	v_{Rigid} (m.s ⁻¹)	v_{Circ} (m.s ⁻¹)
1,4	0,023	3	38	17	2	2	0,022	0,033
2	0,039	8	112	8	4	6	0,025	0,037
2,6	0,060	15	246	5	8	12	0,034	0,052
3,2	0,082	26	459	4	13	20	0,046	0,073
3,7	0,107	39	709	3	18	29	0,058	0,096

Annexe G. Modélisation du transfert par la technique de la goutte-unique

Une étude de modélisation du transfert dans la goutte (aqueuse et organique) a été effectuée dans le cadre des cinétiques d'extraction d'U(VI) par la technique de la goutte unique. Deux modèles, permettant d'exprimer l'efficacité du transfert, ont été définis : le premier suppose l'existence d'**une goutte rigide**, et le **second, d'une goutte parfaitement agitée**, pour les deux sens du transfert étudié (FAC et FOC).

Les équations incluent les paramètres cinétiques suivants :

- le coefficient diffusionnel partiel de transfert dans la phase continue, coefficient lié à la diffusion moléculaire dans la phase concernée, déterminé par des corrélations empiriques selon le régime d'écoulement obtenu²⁹,
- la constante chimique de réaction d'extraction située à l'interface liquide-liquide,
- le coefficient de diffusion du soluté dans les deux phases,
- la concentration initiale ainsi que le coefficient de distribution du soluté.

G.1 Calcul pour le modèle de la goutte rigide

La transformée de Laplace a permis de modéliser le transfert d'U(VI) en FOC et FAC en fonction du temps de transfert pour des gouttes rigides avec :

$$F(p) = \frac{p\tilde{C}(x)}{\mathcal{D}} - \frac{C_{\text{goutte}}^0}{\mathcal{D}} - \frac{\partial^2 \tilde{C}(x)}{\partial x^2} \quad \Leftrightarrow \quad \tilde{C}(x) = Ae^{-\sqrt{\frac{p}{\mathcal{D}}}x} + Be^{\sqrt{\frac{p}{\mathcal{D}}}x} - \frac{C_{\text{goutte}}^0}{p}$$

Les constantes A et B ont été déterminées d'après les équations suivantes :

$$\text{En FAC} \quad -\mathcal{D} \frac{\partial \tilde{C}(0-)}{\partial x} = \mathcal{D}A \sqrt{\frac{p}{\mathcal{D}}} = k_f \cdot \tilde{C}_+(t) - k_r \cdot \tilde{C}_-(t) = k_c \cdot (C_{\text{aq}}^c - \tilde{C}_+(t)) \quad (167)$$

$$\text{En FOC} \quad -\mathcal{D} \frac{\partial \tilde{C}(0+)}{\partial x} = -\mathcal{D}B \sqrt{\frac{p}{\mathcal{D}}} = k_f \cdot \tilde{C}_+(t) - k_r \cdot \tilde{C}_-(t) = k_c \cdot (\tilde{C}_-(t) - C_{\text{org}}^c) \quad (168)$$

D'après les conditions expérimentales, à l'extraction :

$$\text{En FAC} \quad C_{\text{aq}}^c = C_{\text{aq}}^0 \Leftrightarrow A = \left(\frac{k_f k_c}{k_f + k_c} \right) \frac{C_{\text{aq}}^0}{p} / \left[\mathcal{D}q + \frac{k_r k_c}{k_f + k_c} \right] \text{ avec } q = \sqrt{\frac{p}{\mathcal{D}}} \quad (169)$$

$$\text{En FOC} \quad C_{\text{org}}^c = 0 \Leftrightarrow B = - \left(\frac{k_f k_c}{k_r + k_c} \right) \frac{C_{\text{aq}}^0}{p} / \left[\mathcal{D}q + \frac{k_f k_c}{k_r + k_c} \right] \text{ avec } q = \sqrt{\frac{p}{\mathcal{D}}} \quad (170)$$

Pour rappel, les exposants **c** et **d** indiquent les phases continue et dispersée (goutte) respectivement.

Les équations finales du transfert du soluté en fonction du temps, présentées (chap. IV, page 118) font l'approximation d'un taux de transfert assez faible ($r \ll 1$) pour supposer un processus à une dimension (x) et négliger l'influence de la sphéricité de la goutte :

En FAC
$$r_{\text{continue} \rightarrow \text{goutte}} = \frac{\bar{Q}}{Q_{\infty}} = \frac{3}{RC_{\text{org}}^{\text{eq}}} \int_0^{+\infty} \left(A e^{-\sqrt{\frac{p}{D}} x} \right) dx \quad (171)$$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{RC_{\text{org}}^{\text{eq}}} \int_0^{+\infty} \left(\left(\frac{k_f k_c}{k_f + k_c} \right) \frac{C_{\text{aq}}^0}{p} \left/ \left[\mathcal{D}q + \frac{k_r k_c}{k_f + k_c} \right] \right. \right) e^{-qx} dx \quad (172)$$

$$\Leftrightarrow \frac{3C_{\text{aq}}^0}{RC_{\text{org}}^{\text{eq}}} \frac{\left(\frac{k_f k_c}{k_f + k_c} \right)}{\left(\mathcal{D}q + \frac{k_r k_c}{k_f + k_c} \right) pq} = \frac{3C_{\text{aq}}^0}{RC_{\text{org}}^{\text{eq}}} \frac{X}{(\mathcal{D}q + Y)pq} = \frac{3C_{\text{aq}}^0}{RC_{\text{org}}^{\text{eq}}} \frac{X}{\left(\frac{Y}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)^2} \frac{\left(\frac{Y}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)^2}{\sqrt{p} \cdot p \left(\sqrt{p} + \frac{Y}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)} \quad (173)$$

Par transformée de Laplace inverse, l'équation finale est obtenue :

$$r = \frac{C_{\text{org}}(t)}{C_{\text{org}}^{\text{eq}}} = \frac{3}{R} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\mathcal{D}t} - \mathcal{D} \left(\frac{D}{k_f} + \frac{D}{k_c} \right) \left[1 - f \left(\frac{k_f k_c}{D(k_f + k_c)} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}}} \right) \right] \right\} \quad (174)$$

avec $f : x \rightarrow \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$.

En FOC
$$r_{\text{goutte} \rightarrow \text{continue}} = \frac{\bar{Q}_0 - \bar{Q}}{Q_0} = \frac{3}{RC_{\text{aq}}^0} \int_{-\infty}^0 \left(-B e^{\sqrt{\frac{p}{D}} x} \right) dx \quad (175)$$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{RC_{\text{aq}}^0} \int_{-\infty}^0 \left(\left(\frac{k_f k_c}{k_r + k_c} \right) \frac{C_{\text{aq}}^0}{p} \left/ \left[\mathcal{D}q + \frac{k_f k_c}{k_r + k_c} \right] \right. \right) e^{qx} dx \quad (176)$$

$$\Leftrightarrow \frac{3}{R} \frac{\left(\frac{k_f k_c}{k_r + k_c} \right)}{\left(\mathcal{D}q + \frac{k_f k_c}{k_r + k_c} \right) pq} = \frac{3}{R} \frac{X}{(\mathcal{D}q + Y)pq} = \frac{3}{R} \frac{X}{\left(\frac{Y}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)^2} \frac{\left(\frac{Y}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)^2}{\sqrt{p} \cdot p \left(\sqrt{p} + \frac{Y}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)} \quad (177)$$

Par transformée de Laplace inverse, nous obtenons l'équation finale :

$$r = \frac{C_{\text{aq}}^0 - C_{\text{aq}}(t)}{C_{\text{aq}}^0} = \frac{3}{R} \left\{ \frac{\mathcal{D}(k_c + \frac{k_f}{D})}{k_f k_c} \left[\frac{2k_f k_c}{\sqrt{\pi}(k_c + \frac{k_f}{D})} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}}} - 1 + f \left(\frac{k_f k_c}{(k_c + \frac{k_f}{D})} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}}} \right) \right] \right\} \quad (178)$$

avec $f : x \rightarrow \exp^{x^2} \operatorname{erfc}^x$.

G.2 Calcul pour le modèle de la goutte parfaitement agitée

Pour rappel, dans le cas d'une goutte considérée comme parfaitement agitée, le gradient de concentration est considéré comme se trouvant uniquement dans la phase continue. La continuité du flux de transfert peut alors s'écrire :

$$\text{En FAC} \quad J = k_f \cdot C_+(t) - k_r \cdot C_{\text{org}}^d = k_c \cdot (C_{\text{aq}}^c - C_+(t))$$

$$\text{En FOC} \quad J = k_f \cdot C_{\text{aq}}^d - k_r \cdot C_-(t) = k_c \cdot (C_-(t) - C_{\text{org}}^c)$$

Les concentrations ont donc pour expression :

$$C_{\text{aq}}^c = \text{cst} = \frac{C_{\text{org}}^{\text{eq}}}{D} \Leftrightarrow C_+(t) = \frac{k_c C_{\text{aq}}^c + k_r C_{\text{org}}^d}{k_f + k_c} = \frac{k_c \frac{C_{\text{org}}^{\text{eq}}}{D} + k_r C_{\text{org}}^d}{k_f + k_c} \quad (179)$$

$$C_{\text{org}}^c = 0 \Leftrightarrow C_-(t) = \frac{k_f C_{\text{aq}}^d + k_c C_{\text{org}}^c}{k_r + k_c} = \frac{k_f C_{\text{aq}}^d}{k_r + k_c} \quad (180)$$

Le modèle est obtenu par bilan matière selon le sens du transfert :

$$\text{En FAC} \quad \frac{dC_{\text{org}}^d(t)}{dt} = -\frac{S_{\text{goutte}}}{V_{\text{goutte}}} J \quad ; \quad r_{\text{continue} \rightarrow \text{goutte}} = \frac{C_{\text{org}}(t)}{C_{\text{org}}^{\text{eq}}} \quad (181)$$

$$\Leftrightarrow dC_{\text{org}}^d(t) = -\frac{3}{R} k_c \cdot \left(\frac{C_{\text{org}}^{\text{eq}}}{D} - \frac{k_c \frac{C_{\text{org}}^{\text{eq}}}{D} + k_r C_{\text{org}}^d}{k_f + k_c} \right) dt = -\frac{3}{R} \frac{k_c k_f}{D(k_c + k_f)} \cdot (C_{\text{org}}^{\text{eq}} - C_{\text{org}}^d) dt \quad (182)$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_{\text{org}}(t)}{C_{\text{org}}^{\text{eq}}} = 1 - \exp \left(-\frac{3}{R} \left(\frac{k_c k_f}{D(k_c + k_f)} \right) t \right) \quad (183)$$

$$\text{En FOC} \quad \frac{dC_{\text{org}}^d(t)}{dt} = -\frac{S_{\text{goutte}}}{V_{\text{goutte}}} J \quad ; \quad r_{\text{goutte} \rightarrow \text{continue}} = \frac{C_{\text{aq}}^0 - C_{\text{aq}}(t)}{C_{\text{aq}}^0} \quad (184)$$

$$\Leftrightarrow dC_{\text{aq}}^d(t) = -\frac{3}{R} k_c \cdot \left(\frac{k_f C_{\text{aq}}^d}{k_r + k_c} \right) dt \quad (185)$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_{\text{aq}}^0 - C_{\text{aq}}(t)}{C_{\text{aq}}^0} = 1 - \exp \left(-\frac{3}{R} \left(\frac{k_c k_f}{k_c + k_r} \right) t \right) \quad (186)$$

D représente le coefficient de distribution du soluté entre les deux phases avec $D = \frac{k_f}{k_r}$.

