



LTSM – Laboratoire tri ionique par les systèmes moléculaires auto-assemblés

Impact de la position et du degré de ramification sur l'extraction de l'uranium par les amines tertiaires. Une étude supramoléculaire et thermodynamique.

E. Guerinoni¹, Z. Lu¹, F. Giusti¹, S. Dourdain¹, J.-F. Dufrêche¹, R. Motokawa², Y. Ueda², N. Aoyagi³, T. Zemb¹ and S. Pellet-Rostaing¹

1) ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France

2) Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195, Japan

3) Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Ibaraki 319-1195, Japan



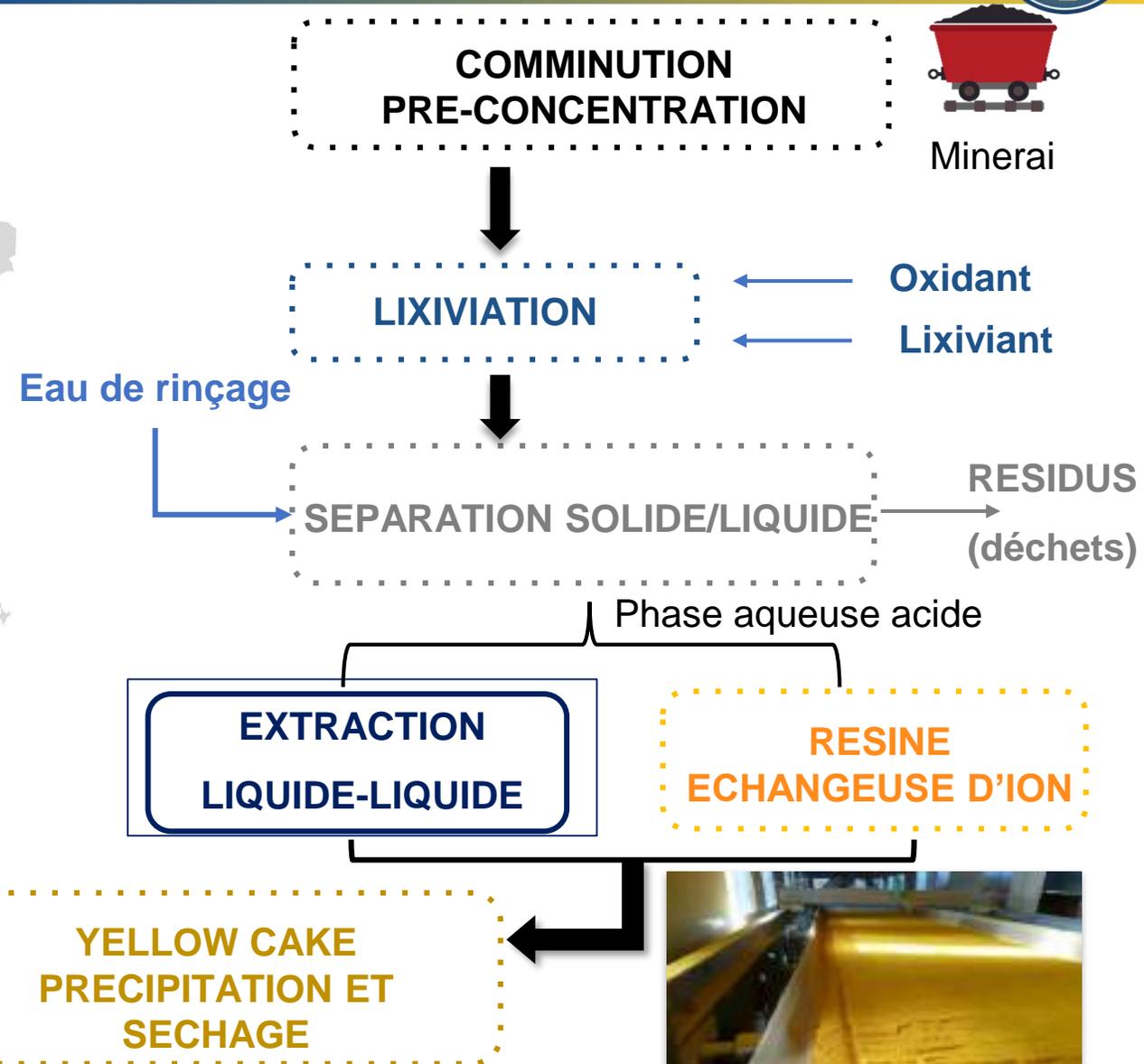
Production minière d'uranium et procédé AMEX



Orano (multinationale basée en France) exploite plusieurs mines dans le monde :



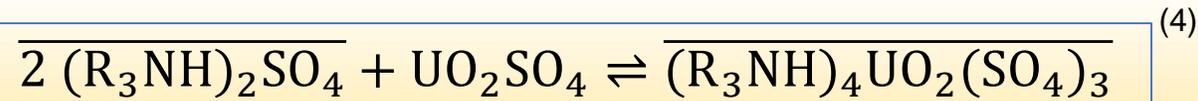
⇒ Procédé d'extraction = **AMEX**⁽¹⁻³⁾ (amine extraction) développé au cours des années 50 à l'ORNL (USA)



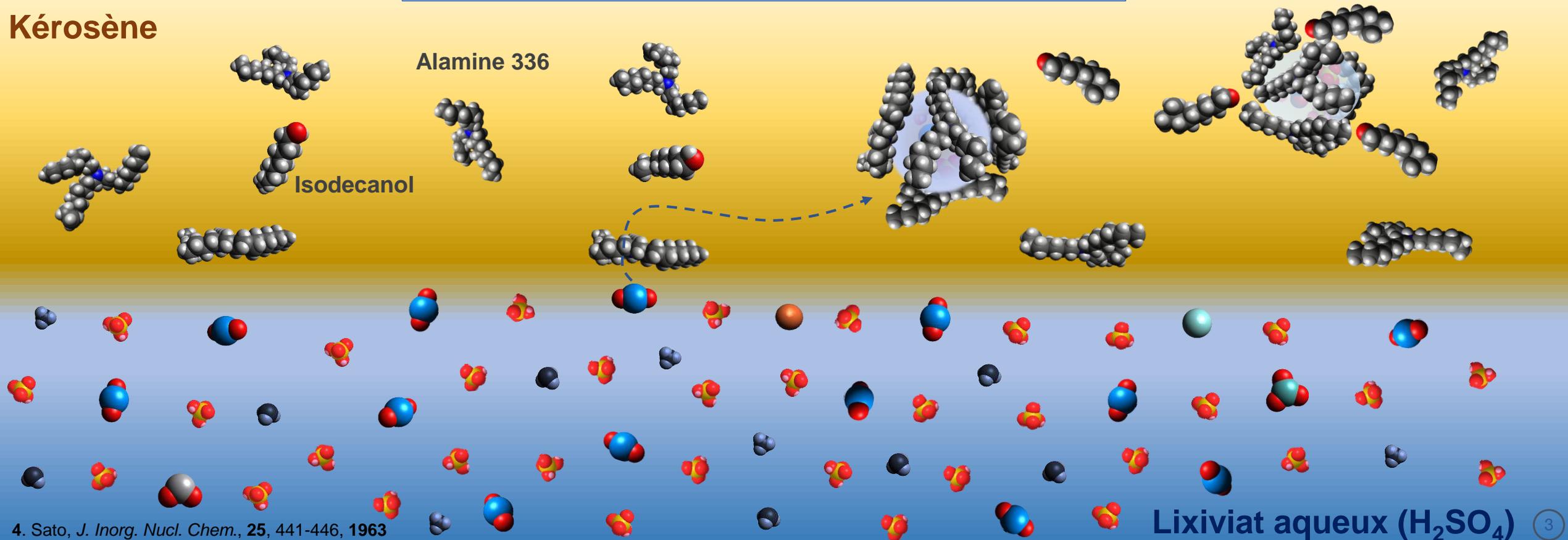
1. Crouse, D. J.; Brown, K. B. The Amex Process for Extracting Thorium Ores with Alkyl Amines. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51* (12)
2. Coleman, C. F.; Brown, K. B.; Moore, J. G.; Crouse, D. J. Solvent Extraction with Alkyl Amines. *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50* (12), 1756–1762
3. Shmidt, V. S. Amine Extraction; Moskova, **1970**

□ Le procédé AMEX

- Lixiviat = acide sulfurique + oxydes et cations métalliques (U, Th, Mo, V, Zr, Fe)
- Diluant = kérosène + modificateur de phase (MP) = isodécanol
- Extractant = mélange (C₈ + C₁₀) amines III (Alamine 336) voire ammoniums IV (Aliquat 336)



Kérosène



□ Impact carbone ↑↑

Evaporation
du diluant



Kérosène

Extractant + MP =
molécules organiques

Alamine 336

Isodecanol

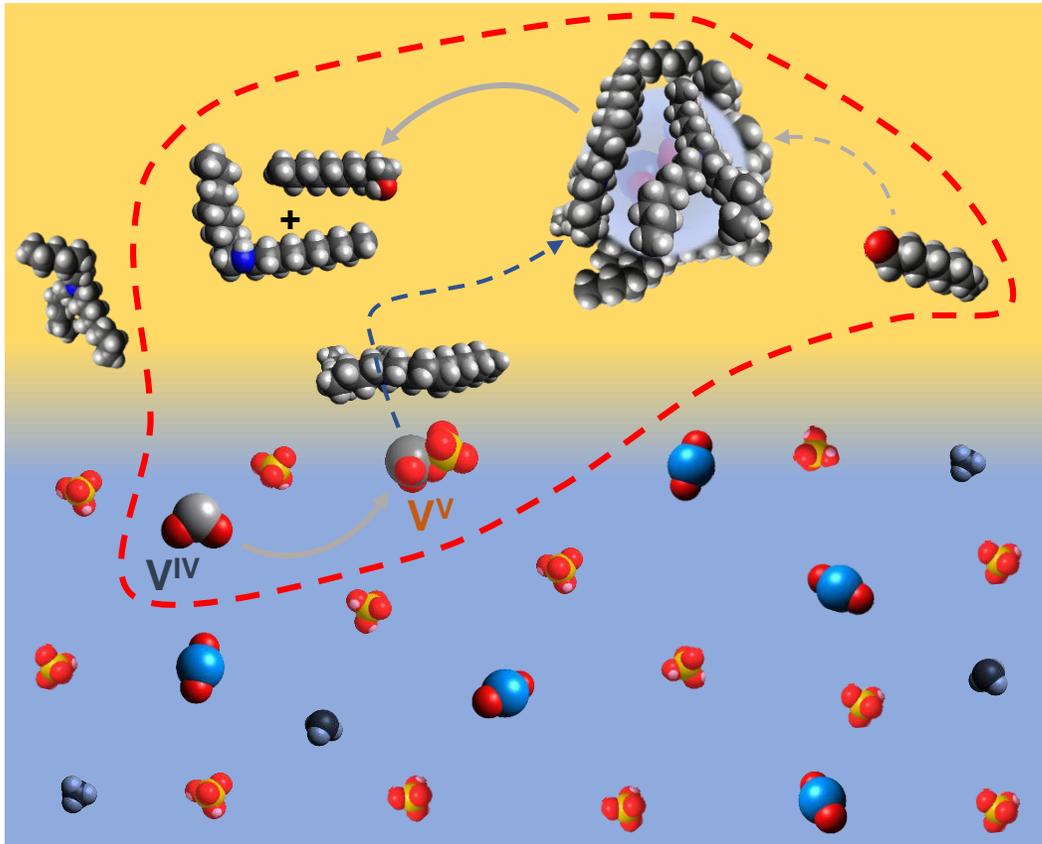
□ Sélectivité extraction ?

				
U	Fe	V	Mo	Zr

Lixiviat aqueux (H_2SO_4)

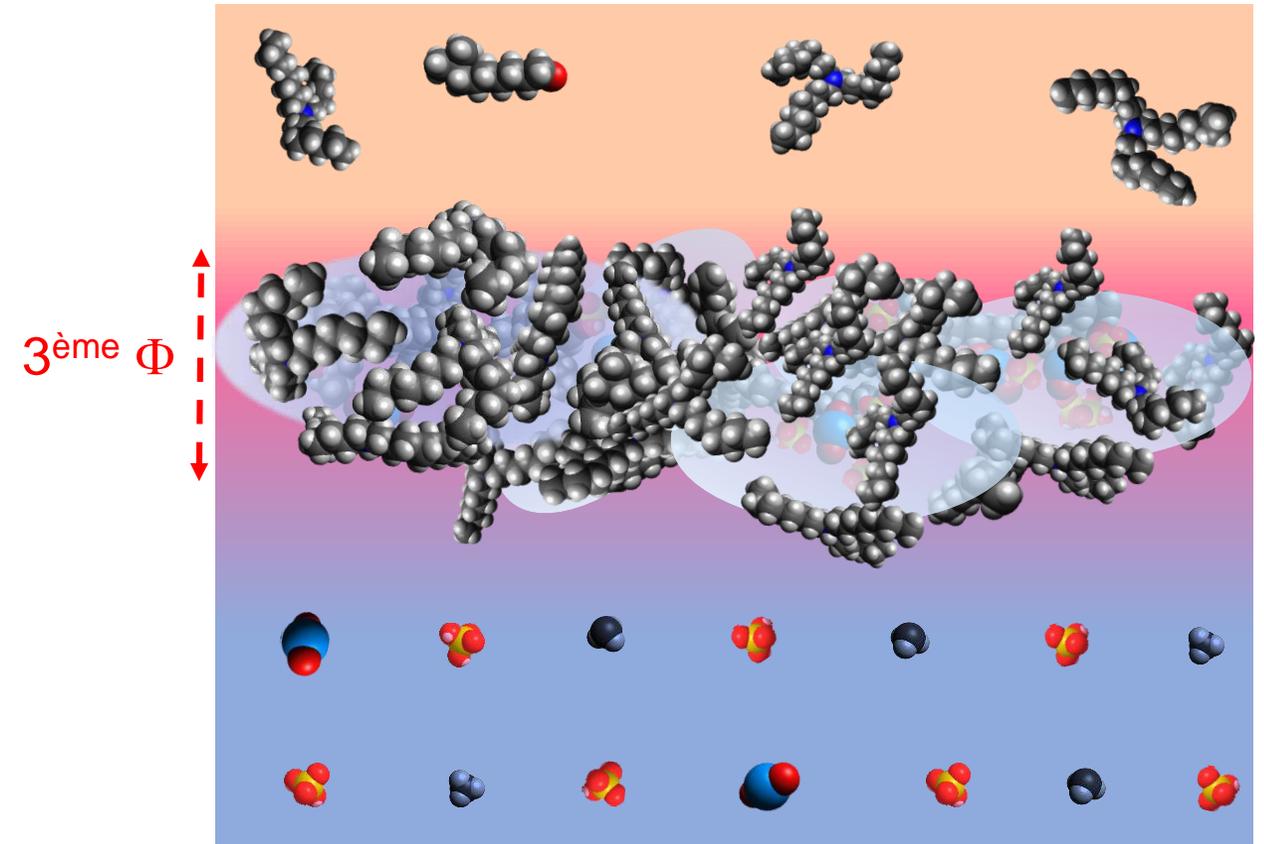
❑ Dégradation de l'extractant^(5,6)

- Catalysée par V^V + participation du MP
- 50 % alamine dégradés en 250 j
- Mélange amines II/III => sélectivité $\downarrow\downarrow$



❑ Formation de la troisième phase⁽⁷⁾

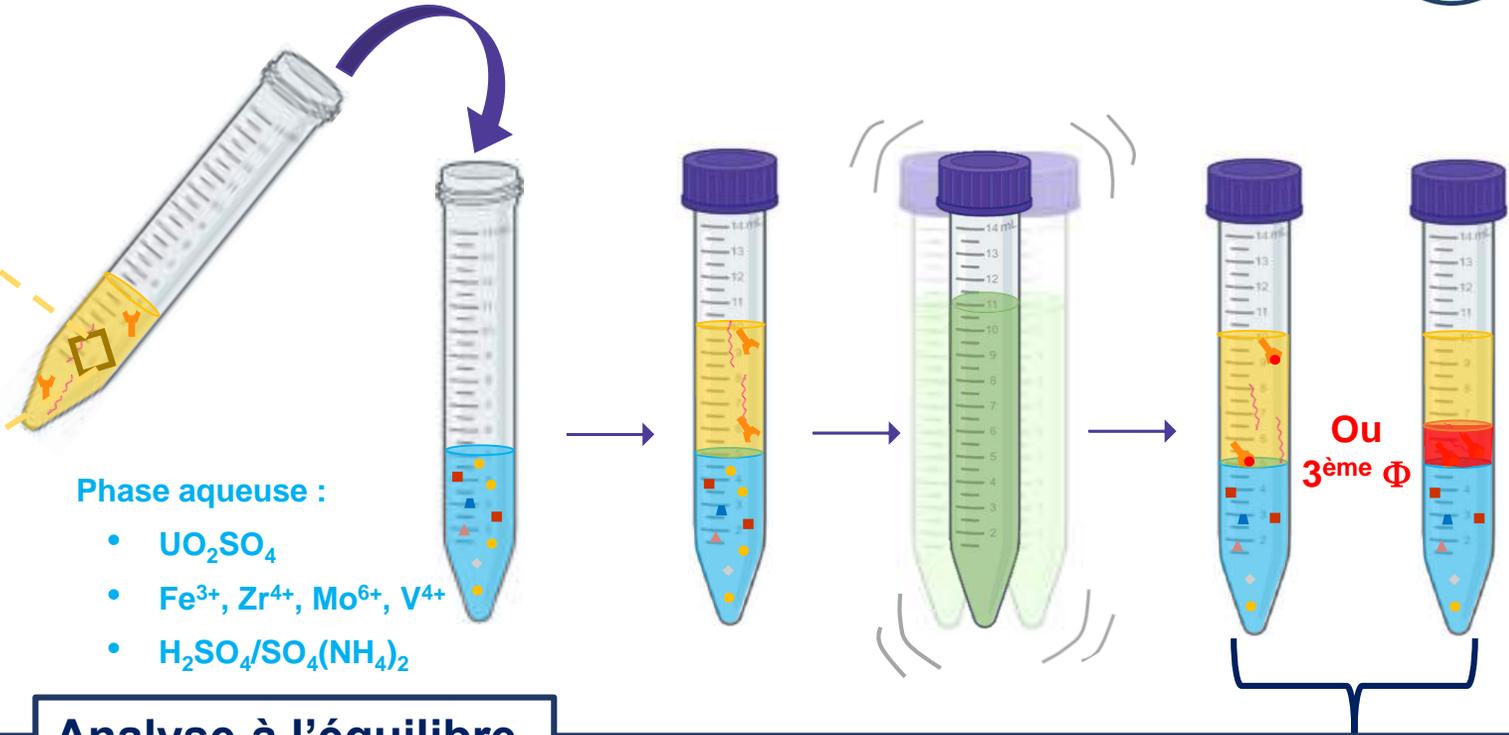
- Criticité (en aval du cycle)
- Efficacité et sélectivité $\downarrow\downarrow$
- Viscosité $\uparrow\uparrow$



❑ Rôle constituants ? Mécanisme ?

Phase organique :

- Extractant : trioctylamine
- Diluant : n-dodécane
- Modificateur de phase : 1-octanol

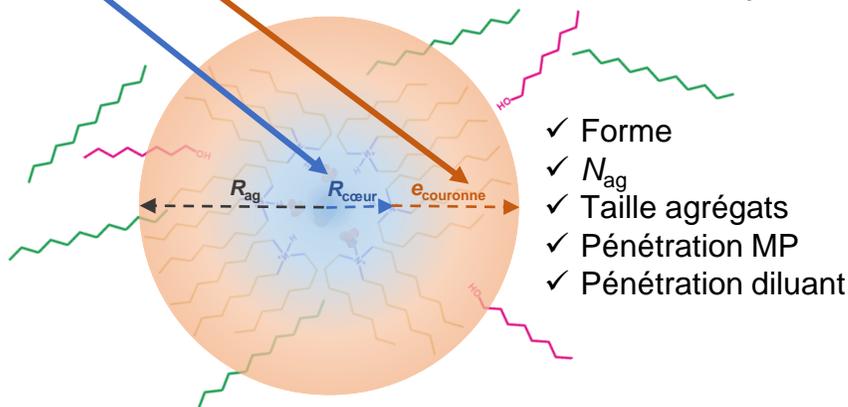


Phase aqueuse :

- UO_2SO_4
- Fe^{3+} , Zr^{4+} , Mo^{6+} , V^{4+}
- $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$

Analyse à l'équilibre

- SAXS/SANS => Propriétés colloïdales Φ_{org} ?



- pH-métrie/KF => Composition $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ Φ_{Org} ?
- $\log D = f(\log [\text{ligand}])$ => Stœchiométrie M:L ?
- $\ln K_{\text{ex}} = f(1/T)$ => ΔH° , ΔG° , ΔS°
- Tensiométrie => Propriétés de surface + CAC

- ICP => Distribution du métal $\Phi_{\text{Org}}/\Phi_{\text{aq}}$?

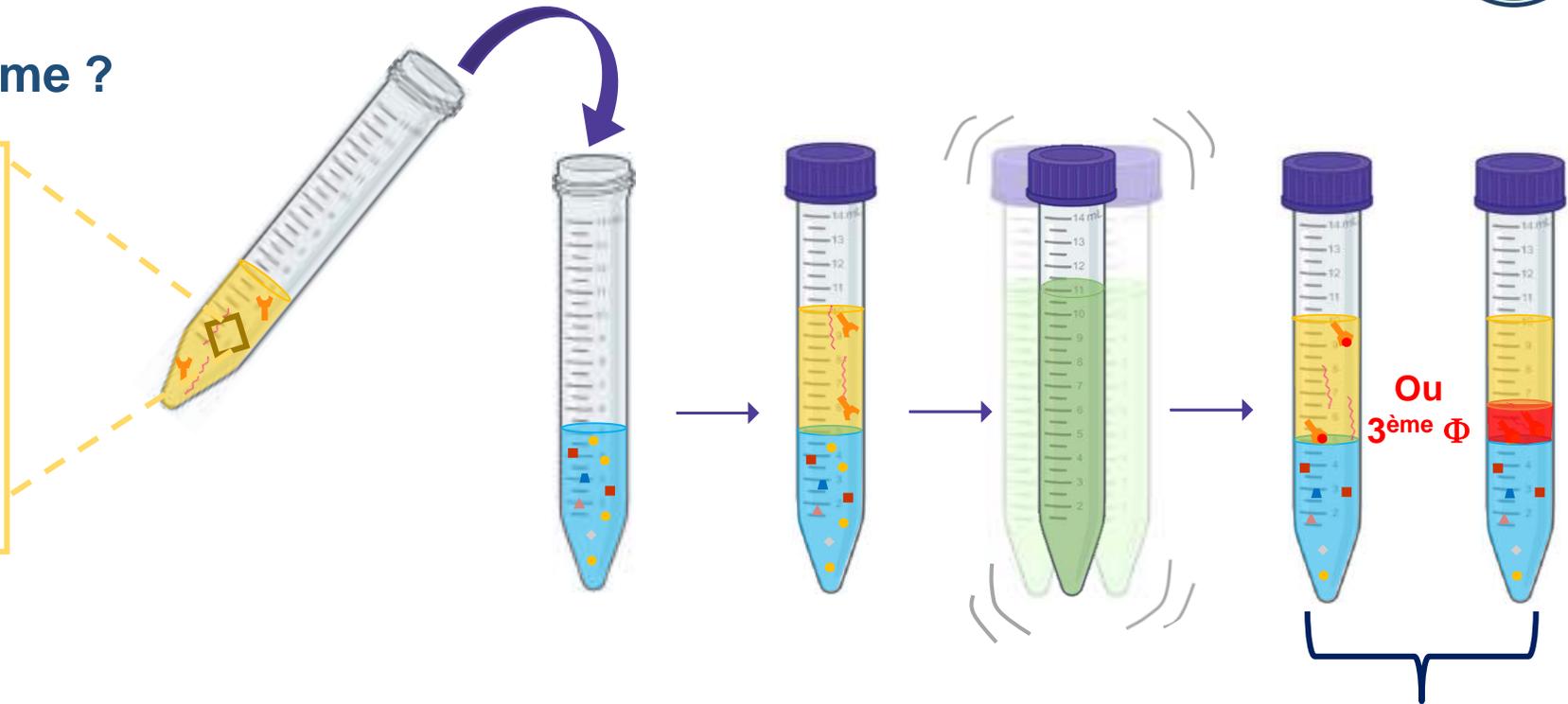
$$D_M = \frac{[M]_{\text{org}}}{[M]_{\text{aq}}} \Rightarrow \text{Efficacité}$$

$$FS_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \Rightarrow \text{Sélectivité}$$

❑ Rôle constituants ? Mécanisme ?

Phase organique :

- Extractant : Faire varier la structure
OU
- Diluant : Faire varier la longueur de chaîne
OU
- MP : Faire varier la structure

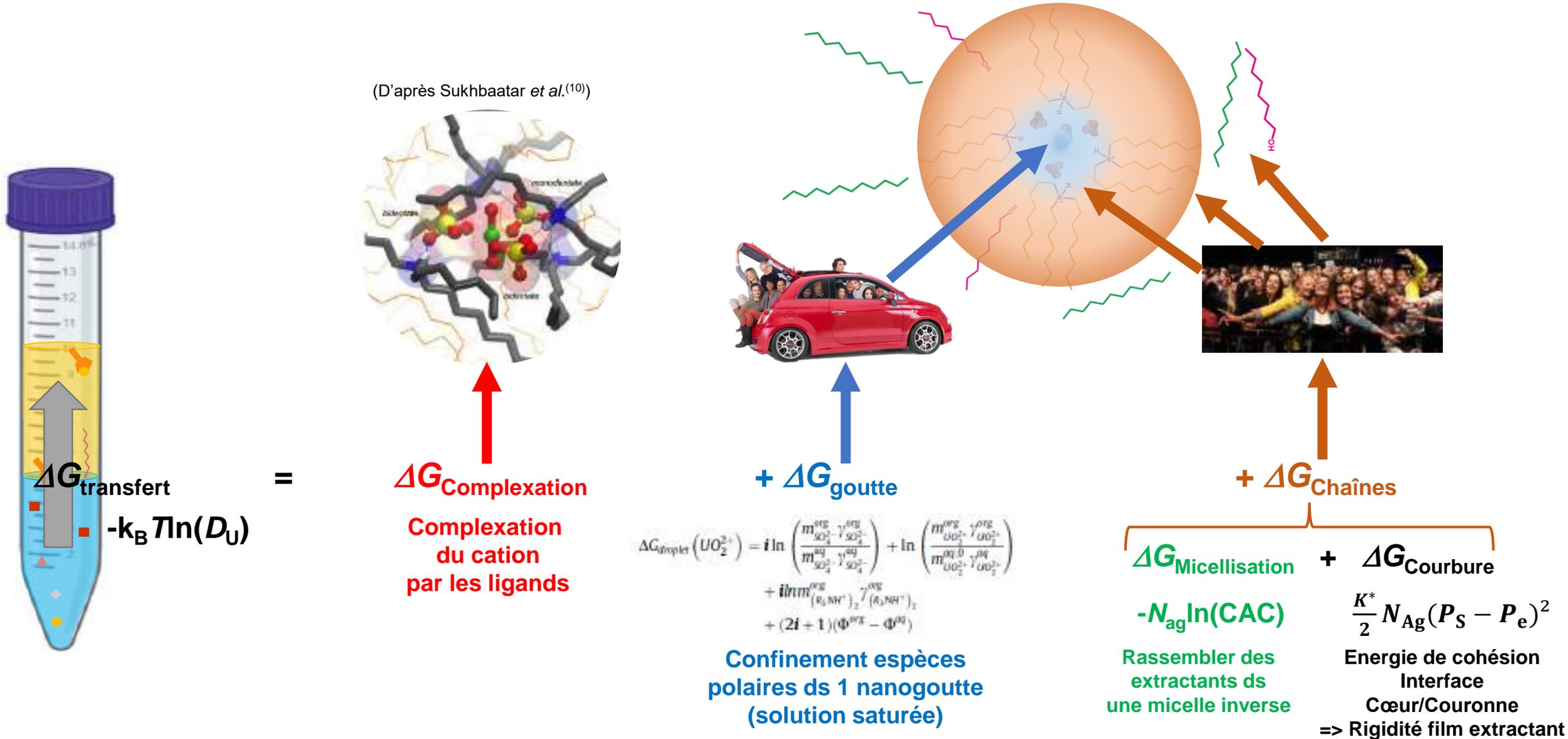


Analyse à l'équilibre

RATIONALISATION :
Mise en équation + analyse fine
de la thermodynamique du système
⇒ **lénaïque** : extraction = $f(\text{état colloïdal solvant})$

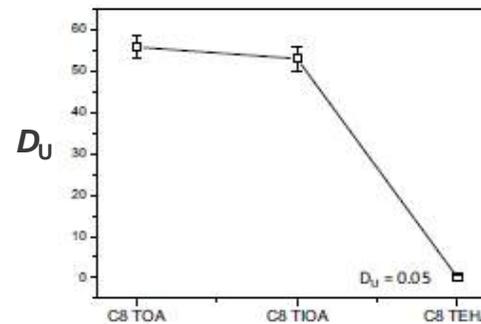
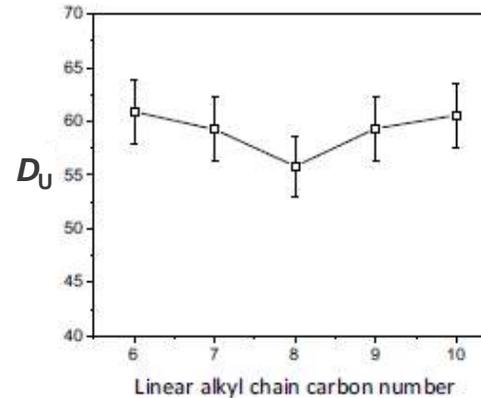
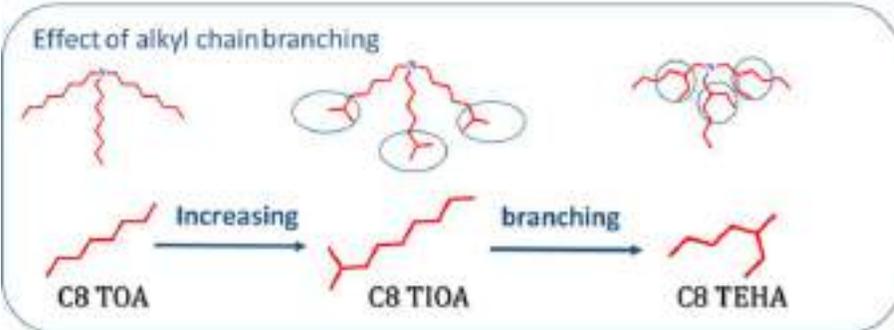
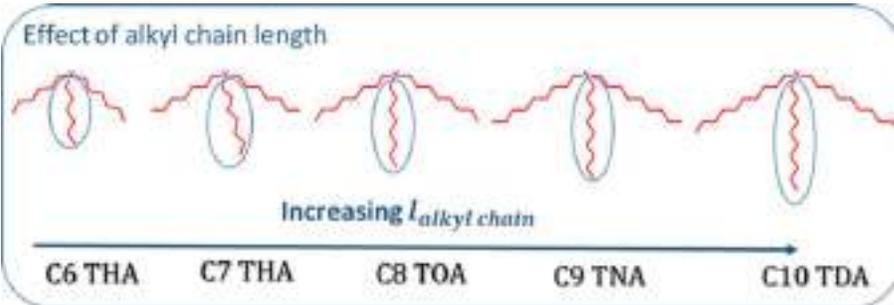
Collecte et traitement des données

Thèse Zijun Lu (2017-2020)
Thèse Elise Guérinoni (2020-2023)

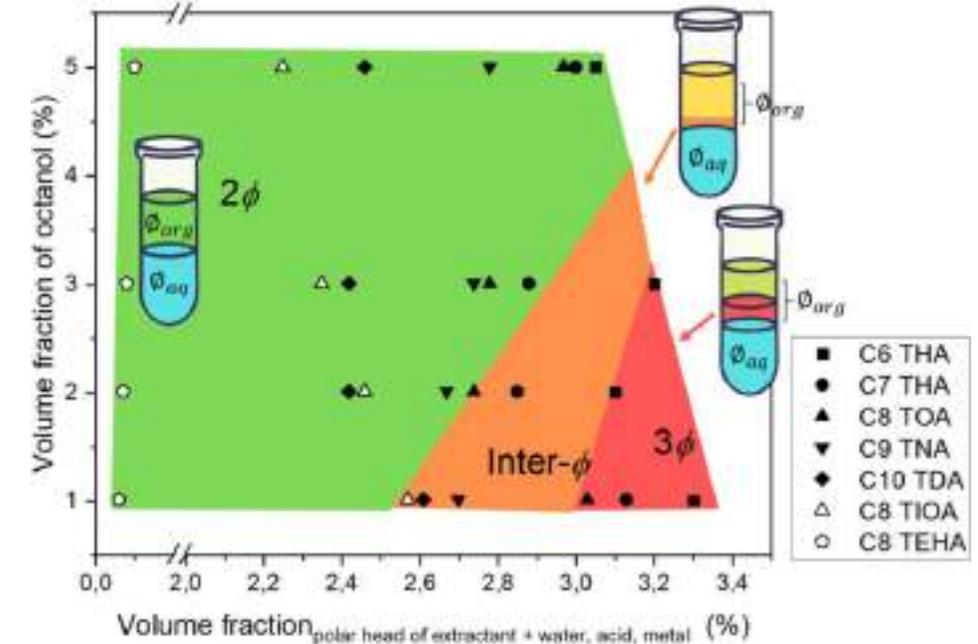


Contexte

- Sur la base de ce qui a été observé lors de travaux antérieurs⁽¹¹⁾ :



Conditions :
 [Amine] = 0,05-0,4 M
 [Octanol] = 1-5 % v/v
 [UO₂] = 10,5 mM
 pH = 1

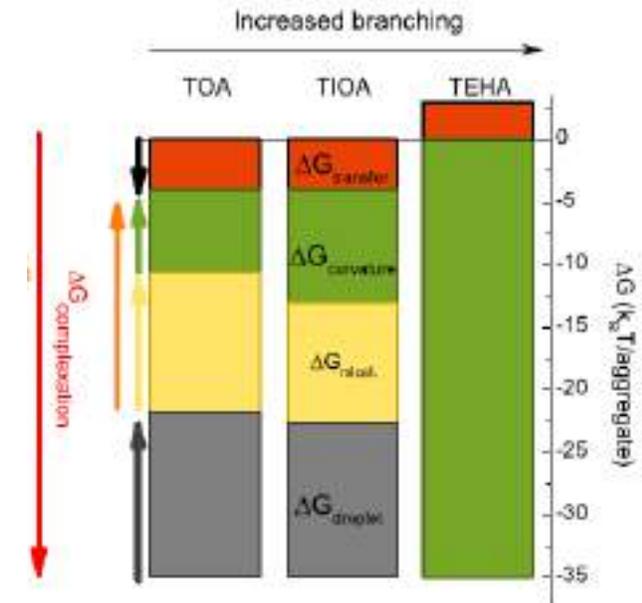
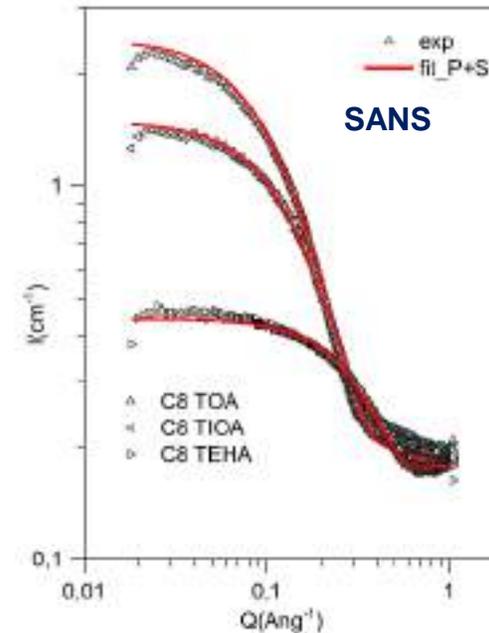
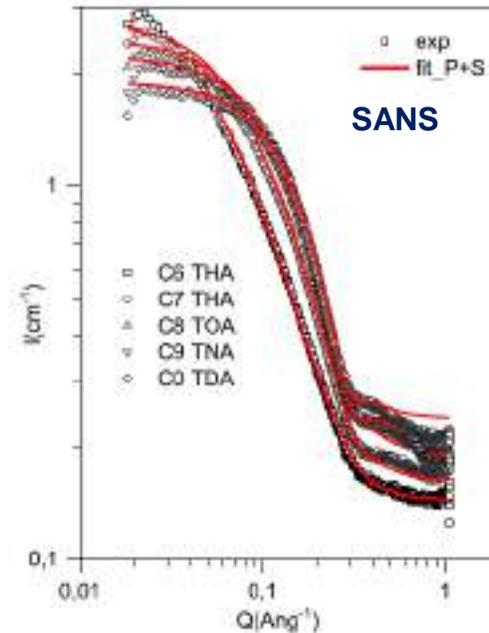
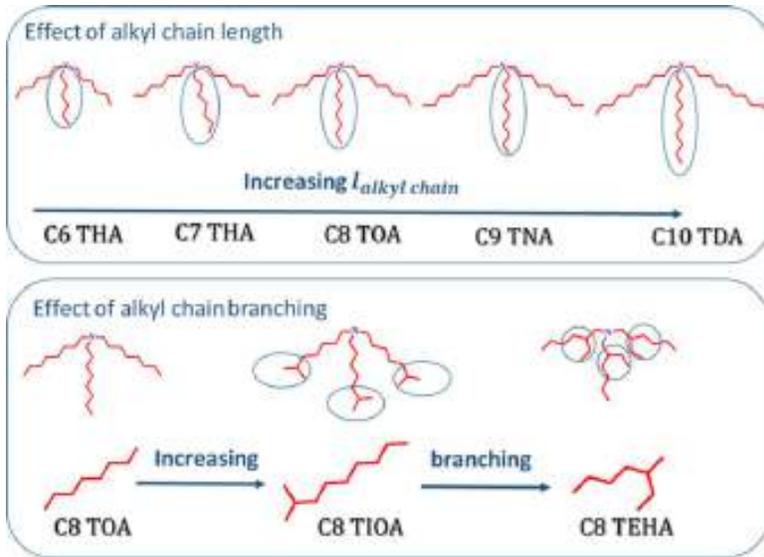


Ramification ou $\uparrow l_{alkyle}$
 => Stabilité phases à faible teneur de MP

- $Ex = f(l_{alkyle}) \Rightarrow$ Evolution D_U non monotone mais $\Delta_{DU} \sim$ erreur exp.
 $\Rightarrow l_{alkyle} \downarrow, [H^+]_{Org} \uparrow$ et $[H_2O]_{Org} \uparrow$
- $D_U = f(\text{topologie}) \Rightarrow$ Encombrement azote $\uparrow D_U \downarrow \downarrow$

Contexte

- Sur la base de ce qui a été observé lors de travaux antérieurs^(11,12) :



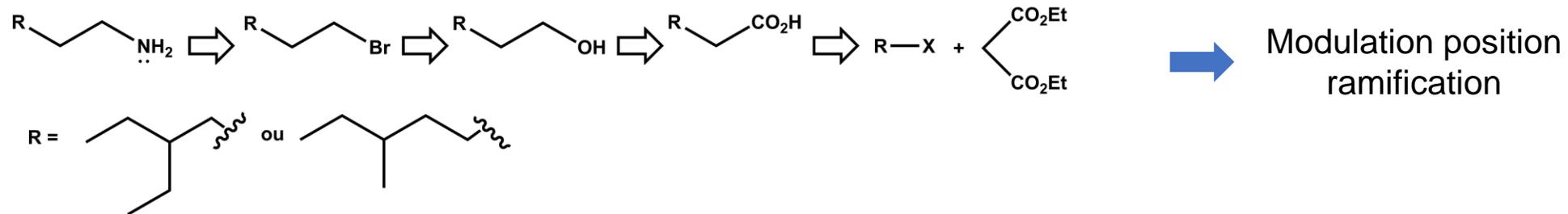
- Agrégation = $f(l_{alkyle}) \Rightarrow l_{alkyle} \downarrow R_{\text{core}} \uparrow$**
 $\Rightarrow l_{alkyle} \downarrow, [\text{H}^+]_{\text{Org}} \uparrow$ et $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{Org}} \uparrow$
- Agrégation = $f(\text{topologie}) \Rightarrow$ Encombrement azote $\uparrow N_{\text{ag}} \downarrow \downarrow$**
 $\Rightarrow \text{TEHA} = \text{monomère} (\Delta G_{\text{courbure}} \sim -\Delta G_{\text{complexation}} \gg 0)$

Contexte:

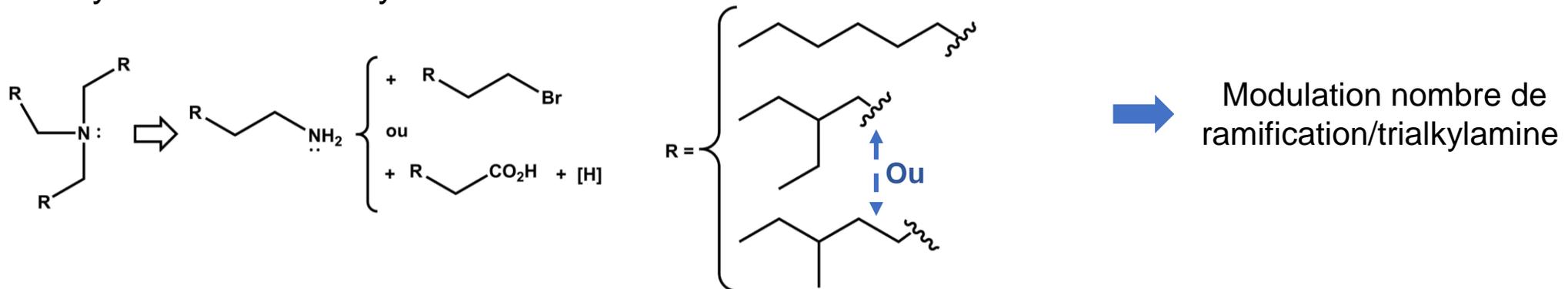
- Structure branchée = stabilité Φ à faible teneur en MP
- **Structure branchée = prévention de la dégradation de l'extractant ?**

Comprendre pour optimiser => disposer d'un extractant ramifié avec D_U et $FS_{U/Mn+} \gg 1$

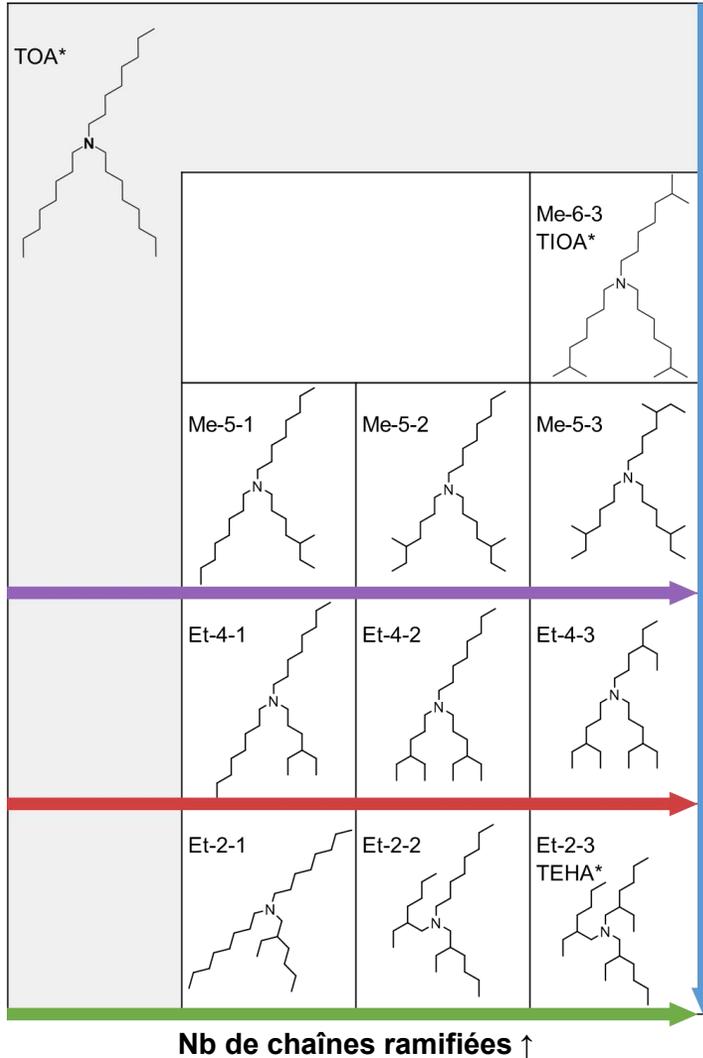
- Multiplier les structures => synthèse isomères C_8 ramifiés en position intermédiaire
 - Synthèse de la 4-éthylhexylamine et de la 5-méthylheptylamine (racémique)



- Synthèse des trialkylamines



□ Trialkylamines utilisées



□ Impact sur les propriétés d'extraction

			D_U	Sélectivité uranium/zirconium			Sélectivité uranium/molybdène		
				$FS_{U/Zr}$			$FS_{U/Mo}$		
Extraction uranium			108.8	3.2			2.8		
			60.3	3.4			2.7		
121.9	121.1	96.8	3.2	2.9	2.3	3.5	3.7	3.2	
124.9	85.5	71.1	2.8	2.3	2.1	3.6	2.7	2.4	
9.1	0.2	0.2	3.0	1.3	1.5	0.8	0.1	1.2	

Conditions : $[R_3N:] = 0,2 \text{ M}$; $[MP] = 5 \text{ \% v/v}$; $[UO_2] = 10,5 \text{ mM}$; $[M^{n+}] = 1,05 \text{ mM}$; $0,65 < \text{pH} < 1,4$

Conditions très favorables



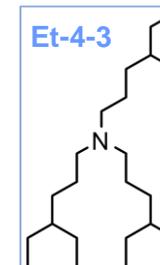
Conditions très défavorables

□ Impact sur la formation de 3^{ème} phase

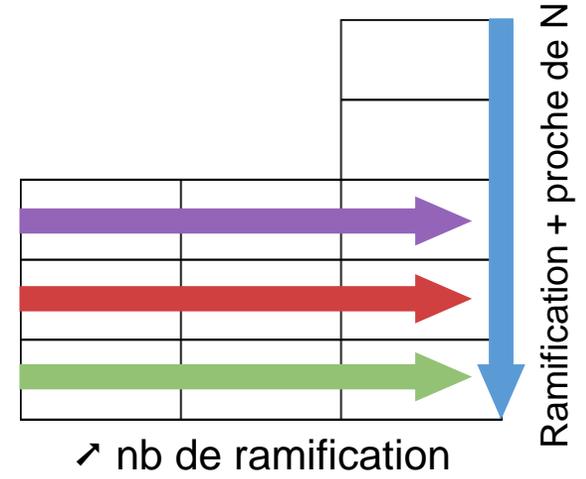
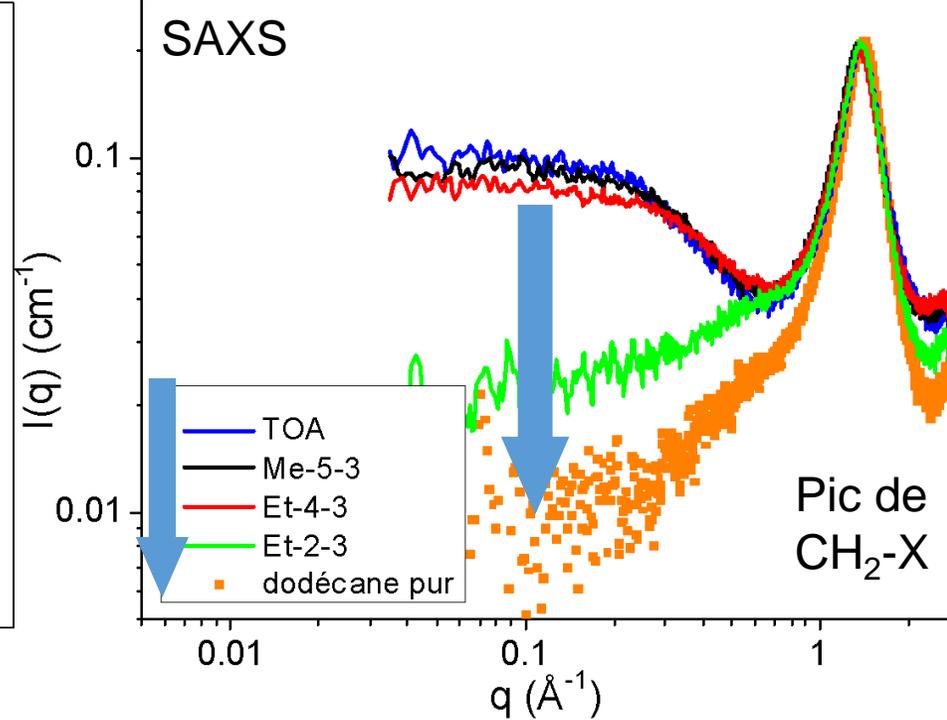
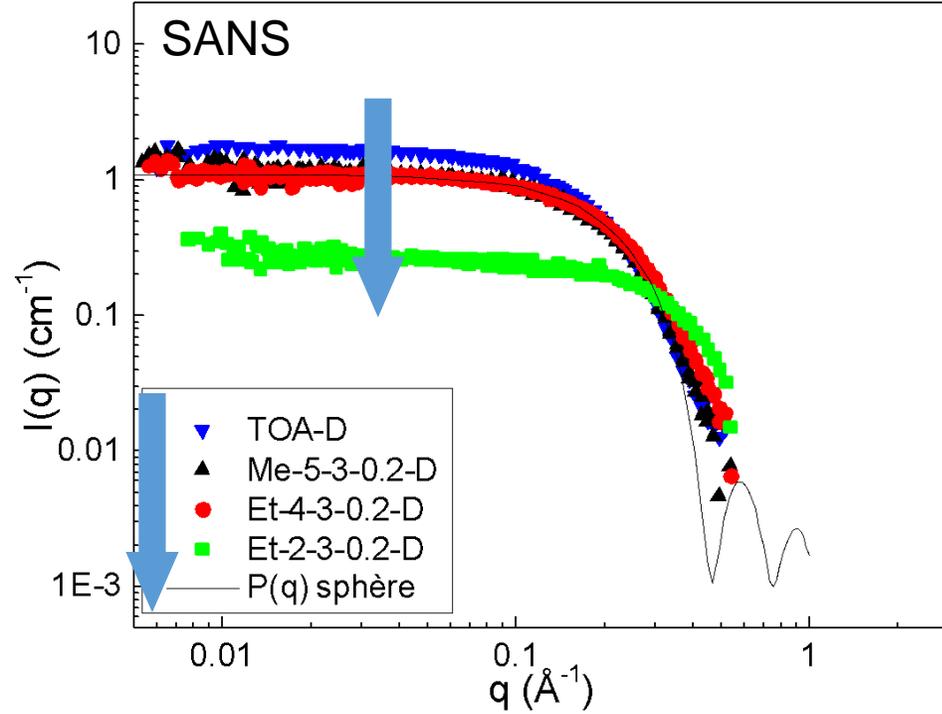
			[Ligand]
			0.10
			0.45
0.11	0.12	/	
0.11	0.22	> 1.05	
0.23	> 1.17	> 1.17	



Méthode visuelle : ajout de l'extractant jusqu'à formation d'une 3^{ème} phase macroscopique



- ⇒ Comprendre ?
- ⇒ Comment est structurée la phase organique ?
- ⇒ SAXS et SANS



Qualitativement :

- Signaux caractéristiques d'un objet sphérique
- Plus la ramification est proche de N, plus l'intensité diffusée baisse



Baisse $I(q) = \downarrow R_{ag}$ ou $\downarrow V_{ag}$? \Rightarrow Interprétation nécessite un ajustement des données

Structure de la phase organique

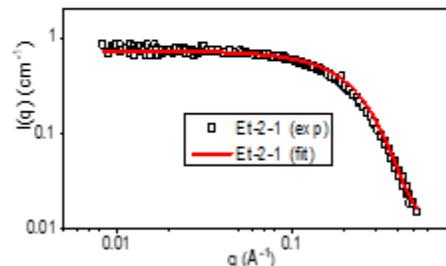
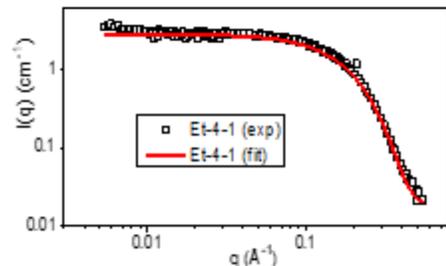
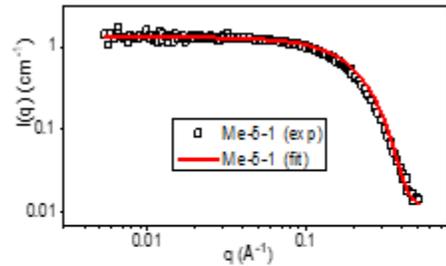
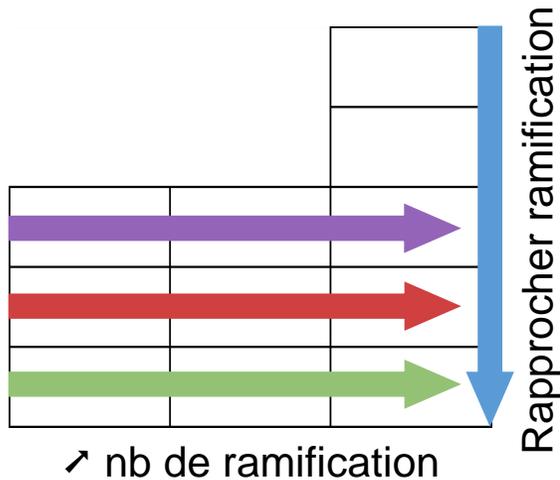


Ajustement des données SANS (Python) :

$$I(q) = \frac{N}{V_{\text{sondé}}}\rho^2V_{\text{obj}}^2 P(q)S(q)$$

Facteur de forme :
Sphère cœur-coquille

Facteur de structure :
Sphères dures ou sphères dures collantes de Baxter (attractive)



(a) Aggregation number N_{agg}

TOA			
3.9			Me-6-3
Me-5-1	3.6	3.8	3.6
Et-4-1	4.4	3.9	3.4
Et-2-1	2.3	1	1

(b) Aggregate radius R_{agg} ( )

TOA			
10.44			Me-6-3
Me-5-1	10.1	10.0	9.4
Et-4-1	9.3	9.9	9.5
Et-2-1	8.8	6.1	6.0

(c) Core radius R_{core} ( )

TOA			
5.5			Me-6-3
Me-5-1	4.8	4.9	4.6
Et-4-1	5.0	4.5	4.5
Et-2-1	3.4	1.9	1.4

(d) Shell thickness Δr_{shell} ( )

TOA			
5.6			Me-6-3
Me-5-1	5.3	5.1	4.9
Et-4-1	4.2	5.4	5.0
Et-2-1	5.3	4.1	4.6

(e) Diluent penetration x

TOA			
1.3			Me-6-3
Me-5-1	1.2	0.9	0.9
Et-4-1	0	0.9	0.9
Et-2-1	1.5	0.5	0.5

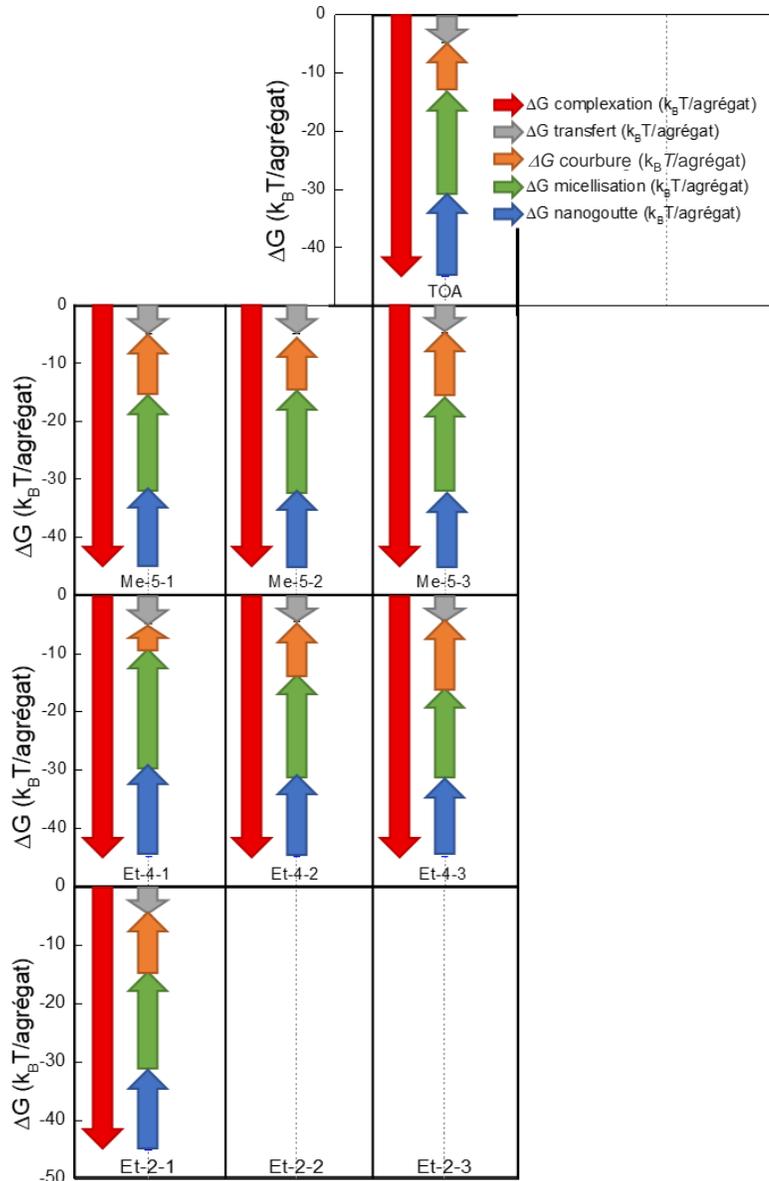
(f) Stickiness parameter τ^{-1} ($k_B T$)

TOA			
5.9			Me-6-3
Me-5-1	1.3	1.1	H.S
Et-4-1	13.3	H.S	H.S
Et-2-1	H.S	H.S	H.S

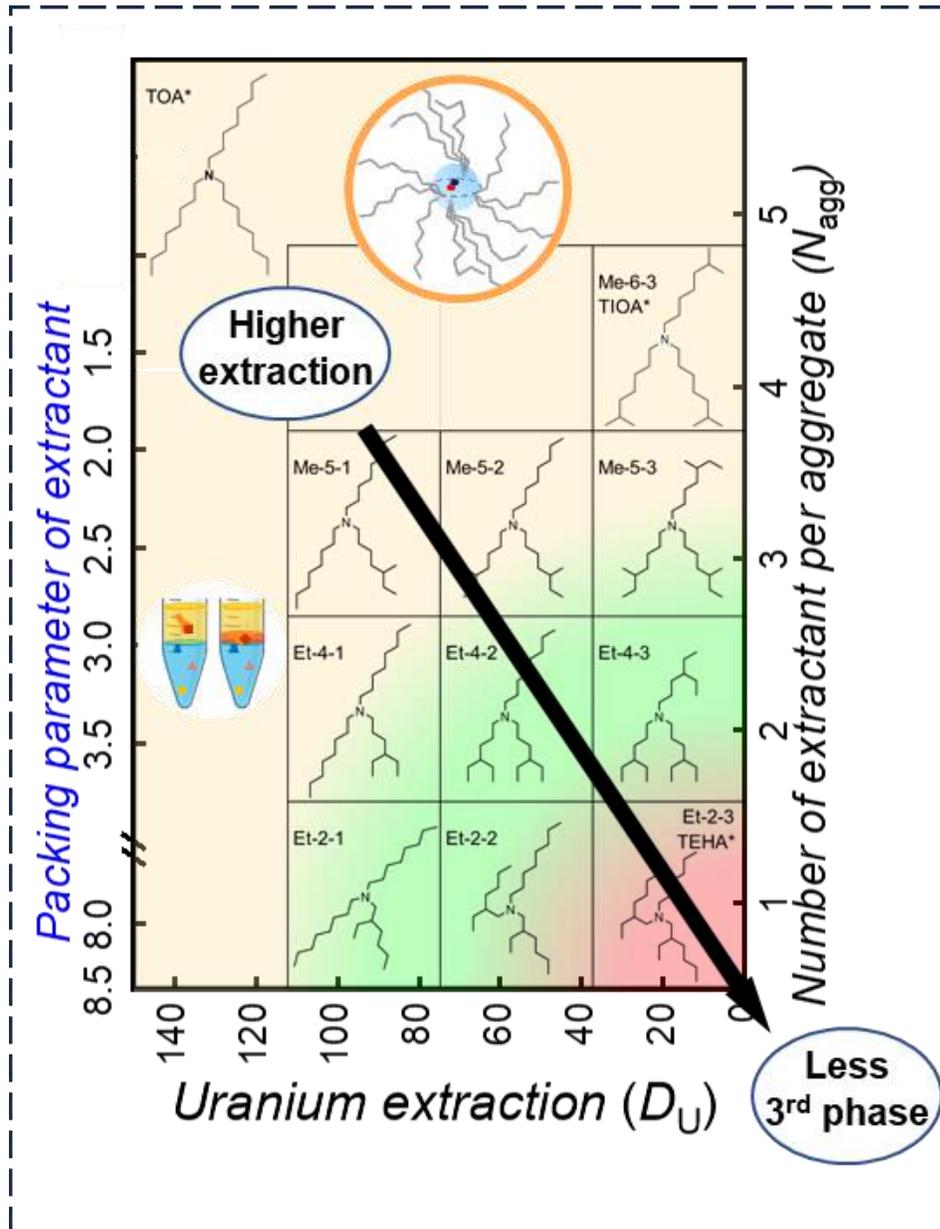
↘ Tendence globale pas toujours v erifi e

- Nb de ramification et proximité à $N \uparrow$
- $\Rightarrow R_{ag}$ et $N_{ag} \downarrow$
- \Rightarrow Pénétration diluant et interaction attractive \downarrow
- \Rightarrow Objets plus petits et moins enclins à la 3 me phase

$$\Delta G_{\text{transfert}} = \Delta G_{\text{Complexation}} + \Delta G_{\text{goutte}} + \Delta G_{\text{Chaînes}} (\Delta G_{\text{micellisation}} + \Delta G_{\text{courbure}})$$



- $\Delta G_{\text{complexation}} \ll 0$ (typiquement exergonique)
- $\Delta G_{\text{complexation}} \ll \Delta G_{\text{transfert}} < 0$ (« faiblement » exergonique)
- Freins endergoniques au transfert :
 - $\Delta G_{\text{micellisation}}$ = frein majoritaire (diminution d'entropie du système induite par l'agrégation)
 - ΔG_{goutte} : varie peu avec la topologie
 - $\Delta G_{\text{courbure}}$: varie le plus avec la topologie (pénétration du diluant et rigidité du film d'extractant)



1 ou 2 chaînes ramifiées loin de l'azote

- Amélioration du facteur de séparation
- Agrégation favorisée
- Formation de 3^{ème} phase

Ramification éthyle loin de l'azote

- $\Delta G_{courbure}$ augmente, agrégat plus rigide
- Interactions attractives diminuent
- Moins de 3^{ème} phase
- Extraction efficace

Ramification proche de l'azote

- $\Delta G_{courbure}$ trop élevée, agrégation impossible
- Pas d'extraction

- ⇒ Ajuster [MP] pour optimiser R_{ag} et FS
- ⇒ Synthèse et caractérisation propriétés Et-3 et Me-4
- ⇒ Synthèse/caractérisation hybrides C_8 Et-n/Me-m

Le LTSM :



Experts iénaïque :

T. Zemb (LTSM)
J.-F. Dufrêche

Le JAEA :

R. Motokawa
Y. Ueda
N. Aoyagi,

Le GDR PROMÉTHÉE

Les tutelles :

