

Université de Strasbourg
Ecole doctorale de physique et chimie-physique



THESE

Présentée par

Emilie JOBIN

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Chimie

Extraction d'actinides et de lanthanides par des liquides ioniques, fonctionnalisés ou non

Soutenue le 15 octobre 2009, devant la commission d'examen

Pr. Michel BURGARD

Président

Dr. Gilles MONTAVON

Rapporteur externe

Dr. Jean AUPIAIS

Rapporteur externe

Dr. Isabelle BILLARD

Directrice de thèse

Dr. Clotilde GAILLARD

Membre invité

Dr. Ali OUADI

Membre invité

AVERTISSEMENT

Ce manuscrit a été révisé conformément aux souhaits du Jury. Le travail de réécriture a conduit à la suppression de quelques figures, certaines ayant été seulement déplacées. Par ailleurs, deux tableaux ont été ajoutés, si bien que la numérotation lexicographique des figures et tableaux présente quelques « trous » et inversions qui ne sont pas des erreurs.

Merci à I. B. et C. G pour leur travail

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le groupe de Chimie Nucléaire du département de recherches subatomique de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC). C'est pourquoi je tiens à remercier son directeur Monsieur Gilles Duplâtre pour l'accueil qu'il m'a réservé.

Le plus grand de tous mes mercis revient à Madame Isabelle Billard, directrice de recherches au CNRS, pour avoir dirigé cette thèse. Tu as su me guider durant ces trois années et j'ai beaucoup appris à ton contact.

Puis je souhaite remercier Monsieur Michel Burgard, Professeur à l'université de Strasbourg et plus particulièrement à l'ECPM, de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse après m'avoir eue comme élève.

Je remercie également Messieurs Jean Aupiais, chercheur-enseignant au CEA de Bruyères-le-Châtel, et Gilles Montavon, chargé de recherches à SUBATECH – Ecole des mines de Nantes, d'avoir accepté d'être membre du jury et rapporteurs de thèse.

J'adresse un remerciement spécial à l'intention d'Ali Ouadi qui m'a épaulée et soutenue tout au long de ce travail. Ta joie et ta bonne humeur ont été d'un grand secours dans les moments difficiles.

Je tiens aussi à remercier Clotilde Gaillard pour son aide et sa disponibilité. Nos discussions ont toujours été des plus enrichissantes.

Un grand merci également à Olivier Courson pour le temps qu'il a bien voulu m'accorder et dont l'expérience m'a profité en bien des points.

Je tiens aussi à remercier les membres du laboratoire de Chimie-Physique, Département des Sciences Analytiques, IPHC et en particulier Françoise Arnaud-Neu, Véronique Hubscher et Sylvia Michel qui après m'avoir très agréablement accueillie lors de mon stage de master 2, ont eu la gentillesse de m'accueillir à nouveau le temps de quelques mesures.

J'adresse également un merci à Cédric Muller pour son aide en matière d'informatique, sa disponibilité et sa bonne humeur.

Je tiens ensuite à remercier tout particulièrement et chaleureusement l'ensemble du personnel et des thésards de la CHNU, en particulier Sylvia Georg, Geneviève Wernert (notre maman), Isabelle Fabing, Eric Halter et les autres pour leur soutien et leur présence qui ont contribué à rendre ses trois années inoubliables.

Enfin mes pensées vont vers mes parents qui ont toujours été là pour moi, et m'ont soutenu dans mes choix et vers mon homme, Antoine, sans qui la vie serait bien différente.

RESUME DE THESE

EXTRACTION D'ACTINIDES ET DE LANTHANIDES PAR DES LIQUIDES IONIQUES, FONCTIONNALISES OU NON

Cette thèse s'inscrit dans la perspective du renouveau de l'énergie nucléaire et du développement de procédés plus respectueux de l'environnement. Ceci passe notamment par le remplacement des solvants organiques volatils (COV) actuels, tel le dodécane utilisé dans le procédé PUREX, par des solvants plus « verts ». C'est pourquoi un intérêt grandissant est porté aux liquides ioniques (LI) qui sont non-volatils, non inflammables et présentent une bonne tenue à la radiolyse.

Ce travail possède ainsi un double objectif pratique et théorique : explorer de nouvelles voies de retraitement des déchets nucléaires et comprendre la chimie à l'œuvre dans les LI. La présentation de cette étude se structure en six parties : dans les deux premiers chapitres sont présentées respectivement certaines propriétés physico-chimiques des LI et la bibliographie des LI en tant que phase d'extraction. Le chapitre suivant est consacré aux techniques expérimentales. Le quatrième chapitre rassemble les résultats expérimentaux sur trois des systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse : TBP/ UO_2^{2+} /LI $\text{C}_4\text{mimTF}_2\text{N}$, $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$ et $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. Une cinquième partie expose les diverses tentatives de modélisation du mécanisme d'extraction du système UO_2^{2+} /TBP/ $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Enfin dans un dernier chapitre, la capacité d'extraction de divers LI fonctionnalisés (TSIL) synthétisés au laboratoire, principalement vis-à-vis de U(VI) mais également de Am(III) et de Eu(III) a été étudiée.

A travers cette thèse, la chimie dans les LI montre sa grande complexité de par l'observation d'espèces chimiques pas ou peu connues dans d'autres solvants. Cette étude expose également la faisabilité du remplacement des COV par des LI.

ABSTRACT

ACTINIDES AND LANTHANIDES EXTRACTION BY IONIC LIQUIDS

Two of the main questions of this century are the increasing demand of energy and a best respect of the environment. To respond to the first one the development of the nuclear energy is considered by many countries. In this framework, the replacement of the classical volatile solvents, like dodecane used in the PUREX process, by "greener" ones must be the next step. Ionic liquids (IL) appear, through their properties (non volatility, non flammability, good radiation resistance) to be good candidates for the replacement. A great interest is then shown to this new class of solvents.

This work leads to a practical and theoretical double objective: to explore some new ways for the retreatment of nuclear wastes and to understand the chemistry in ionic liquids. The presentation of this study comprises six parts: some principal properties of ionic liquids are exposed in the first chapter. Then the results of their utilisation as extraction phases are detailed in a second part. The next chapter is devoted to the experimental methods and techniques used in this study. The experimental results about three extraction systems: $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{IL}$ $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$ and $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ constitute the fourth part. The mechanism of the first system in $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ was attempted to be modelled in a fifth chapter. Finally in a last part the extraction capacities toward uranium, americium and europium of four functionalised ionic liquids were investigated.

Through this thesis we show the complexity of the chemistry in ionic liquids. Indeed some new species have been observed and in many cases the mechanism of the extraction implies at least two extracted complexes. Moreover the feasibility of the replacement of classical organic solvents by ionic liquids has been proved.

PLAN

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I. Les liquides ioniques, une nouvelle classe de solvants.</u>	
I. Contexte	3
II. Description	3
III. Propriétés physico-chimiques	4
III.1. Structure des LI en phase liquide	5
III.2. Température de fusion et stabilité thermique	5
III.3. Densité	7
III.4. Viscosité	8
III.5. Miscibilité à l'eau	9
III.6. Toxicité	11
III.7. Tenue à la radiolyse	12
III.8. Relation structure-propriétés	12
IV. Conclusion du chapitre 1	14
<u>CHAPITRE II. L'extraction liquide/liquide</u>	
I. Extraction liquide-liquide : généralités	19
I.1. Définition du coefficient de distribution	19
I.2. Les types d'extraction	20
I.2. 1. Les extractions par échange de cations	20
I.2. 2. Les extractions par échange d'anions	21
I.2. 3. Les extractions non compensées	21
I. 3. La méthode des pentes	22
I. 4. Modélisation des équilibres	24
II. Extraction liquide liquide avec des liquides ioniques classiques	27
II. 1. Les éther-couronnes	28
II. 2. Le tributylphosphate (TBP)	31
II. 3. Le CMPO (octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide)	32
II. 4. Les calixarènes et autres extractants neutres	34
II. 5. Les extractants acides ou anioniques	34
II. 6. Les extractions sans extractant	36
III. Les liquides ioniques fonctionnalisés	36
III. 1. Définition	36
III. 2. Propriétés physico-chimiques	37
III. 3. Extraction liquide-liquide	38
IV. Conclusion du chapitre 2	41
<u>CHAPITRE III. Méthodes expérimentales</u>	
I. ICP-MS	46
I.1. Principe	47
I.2. Mode opératoire	47
II. Spectrophotométrie UV-visible	47
II.1. Principe	47
II.2. Dosage colorimétrique de l'uranium	48
II.2.1. Mode opératoire	48
II.2.2. Validation du dosage	49
II.2.3. Comparaison avec l'ICP-MS	52
III. Titration acide-base	53

IV. Détection Gamma	53
V. EXAFS ou Extended X-Ray Absorption Fine Structure	55

CHAPITRE IV. Etude de trois systèmes UO_2^{2+} /TBP/LI

I. Système UO_2^{2+} /TBP/ $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$	58
I.1. Extraction de l'acide nitrique	58
I.1.1. Données bibliographiques et justification de l'étude	58
I.1.2. Extraction des ions H^+ et NO_3^- par $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ pur	60
I.1.3. Extraction des ions H^+ et NO_3^- par TBP dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$	62
I. 2. Extraction de UO_2^{2+}	67
I.2.1 Effet de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}}$ et $[\text{TBP}]_{\text{init}}$	67
I.2.2. Premiers aperçus sur le mécanisme	74
I.2.3. Apport de la spectroscopie UV-vis	77
I.2.4. Apport de la spectroscopie EXAFS	82
I.3. Conclusion pour le système UO_2^{2+} /TBP/ $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$	88
II. Système UO_2^{2+} /TBP/ $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$	89
II.1. Données bibliographiques	89
II.2. Stœchiométrie en ions NO_3^-	90
II.3. Stœchiométrie en TBP	91
III. Système UO_2^{2+} /TBP/ $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$	92
III.1. Stœchiométrie en ions NO_3^-	93
III.2. Stœchiométrie en TBP	94
III.3. Compétition avec l'ion H^+	94
IV. Conclusion du chapitre 4	97

CHAPITRE V. Modélisation du système UO_2^{2+} /TBP/ $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$

III. Solubilisation et extraction de l'acide nitrique	100
III.1. Solubilisation : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ sans TBP	100
III.2. Extraction par le TBP	101
IV. Extraction de l'uranium	104
IV.1. Données expérimentales modélisées	104
IV.2. Modèle 1	105
IV.3. Modèle 2	107
II. 4. Modèles 3, 4 et 5	108
II. 5. Modèle 6	112
V. Conclusion du chapitre 5	116

CHAPITRE VI. Les liquides ioniques fonctionnalisés

I. Les liquides ioniques fonctionnalisés à « motif TBP »	117
I.1. Description et synthèse	117
I.2. Extraction de l'uranyle	119
II. Le liquide ionique fonctionnalisé à « motif CMPO »	121
II.1. Description et synthèse	121
II.2. Extraction de l'uranyle	123
II.3. Extraction de l'américium et de l'euporium	124
III. Conclusion du chapitre 6	126

CONCLUSION GENERALE 129

Annexes 130

INTRODUCTION GENERALE

L'approvisionnement en énergie est devenu une problématique majeure de notre société en l'espace de quelques années. La pénurie de pétrole annoncée, couplée à la demande grandissante en énergie, rendent nécessaire une réflexion sur les moyens de production de cette énergie. Plusieurs voies alternatives aux énergies fossiles sont actuellement déjà utilisées comme le nucléaire et d'autres se développent tels l'éolien ou le solaire.

Le choix d'une production d'énergie basée en grande partie sur le nucléaire comme c'est le cas en France soulève le problème de la gestion des déchets y afférant. Ainsi on peut distinguer deux grandes catégories de déchets nucléaires, ceux peu actifs et ceux à haute activité et/ou à vie longue (HALV). Les premiers représentent près de 90% des déchets nucléaires, ils sont stockés en surface et surveillés jusqu'à ce que leur radioactivité soit inférieure à un seuil déterminé par l'Agence de Sûreté Nucléaire (ASN). Ils seront ensuite traités comme la plupart des déchets industriels. Les seconds sont le cœur de la problématique de gestion des déchets nucléaires et représentent plus de 90% de l'activité totale des déchets. Leur séparation des éléments les moins actifs permet d'optimiser leur conditionnement et leur stockage. Le procédé envisagé pour cette séparation, l'extraction liquide-liquide, est déjà utilisé pour le retraitement du combustible usé conduisant au recyclage de l'uranium et du plutonium en tant que combustible et est appelé PUREX (Pu U Refinement Extraction).

Les problèmes liés au respect de l'environnement rencontrent un écho grandissant dans l'opinion publique, poussant les industriels à intégrer la notion de développement durable à leurs procédés. L'axe principal étudié est le remplacement des solvants organiques volatils, souvent toxiques, qui sont énormément utilisés actuellement. Parmi les diverses stratégies de remplacement envisagées, l'utilisation de liquides ioniques (LI) basse température semble intéressante. Il a en effet déjà pu être montré que certains grands procédés industriels pouvaient être transposés dans ces solvants tout en éliminant une partie des inconvénients des solvants classiques du point de vue environnemental¹.

Cette stratégie intéresse grandement l'industrie nucléaire dans le cadre du retraitement des déchets afin de remplacer les solvants organiques utilisés notamment dans le procédé PUREX. Cette thèse s'inscrit directement dans cette perspective et possède un objectif double à la fois pratique et théorique : explorer de nouvelles voies de retraitement des déchets nucléaires et comprendre la chimie à l'œuvre dans les liquides ioniques.

L'objectif de ce travail est de déterminer la capacité d'extraction de divers liquides ioniques à permettre l'extraction de l'uranium mais également de l'américium et de

l'euporium. Un intérêt particulier a été porté au système d'extraction très proche de celui du procédé PUREX, mettant en œuvre l'extraction de l'uranyle par le tributylphosphate TBP dans le liquide ionique C_4mimTf_2N .

La présentation de ces études se décompose en six parties : dans une première partie, les principales propriétés physico-chimiques des LI seront détaillées. Puis après un rappel théorique sur l'extraction liquide-liquide, les connaissances déjà acquises sur l'utilisation de LI dans le cadre de l'extraction liquide-liquide seront exposées et commentées. Dans une troisième partie, les méthodes et modalités expérimentales utilisées afin de réaliser ce travail seront explicitées. Ensuite dans une quatrième partie, nous détaillerons les résultats expérimentaux obtenus concernant les trois systèmes d'extraction : $UO_2^{2+}/TBP/C_4mimTf_2N$, $UO_2^{2+}/TBP/C_{10}mimTf_2N$ et $UO_2^{2+}/TBP/Me_3BuNTf_2N$. Nous nous intéresserons dans un cinquième chapitre à la modélisation de l'extraction de l'acide nitrique et de l'uranyle par le TBP dans le C_4mimTf_2N . Enfin dans une dernière partie, nous discuterons les résultats expérimentaux concernant l'extraction de l'uranyle mais également de l'américium et de l'euporium par quatre LI fonctionnalisés synthétisés dans notre laboratoire.

- 1 Plechkova, N., , Seddon, and K. R., *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123 (2008).

I. Contexte

La protection de l'environnement est devenue une des questions majeures du XXI^{ème} siècle. L'industrie chimique tente de réduire son impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écologie au sens large mais assurant malgré tout les hauts rendements auxquels nous sommes habitués. Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la substitution des supports chimiques actuels, notamment les solvants organiques volatils. Quatre stratégies de remplacement sont envisagées :

- la synthèse sans solvant
- la chimie dans l'eau
- les fluides supercritiques et
- les liquides ioniques (LI).

Parmi ces nouvelles technologies, les liquides ioniques (LI), qui sont à la base de ce travail de thèse, connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés. Toutefois, les études sur ces liquides particuliers ont débuté dans les années 1960, notamment à l'Air Force Academy¹. Les premiers liquides ioniques étudiés avaient un lien direct avec les sels fondus à haute température traditionnels et étaient instables à l'air et à l'eau. Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité chimique des LI, ce qui a permis d'élargir leur champ d'applications à tous les domaines de la chimie. D'abord étudiés pour leur potentiel en électrochimie², les LI sont aujourd'hui également utilisés en synthèse³, en catalyse^{4,5} ainsi que pour l'extraction liquide-liquide⁶. Le nombre croissant d'études académiques s'accompagne d'une disponibilité commerciale (Solvionic, Acros, Aldrich, Merck, Cytec)⁷ liée en partie à une maîtrise approfondie de leur synthèse⁸.

II. Description

Quoique la définition exacte d'un LI reste encore sujette à discussion, dans ce travail nous qualifierons de LI tout composé ionique présentant une température de fusion inférieure à 100°C. Dans les faits, un LI est un sel formé d'un large cation organique asymétrique associé à un anion (in)organique. Parmi les cations les plus étudiés, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, tandis que les cations alkyropyridinium, alkylphosphonium ou alkylsulfonium sont moins fréquemment rencontrés (Figure 1.1). Dans ce travail, une notation particulière est utilisée concernant les liquides ioniques imidazolium, ainsi un cation 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium sera noté C_nmim⁺, où n est le nombre de carbones de la chaîne alkyle en position 1, m désignant le groupement méthyle en position 3 et im le noyau imidazolium.

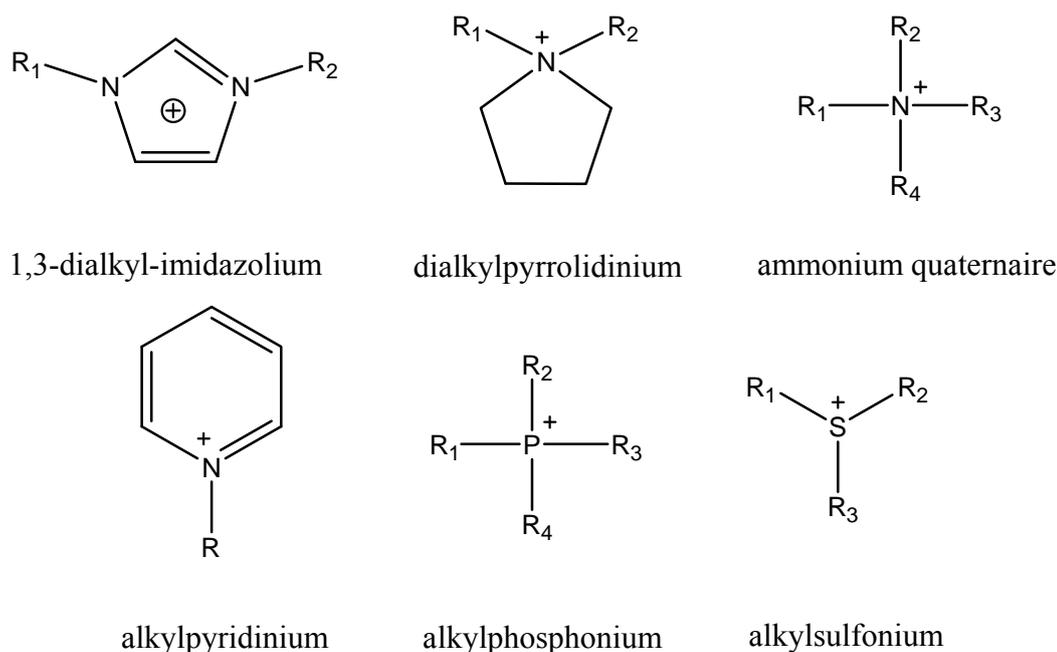


Figure 1.1 : Structure chimique des principaux cations LI rencontrés dans la littérature.

Les anions peuvent quant à eux être classés en plusieurs catégories : les anions polynucléaires semi-métalliques tels que Al_2Cl_7^- , Al_3Cl_7^- , les anions inorganiques tels que Cl^- , Br^- , NO_3^- , PF_6^- , BF_4^- , et les anions organiques tels que CF_3SO_3^- (appelé triflate, Tf), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (noté Tf_2N^-) ou encore CF_3CO_2^- . La première catégorie d'anions donne lieu à des LI très sensibles à l'eau et à l'air, qui correspondaient en réalité à la première génération des LI, ceux issus des deux dernières catégories étant les plus fréquemment utilisés aujourd'hui.

Dans le cadre de cette thèse, trois liquides ioniques ont été étudiés : le 1-butyl-3-méthyl-imidazolium Tf_2N ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$), le 1-décyl-3-méthyl-imidazolium Tf_2N ($\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$) et le triméthylbutylammonium Tf_2N ($\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$).

III. Propriétés physico-chimiques

La diversité de leur composition rend difficile la description synthétique de leurs propriétés physico-chimiques. Toutefois, bien qu'il existe de notables exceptions, il est d'usage de rajouter à la définition des LI que nous avons adoptée ci-dessus qu'ils sont non volatils et non inflammables. D'autres propriétés génériques souvent citées sont leur stabilité à l'air et à l'eau, leur large fenêtre électrochimique ainsi qu'un liquidus important (pouvant aller de -96 à plus de 400°C). Les principales propriétés physico-chimiques des LI d'intérêt pour ce travail seront par la suite illustrées principalement à travers la famille des liquides à noyaux imidazolium d'où est issu le principal LI étudié dans cette thèse : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

III.1. Structure des LI en phase liquide

L'environnement de solvation constitué par un LI est très différent de celui des solvants classiques, polaires ou non. Etant composé exclusivement d'ions, un LI présente donc de fortes interactions coulombiennes ainsi que de possibles liaisons hydrogène. Ainsi les LI sont souvent vus comme des liquides fortement structurés.

Des mesures SAXS (Small angle X-ray Scattering) menées sur le LI C_4mimPF_6 ont révélé une organisation des cations du liquide ionique⁹, avec l'existence de deux structures de dimensions spécifiques de 6,3 et 4,4 Å, illustrées par la figure 1.3.

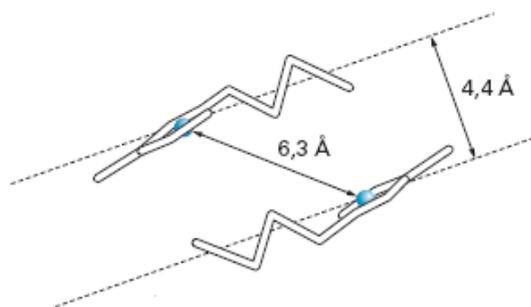


Figure 1.3 : Organisation du LI C_4mimPF_6 à l'état liquide⁹

Plus récemment, Chiappe a rassemblé et confronté divers résultats expérimentaux et théoriques qui mettent en évidence la présence d'agrégats dans les liquides ioniques¹⁰. Des mesures d'OKE (Optical Kerr Effect) sur des liquides ioniques à base imidazolium mettent en lumière deux aspects essentiels de la structure des LI :

- 1) les interactions entre les cations et les anions donnent lieu à un réseau ionique organisé,
- 2) lorsque le groupe alkyle porté par le cation est suffisamment long, des inhomogénéités apparaissent, ainsi coexistent des domaines polaires et des domaines apolaires au sein du liquide ionique. Une étude récente menée par Iwata et al. suggère que les LI non-aromatiques, contrairement à ceux à base imidazolium, ne présentent aucune structure spécifique¹¹.

III.2. Température de fusion et stabilité thermique

Les LI sont liquides sur un large domaine de température, qui peut s'étendre sur près de 400°C, tandis que les solvants moléculaires classiques présentent une plage comparativement réduite (eau : de 0 à 100°C; dichlorométhane de -95 à 40°C). La limite inférieure de ce domaine est caractérisée par la transition solide-liquide. La température associée à cette transition est souvent mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et il est important de noter que tous les LI ne cristallisent pas et ne présentent qu'une phase vitreuse. Ngo et al., étudiant les propriétés thermiques d'une série de LI à base imidazolium,

ont montré que les phénomènes de surfusion n'étaient pas rares, ce qui rend délicate la mesure exacte de la température de fusion. De façon générale, la température de fusion décroît quand l'asymétrie du cation imidazolium augmente¹². Le tableau 1.1 présente les valeurs de températures de fusion obtenues pour des LI à base imidazolium.

Liquide Ionique	Température de fusion (°C)	Référence
1-méthyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	26	Tokuda ¹³
1-éthyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	-15	Ngo ¹²
1-isopropyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	16	Ngo ¹²
1-butyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	-3	Tokuda ¹³
1-hexyl-3-méthylimidazolium Tf ₂ N	-6	Tokuda ¹³
1-éthyl-3-méthylimidazolium PF ₆	62	Ngo ¹²
1-propyl-3-méthylimidazolium PF ₆	40	Ngo ¹²
1-butyl-3-méthylimidazolium PF ₆	11	
1,2,3,4,5-méthylimidazolium Tf ₂ N	118	Ngo ¹²
1,2,3,4,5-méthylimidazolium PF ₆	166	Ngo ¹²

Tableau 1.1 : Température de fusion de quelques liquides ioniques

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
C ₁ mimTf ₂ N	444
C ₃ mimTf ₂ N	439
C ₄ mimTf ₂ N	427
C ₆ mimTf ₂ N	428
C ₈ mimTf ₂ N	425

Tableau 1.2 : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la température de décomposition¹³

La plupart des LI présente une grande stabilité thermique. Par ailleurs, aucune transition d'un état liquide vers un état gazeux n'est observée, la limite supérieure du domaine liquide étant la température de décomposition du LI. Tokuda et al. ont étudié l'influence de l'anion et de la longueur de la chaîne alkyle du cation d'une série de LI à base imidazolium sur la température de décomposition. Pour un même cation C₄mim⁺, la température de décomposition T_d décroît selon l'ordre suivant : PF₆⁻ > BF₄⁻ > Tf₂N⁻ > Tf⁻ > CF₃CO₂⁻ > halogénures¹⁴, en accord avec les résultats de Ngo et al. D'autre part, la température de

décomposition décroît quand la longueur de la chaîne alkyle du cation $C_n\text{mim}^+$ augmente¹³. Quelques valeurs de T_d sont données dans les tableaux 1.2 et 1.3.

Liquide ionique	Température de décomposition (°C)
$C_4\text{mimPF}_6$	433
$C_4\text{mimBF}_4$	425
$C_4\text{mimTf}_2\text{N}$	423
$C_4\text{mimCF}_3\text{SO}_3$	409
$C_4\text{mim}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$	402
$C_4\text{mimCF}_3\text{CO}_2$	176

Tableau 1.3 : Influence de l'anion du liquide ionique sur le température de décomposition¹⁴

III.3. Densité

La plupart des LI présente des densités entre 1,2 et 1,5 (à 25°C), cependant certains comme $C_8\text{mimBF}_4$ ont une densité proche de celle de l'eau (1,08 à 25°C). Ainsi dans le cadre de l'extraction liquide-liquide, la phase liquide ionique va-t-elle se situer généralement en dessous car sa densité est supérieure à celle de l'eau ou d'une solution aqueuse acide. Néanmoins il est important de connaître l'évolution de cette densité afin de toujours maîtriser la position des phases l'une par rapport à l'autre. Pour un anion donné, la densité du liquide ionique décroît avec l'allongement de la chaîne alkyle latérale du cation imidazolium^{13, 15} (tableau 1.4).

N ($C_n\text{mim}^+$)	PF_6^-	Tf_2N^-
2	Solide	1,519
3	Solide	1,475
4	1,368	1,436
5	1,326	1,403
6	1,292	1,372
7	1,262	1,344
8	1,237	1,320
9	1,212	1,299
10	Solide	1,271

Tableau 1.4 : Densités en g/mL à 20°C d'une série de liquide ionique à base imidazolium¹⁵

Pour un même cation, la densité semble décroître avec la masse molaire des anions. On peut ainsi, par la synthèse de divers travaux, définir cet ordre :

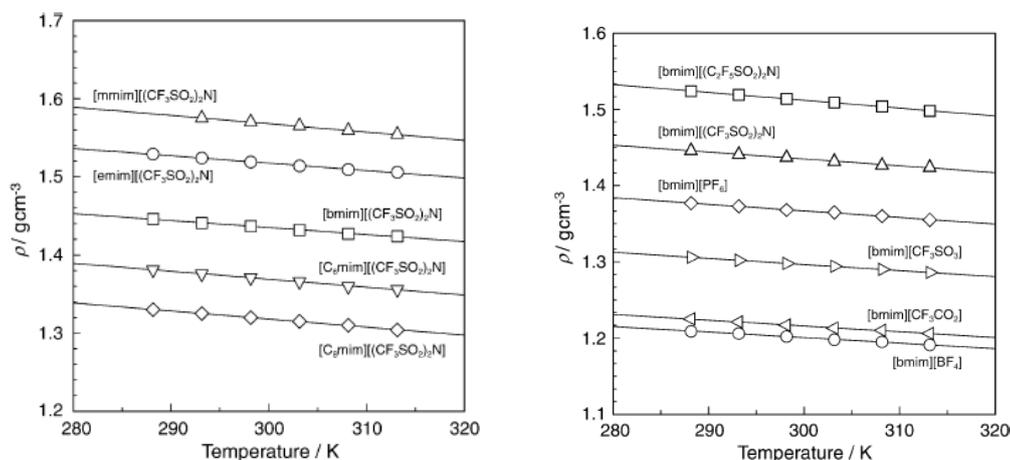
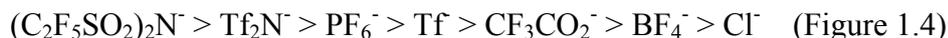


Figure 1.4 : Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique^{13, 14}

Classiquement, une augmentation de la température entraîne une diminution de la densité du LI. Tokuda et al.^{13, 14} ont montré que cette variation était linéaire sur la plage de température comprise entre 280K et 320K (Figure 1.4).

L'influence des impuretés telles que les ions chlorures a également été étudiée par Seddon et al. Ainsi la présence d'ions chlorures induit une baisse de la densité¹⁶.

III.4. Viscosité

Les LI sont des liquides très visqueux, environ deux ordres de grandeur de plus que l'eau ou les solvants organiques classiques. Le cation influence principalement la viscosité de par sa chaîne alkyle latérale, et donc par les interactions de type Van Der Waals entre ses chaînes. En effet, la viscosité d'un LI augmente avec l'allongement de la chaîne alkyle et ce pour un même anion. Cette tendance est très bien illustrée par les courbes de la figure 1.5 obtenues par Dzyuba et al.¹⁵ confirmées par les résultats obtenus par Tokuda et al.¹³

Par sa capacité plus ou moins grande à former des liaisons hydrogène, l'anion peut influencer fortement la valeur de la viscosité d'un LI. Ainsi les LI basés sur les anions PF_6^- et BF_4^- sont beaucoup plus visqueux que ceux basés sur l'anion Tf_2N^- , très peu basique. Cette tendance est mise en évidence sur la figure 1.5, où on peut voir que les viscosités des liquides ioniques basés sur l'anion PF_6^- sont d'un ordre de grandeur supérieur à celles des liquides ioniques basés sur l'anion Tf_2N^- . La température influence également la viscosité, comme l'illustre la figure 1.6 suivante¹⁵.

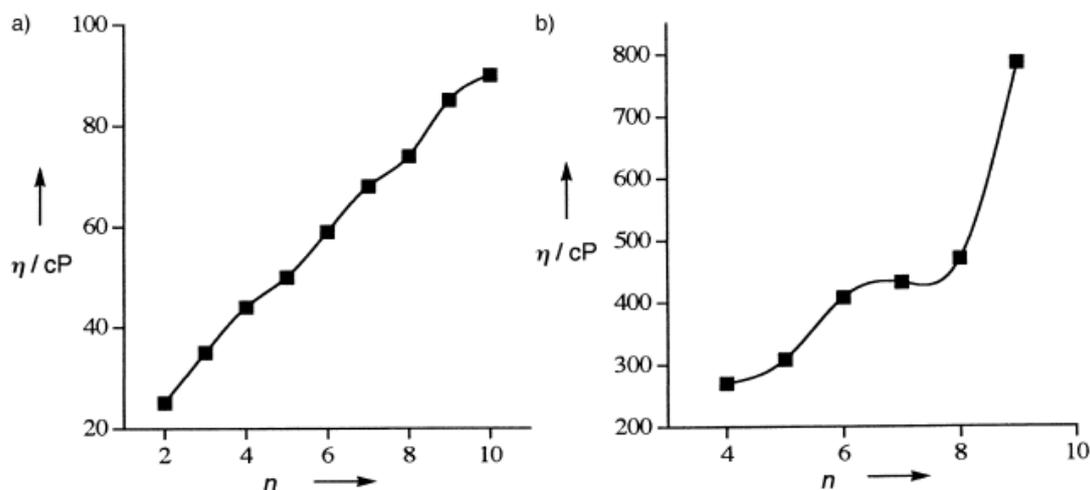


Figure 1.5 : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques a) C_nmimTf₂N et b) C_nmimPF₆ à 25°C.

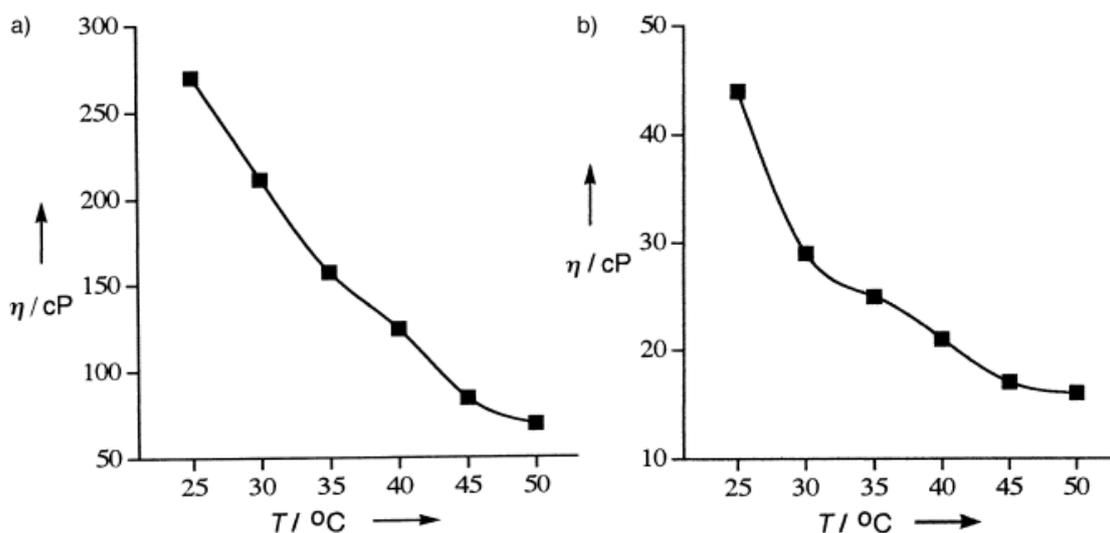


Figure 1.6 : Influence de la température sur la viscosité de a) C₄mimPF₆ et b) C₄mimTf₂N

Davantage encore que la température, la teneur en eau et en ions chlorure affecte la valeur de la viscosité d'un LI. Seddon et al. ont constaté qu'une augmentation de la teneur en eau entraînait une baisse de la viscosité, alors qu'une augmentation de la concentration en ions chlorure fait croître la viscosité^{16,17}. Ainsi le LI C₄mimTf₂N anhydre voit sa viscosité diminuée de plus de 30% lorsqu'il est saturé en eau.

III.5. Miscibilité à l'eau

La nature de l'anion est un paramètre majeur vis-à-vis de la miscibilité à l'eau et des solvants organiques classiques. Ainsi il est possible de classer les anions en deux catégories¹⁶:

- une première classe parmi laquelle les anions les plus étudiés sont PF_6^- , Tf_2N^- , BR_4^- . Le liquide ionique basé sur ces anions est hydrophobe à 25°C.

- une seconde classe conduit à des liquides ioniques miscibles à l'eau à 25°C. On peut citer les anions NO_3^- , CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , Br^- , Cl^- .

Pour les anions BF_4^- et CF_3SO_3^- , associés à des cations imidazolium, l'hydrophobicité du LI résultant dépend de la longueur de la chaîne alkyle latérale. Ainsi si elle comporte strictement plus de 4 carbones, les LI contenant ces anions forment des systèmes biphasiques avec l'eau mais sont miscibles à l'eau pour $n \leq 4$. Il est ainsi possible de déterminer si un LI pourra être utilisé pour l'extraction liquide-liquide.

Par ailleurs, la plupart des liquides ioniques hydrophobes sont également hygroscopiques. Cette absorption d'eau est illustrée par la figure 1.7 où la teneur en eau de plusieurs LI est suivie dans le temps. Pour des LI à base imidazolium, la proportion d'eau absorbée est évidemment dépendante de l'anion du LI qui gouverne principalement l'hydrophobicité mais également de la longueur de la chaîne alkyle du cation (tableau 1.5).

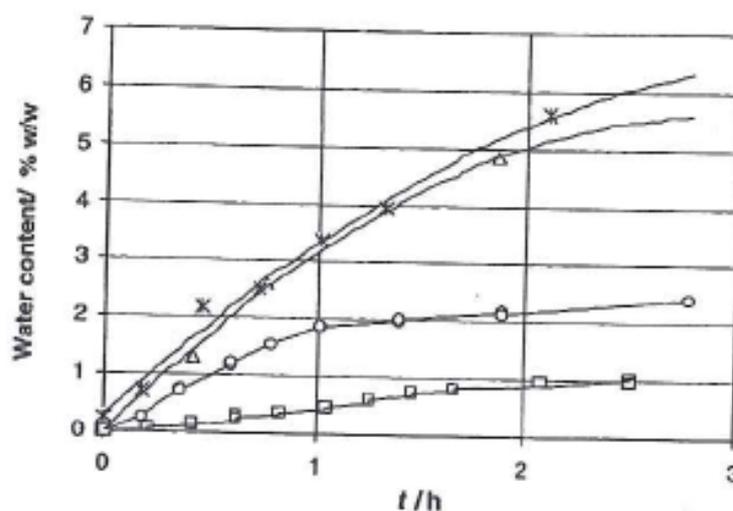


Figure 1.7 : Absorption d'eau atmosphérique par divers liquides ioniques en fonction du temps (Δ : C_8mimNO_3 , x : C_8mimCl , \circ : C_4mimBF_4 et \square : C_4mimPF_6)¹⁶

	Liquide ionique en phase aqueuse		Eau en phase liquide ionique	
	% w/w	Fraction molaire	%w/w	Fraction molaire
C₈mimPF₆	0,7 ± 0,1	3,50 x 10 ⁻⁴	1,3 ± 0,5	0,20
C₄mimPF₆	2,0 ± 0,3	1,29 x 10 ⁻³	2,3 ± 0,2	0,26
C₈mimBF₄	1,8 ± 0,5	1,17 x 10 ⁻³	10,8 ± 0,5	0,63

Tableau 1.5 : Solubilités mutuelles de l'eau et de différents liquides ioniques à pression et température ambiantes¹⁸

III.6. Toxicité

Au moment où ce manuscrit est écrit encore peu d'études de toxicité sur les LI ont été publiées. Compte tenu du fait que les LI sont souvent présentés comme des solvants verts, la question de leur toxicité se doit d'être résolue. Ainsi des études systématiques, s'intéressant principalement aux LI à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment¹⁹, qui demandent à être continuées et complétées. Néanmoins, certaines tendances ont déjà pu être dégagées. Ainsi Ranke et al. démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande²⁰. Cette conclusion concorde avec les résultats d'autres études telle que celle menée par Docherty et al., d'où est issue la figure 1.8²¹. (EC₅₀ est la concentration de produit pour laquelle 50% des cellules ou bactéries sont mortes, ainsi plus cette valeur est basse, plus le produit est toxique). En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation : imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire, même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques²². De plus, l'anion semble n'avoir qu'un effet limité sur la toxicité du LI. Docherty et al. ont également mené une étude sur le potentiel mutagène des LI. Ils se sont intéressés à une dizaine de LI basés sur l'anion Br⁻ et ont montré à travers un test de Ames qu'aucun de ces liquides ne remplit les trois critères de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) qui permet de classer un produit comme mutagène²¹.

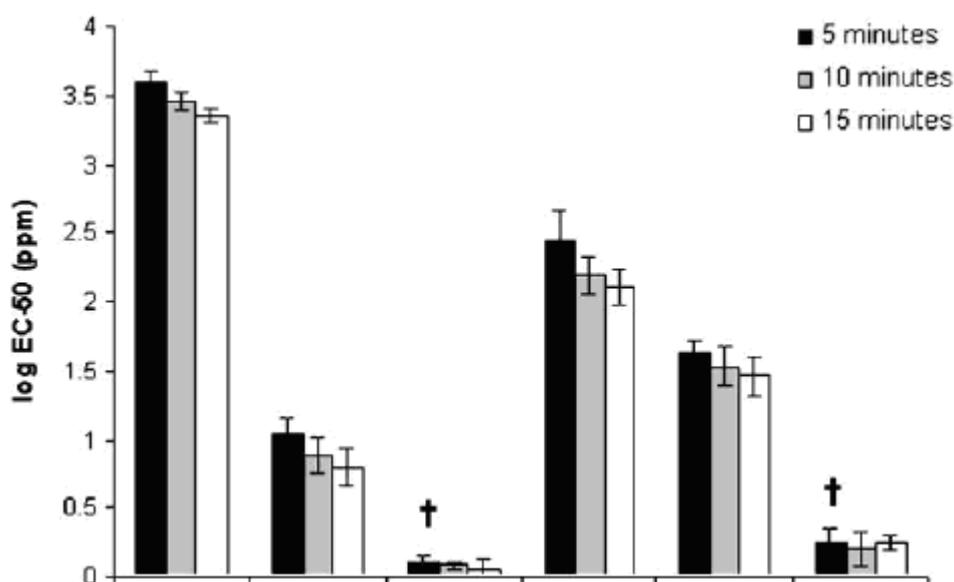


Figure 1.8 : Toxicité de 6 LI exprimée en log de la valeur moyenne de l'EC-50 en ppm

La toxicité des LI semble donc fortement contrôlée par l'hydrophobicité du cation (longueur de la chaîne alkyle latérale dans le cas des imidazolium). Cependant, la structure

des LI est similaire à celle des surfactants cationiques, composés connus pour accroître la perméabilité de la membrane des cellules.

III.7. Tenue à la radiolyse

Il existe encore très peu de travaux sur l'impact des radiations sur les LI et les premières études portent essentiellement sur des LI à base imidazolium.

Une coloration du LI attribuée à la dégradation du cation est observée lors de toutes les études^{23, 24}. De plus, des variations de la viscosité et de la conductivité ont pu être constatées ; lorsque la dose augmente, la viscosité fait de même alors que la conductivité diminue²⁴.

Les rendements radiolytiques respectifs du cation (-0,38 $\mu\text{mol/J}$) et de l'anion (-0,25 $\mu\text{mol/J}$) du LI MeBu₃NTf₂N mesurés par Bossé et al. indiquent une sensibilité du cation à la radiolyse plus grande que celle de l'anion²⁵. En outre, en comparant ces rendements à celui déterminé pour le tributylphosphate TBP (extractant utilisé industriellement dans le retraitement des déchets nucléaires) qui est compris entre -0,26 et -0,39 $\mu\text{mol/J}$, il apparaît que le LI considéré est au moins aussi stable que le TBP. La détermination de la nature des produits de dégradation est un problème complexe du fait des faibles quantités produites. Cependant un premier schéma de dégradation a été proposé par Bossé et al. (Figure 1.9).

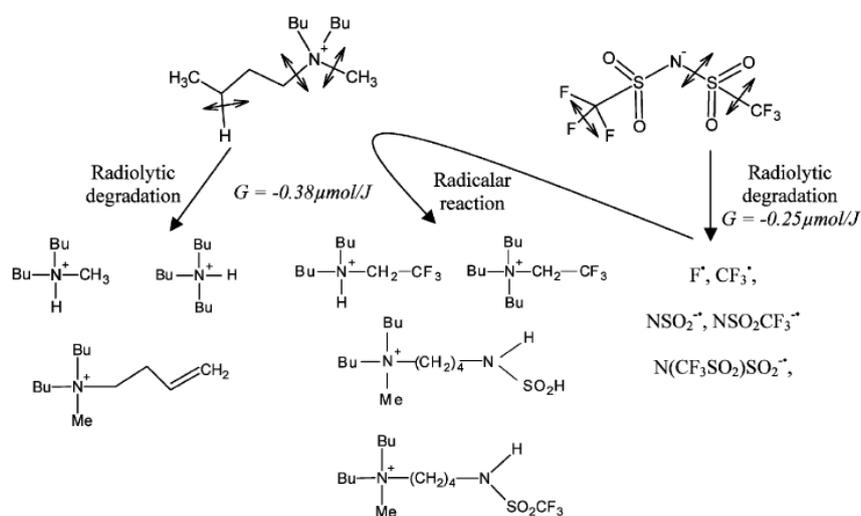


Figure 1.9 : Schéma de dégradation du MeBu₃NTf₂N proposé par Bosse et al.²⁵

III.8. Relation structure-propriétés

Comme il a pu être montré dans les paragraphes précédents, les propriétés physico-chimiques des LI présentent une grande variabilité, fortement liée à leur structure chimique. Ceci est évidemment à relier à la diversité des LI en tant que classes de solvants et l'on est en droit de se demander s'il est raisonnable d'espérer tirer des conclusions de portée générale sur les relations structure/propriétés (RSP) dans ces conditions. De nombreuses études se sont

toutefois attachées à dégager des tendances ou des règles empiriques, avec plus ou moins de bonheur, mais cette première étape, nécessaire mais insuffisante, doit être dépassée pour que le potentiel de « solvants à façon » que l'on prête aux LI puisse être pleinement exploité. En l'absence, à moyen terme, d'une bonne maîtrise des RSP, on peut s'attendre à une certaine désaffection des scientifiques et surtout des industriels pour ces solvants qui pourraient être jugés pléthoriques et « trop compliqués », deux arguments portés actuellement à leur crédit. Dans l'optique d'une compréhension autre qu'empirique des RSP des LI, plusieurs approches sont possibles, qui seront brièvement évoquées ici.

Des travaux de plus en plus nombreux sont menés utilisant des simulations, des méthodes classiques de calcul ab-initio²⁶⁻³¹ ou des techniques de programmes experts³²⁻³⁵.

L'approche la plus fréquemment utilisée repose sur le seul calcul de la distribution de densité de charge du liquide ionique à partir d'un modèle mathématique standard représentant le champ de force du composé bi-moléculaire figé. Ainsi l'influence de la distribution de la densité de charge du liquide ionique sur diverses propriétés physico-chimiques telles que la compressibilité, la solubilité des gaz, la viscosité, la densité et la température de fusion a pu être déterminée^{28-31, 36-38}. Une autre approche se base sur une méthode de contribution de groupe, permettant le calcul notamment du volume molaire, de la densité ainsi que de la capacité thermique des liquides ioniques^{27, 37, 38}. Dans tous les cas, ces calculs mènent à des résultats plus ou moins distribués autour des valeurs expérimentales, on peut signaler la difficulté à construire un modèle satisfaisant pour les températures de fusion et de décomposition.

Les simulations ab initio ou par la méthode Monte Carlo sont limitées intrinsèquement par le fait que le LI est considéré comme « statique », ainsi la dynamique réelle du système n'est pas prise en compte dans les calculs. Pour cette raison, un intérêt croissant pour de nouvelles études de simulation via la dynamique moléculaire classique se développe grandement, notamment à travers les travaux de Wipff et al. Ces travaux portent sur les propriétés de solvation et les phénomènes de complexation d'ions (de cations métalliques) dans les LI ou à leur interface avec un autre solvant (eau, dioxyde de carbone, ...) ³⁹⁻⁵¹. Wipff et al. ont plus récemment commencé les simulations de l'extraction liquide-liquide de cations métalliques par les liquides ioniques⁵²⁻⁵⁶. Certaines de ces simulations confrontées aux expériences, ont montré une bonne adéquation.

De façon plus confidentielle, il est possible de tenter de modéliser certaines données à partir des grands principes de la physique classique ou statistique^{57, 58}.

La méthode qui nous paraît la plus prometteuse est celle des programmes experts. Schématiquement, le programme « apprend » (ou plutôt construit) à partir d'une base de données expérimentales une relation structure propriété, en caractérisant les composés par un certain nombre de « descripteurs » de nature variée (densité électronique, valeur des HOMO et LUMO, connectivité de la molécule, synthons de base la composant etc...) qui sont mathématiquement reliés à la propriété physico-chimique d'intérêt (viscosité, température de fusion etc.) par une relation purement empirique qui peut être linéaire ou non mais comporte toujours beaucoup de variables. Une fois cette relation établie, elle est appliquée à des molécules conçues au hasard par un programme de génération aléatoire de molécules. Il reste alors à ordonner les valeurs numériques obtenues et à ne retenir pour la synthèse que les molécules présentant une valeur acceptable de la propriété choisie. Cette approche a déjà été appliquée aux LI, notamment pour les températures de fusion^{59, 60} mais deux écueils limitent encore l'emploi de ces méthodes : d'une part l'absence de base de données suffisamment fournie pour alimenter les programmes experts et, d'autre part, la difficulté à faire varier à la fois l'anion et le cation du LI dans ces études qui se sont contentées pour l'heure de travailler à anion constant, ce qui évidemment réduit considérablement l'intérêt de la méthode. Dans les années à venir, il est certain que les bases de données vont fleurir tandis que les difficultés techniques de programmation devraient être levées très rapidement.

IV. Conclusion du chapitre 1

Ce bref aperçu des propriétés physico-chimiques des LI démontre leur intérêt industriel potentiel mais met également en exergue la complexité inhérente à une classe de solvants multifformes.

Plus spécifiquement, ce travail de thèse est un pas de plus dans l'étude des LI en tant que solvants pour le retraitement des combustibles nucléaires du futur, en remplacement des solvants organiques actuels (essentiellement le dodécane). Par ailleurs, nos travaux, en comparant les capacités d'extraction d'une molécule extractante « libre » dissoute dans un LI aux capacités d'extraction de LI fonctionnalisés par son motif chélatant, est une étape dans la constitution d'une base de données pour les programmes experts qui verront le jour, nous l'espérons à moyen terme.

Bibliographie du chapitre 1

1. Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry* **2002**, 4, 73-80.
2. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts - a New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 1263-1264.
3. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 2071-2083.
4. Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 3773-3789.
5. Wilkes, J. S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* **2004**, 214, 11-17.
6. Dietz, M. L. Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand? *Separation Science and Technology* **2006**, 41, 2047-2063.
7. Davis, J. H.; Fox, P. A. From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition. *Chemical Communications* **2003**, 1209-1212.
8. Stark, A.; Behrend, P.; Braun, O.; Muller, A.; Ranke, J.; Ondruschka, B.; Jastorff, B. Purity specification methods for ionic liquids. *Green Chemistry* **2008**, 10, 1152-1161.
9. Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Lutzenkirchen, K. Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 1726-1733.
10. Chiappe, C. Nanostructural organization of ionic liquids: Theoretical and experimental evidences of the presence of well defined local structures in ionic liquids. *Monatshefte Fur Chemie* **2007**, 138, 1035-1043.
11. Iwata, K.; Kakita, M.; Hamaguchi, H. O. Picosecond time-resolved fluorescence study on solute-solvent interaction of 2-aminoquinoline in room-temperature ionic liquids: Aromaticity of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 4914-4919.
12. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, 357-358, 97-102.
13. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Md. Abu Bin Hassan, S.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, A-H.
14. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Md. Abu Bin Hassan, S.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16563-16600.
15. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids. *Chemphyschem* **2002**, 3, 161-166.
16. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of chloride, water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275-2287.
17. Widgren, J. A.; Laesecke, A.; W., M. J. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chem. Comm.* **2005**, 1610-1612.
18. Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 10942-10949.
19. Jastorff, B.; Stormann, R.; Ranke, J.; Molter, K.; Stock, F.; Oberheitmann, B.; Hoffmann, W.; Hoffmann, J.; Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Filser, J. How hazardous are

ionic liquids? Structure-activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chemistry* **2003**, 5, 136-142.

20. Ranke, J.; Molter, K.; Stock, F.; Bottin-Weber, U.; Poczobutt, J.; Hoffmann, J.; Ondruschka, B.; Filser, J.; Jastorff, B. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2004**, 58, 396-404.

21. Docherty, K. M.; Kulpa, C. F. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry* **2005**, 7, 185-189.

22. Stolte, S.; Matzke, M.; Arning, J.; Boschen, A.; Pitner, W. R.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B.; Ranke, J. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids. *Green Chemistry* **2007**, 9, 1170-1179.

23. Allen, D.; Baston, G.; Bradley, A. E.; Gorman, T.; Haile, A.; Hamblett, I.; Hatter, J. E.; Healey, M. J. F.; Hodgson, B.; Lewin, R.; Lovell, K. V.; Newton, B.; Pitner, W. R.; Rooney, D. W.; Sanders, D.; Seddon, K. R.; Sims, H. E.; Thied, R. C. An investigation of the radiochemical stability of ionic liquids. *Green Chemistry* **2002**, 4, 152-158.

24. Berthon, L.; Nikitenko, S. I.; Bisel, I.; Berthon, C.; Faucon, M.; Saucerotte, B.; Zorz, N.; Moisy, P. Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm]PF₆ and [BuMeIm](CF₃SO₂)₂N. *Dalton Transactions* **2006**, 2526-2534.

25. Bosse, E.; Berthon, L.; Zorz, N.; Monget, J.; Berthon, C.; Bisel, I.; Legand, S.; Moisy, P. Stability of [MeBu₃N][Tf₂N] under gamma irradiation. *Dalton Transactions* **2008**, 924-931.

26. Bruzzone, S.; Malvaldi, M.; Chiappe, C. A RISM approach to the liquid structure and solvation properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 5576-5581.

27. Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, 266, 195-201.

28. Lopes, J. N. A. C.; Padua, A. A. H.; Deschamps, J. Modeling ionic liquids using an extended OPLS-AA force field. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2003**, 226, U618-U618.

29. Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 2038-2047.

30. Shah, J. K.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Thermodynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from Monte Carlo simulations. *Green Chemistry* **2002**, 4, 112-118.

31. Turner, E. A.; Pye, C. C.; Singer, R. D. Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 2277-2288.

32. Deetlefs, M.; Seddon, K. R.; Shara, M. Predicting physical properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 8, 642-649.

33. Katritzky, A. R.; Jain, R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Correlation of the melting points of potential ionic liquids (imidazolium bromides and benzimidazolium bromides) using the CODESSA program. *J. Chem. Inf. Comput. sci.* **2002**, 42, 225-231.

34. Katritzky, A. R.; Jain, R.; Lomaka, A.; Petrukhin, R.; Karelson, M.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. QSPR correlation of the melting point for pyridium bromides, potential ionic liquids. *J. Chem. Inf. Comput. sci.* **2002**, 42, 71-74.

35. Tochigi, K.; Yamamoto, H. Estimation of ionic conductivity and viscosity of ionic liquids using a QSPR model. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 15989-15994.

36. Cadena, C.; Maginn, E. J. Molecular simulation study of some thermophysical and transport properties of triazolium-based ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 18026-18039.
37. Jacquemin, J.; Ge, R.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Gomes, M. F. C.; Padua, A. A. H.; Hardacre, C. Prediction of ionic liquid properties. I. Volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, *53*, 716-726.
38. Jacquemin, J.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V.; Padua, A. A. H.; Hardacre, C. Prediction of ionic liquid properties. II. Volumetric properties as a function of temperature and pressure. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, *58*, 2133-2143.
39. Chaumont, A.; Engler, E.; Wipff, G. Uranyl and strontium salt solvation in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamics investigation. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 5348-5356.
40. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of M³⁺ lanthanide cations in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamics investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 3481-3488.
41. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of uranyl(II) and europium(III) cations and their chloro complexes in a room-temperature ionic liquid. A theoretical study of the effect of solvent "humidity". *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 5891-5901.
42. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of uranyl(II), europium(III) and europium(II) cations in basic room-temperature ionic liquids: A theoretical study. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 3919-3930.
43. Chaumont, A.; Wipff, G. M³⁺ lanthanide chloride complexes in "neutral" room temperature ionic liquids: A theoretical study. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 3311-3319.
44. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of fluoro and mixed fluoro/chloro complexes of Eu-III in the [BMI][PF₆] room temperature ionic liquid. A theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 1926-1932.
45. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of uranyl-CMPO complexes in dry vs. humid forms of the [BMI][PF₆] ionic liquid. A molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 494-502.
46. Chaumont, A.; Wipff, G. Halide anion solvation and recognition by a macrotricyclic tetraammonium host in an ionic liquid: a molecular dynamics study. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 537-545.
47. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of "big" spherical solutes in room temperature ionic liquids and at their aqueous interface: A molecular dynamics simulation study. *Journal of Molecular Liquids* **2007**, *131*, 36-47.
48. Chaumont, A.; Wipff, G. Chloride complexation by uranyl in a room temperature ionic liquid. A computational study. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 12014-12023.
49. Gaillard, C.; Billard, I.; Chaumont, A.; Mekki, S.; Ouadi, A.; Denecke, M. A.; Moutiers, G.; Wipff, G. Europium(III) and its halides in anhydrous room-temperature imidazolium-based ionic liquids: A combined TRES, EXAFS, and molecular dynamics study. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8355-8367.
50. Gaillard, C.; Chaumont, A.; Billard, I.; Hennig, C.; Ouadi, A.; Wipff, G. Uranyl coordination in ionic liquids: The competition between ionic liquid anions, uranyl counterions, and Cl⁻ anions investigated by extended X-ray absorption fine structure and UV-visible spectroscopies and molecular dynamics simulations. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 4815-4826.

51. Sieffert, N.; Wipff, G. Solvation of sodium chloride in the 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid: A molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 7253-7266.
52. Sieffert, N.; Wipff, G. Comparing an ionic liquid to a molecular solvent in the cesium cation extraction by a calixarene: A molecular dynamics study of the aqueous interfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 19497-19506.
53. Sieffert, N.; Wipff, G. The [BMI][Tf₂N] ionic liquid/water binary system: A molecular dynamics study of phase separation and of the liquid-liquid interface. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 13076-13085.
54. Sieffert, N.; Wipff, G. Alkali cation extraction by calix[4]crown-6 to room-temperature ionic liquids. The effect of solvent anion and humidity investigated by molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 1106-1117.
55. Sieffert, N.; Wipff, G. The effect of a solvent modifier in the cesium extraction by a calix[4] arene: a molecular dynamics study of the oil phase and the oil-water interface. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 3763-3775.
56. Vayssiere, P.; Chaumont, A.; Wipff, G. Cation extraction by 18-crown-6 to a room-temperature ionic liquid: The effect of solvent humidity investigated by molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 124-135.
57. Abbott, P., A. Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes. *Chem. Phys. Chem.* **2005**, 6, 2502.
58. Lou; P.; Kang; S.; Ko; C.; Moulin; Lee; Y., J. Solubility of small molecules in ionic liquids: a model study on the ionic size effect. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 13047.
59. Katritzky; R., A.; Lomaka; A.; Petrukhin; R.; Jain; R.; Karelson; M.; Visser; E., A.; Rogers; D., R. QSPR correlation of the melting point for pyridinium bromides, potential ionic liquids. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, 42, 71.
60. Trohalaki; S.; Pachter; R. Prediction of melting points for ionic liquids. *QSAR Comb. Sci.* **2005**, 24, 485.

I. Extraction liquide-liquide : Généralités

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Cette séparation est basée sur le transfert d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice non miscible. Dans la majorité des cas, le système biphasique est constitué d'une phase aqueuse contenant le soluté (phase source) et d'une phase organique (phase réceptrice) non miscible à l'eau et dans laquelle est ajoutée une molécule organique appelée extractant. L'interaction entre cet extractant et le soluté via des groupements fonctionnels favorise le transfert de ce dernier vers la phase organique.

I.1. Définition du coefficient de distribution

La mise en contact des phases du système entraîne une distribution du soluté S entre celles-ci. Lors de ce transfert, le potentiel chimique du soluté diminue en phase aqueuse et augmente en phase organique. On peut définir ces deux potentiels chimiques :

$$\mu_{S,aq} = \mu_{S,aq}^0 + RT \log(a_{S,aq}) \quad (1)$$

$$\mu_{S,org} = \mu_{S,org}^0 + RT \log(a_{S,org}) \quad (2)$$

Où $\mu_{S,aq}^0$ et $\mu_{S,org}^0$ sont les potentiels chimiques standards en phase aqueuse et en phase organique, a_S l'activité du soluté S.

A l'équilibre, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux : $\mu_{S,aq} = \mu_{S,org}$ (3)

$$\text{On obtient alors que : } \mu_{S,aq}^0 + RT \log(a_{S,aq}) = \mu_{S,org}^0 + RT \log(a_{S,org}) \quad (4)$$

Et donc :

$$\frac{a_{S,org}}{a_{S,aq}} = e^{\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} = K_S = cste \quad (5)$$

K_S est une constante thermodynamique appelée constante de distribution ou de partage.

On peut relier les activités du soluté à ses concentrations $C_{S,aq}$ et $C_{S,org}$ dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité γ_S et de relation du type $a_S = \gamma_S C_S$.

La constante d'équilibre K_S devient alors :

$$K_S = \frac{\gamma_{S,org} \cdot C_{S,org}}{\gamma_{S,aq} \cdot C_{S,aq}} \quad (6)$$

On définit souvent un coefficient analytique, le coefficient de distribution ou de partage D_S par la relation suivante :

$$D_s = \frac{C_{S,org}}{C_{S,aq}} \quad (7)$$

Si on se place dans des conditions d'équilibre, on peut alors écrire :

$$K_s = \frac{\gamma_{S,org}}{\gamma_{S,aq}} \cdot D_s \quad (8)$$

Dans le cas de solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 et donc l'activité est égale à la concentration, d'où :

$$K_s = D_s \quad (9)$$

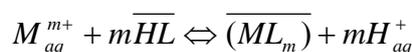
La constante de distribution K_s est la constante de la réaction chimique qui a lieu entre le soluté et l'extractant lors du transfert de ce soluté d'une phase à l'autre. Selon la nature chimique du système biphasique envisagé, on peut définir deux grands types d'extraction : les extractions par échange d'ions et les extractions non compensées.

I.2. Les types d'extraction

L'extraction (et donc le transfert) d'un soluté d'une phase source à une phase réceptrice peut nécessiter ou non un transfert réciproque de matière. Dans le cas d'une extraction avec échange de matière (principalement d'ions), le transfert du soluté s'accompagne soit du transfert d'une nouvelle espèce de la phase réceptrice vers la phase source, soit de l'enrichissement de la phase source en une espèce déjà présente. Dans le cas d'une extraction non compensée, seul le transfert d'une molécule ou d'un agrégat d'ions globalement neutre a lieu lors de l'extraction du soluté. Ces deux grands types d'extraction peuvent être subdivisés en une classification plus fine, suivant la charge de l'espèce échangée.

I.2.1. Les extractions par échange de cations

Les extractants impliqués dans ce type d'extraction sont des acides organiques lipophiles comportant un groupement échangeur de proton ou encore des sels de tels composés. On peut décrire cette extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide HL par l'équation suivante :



La constante d'équilibre expérimentale de cette réaction s'écrit alors selon les concentrations de diverses espèces présentes :

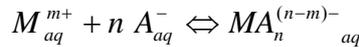
$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} [HL]_{org}^m} \quad (10)$$

$$\text{On a donc : } \log D_M = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + m \text{ pH} \quad (11)$$

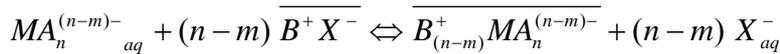
Le coefficient d'extraction varie donc en fonction du pH ; une augmentation du pH favorise l'extraction du cation métallique. Dans ce cas, l'extraction a lieu avec un échange simple de cation. L'extraction avec échange de cations peut aussi se dérouler avec formation simultanée de complexes ou de chélates. Dans ce type d'extraction par chélation, l'extractant joue souvent à la fois un rôle solvant (ou complexant) et d'échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le cation métallique et un groupement acide tel que -OH afin de former un chélate métallique qui sera alors extrait.

I.2. 2. Les extractions par échange d'anions

Les extractants échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles protonées ou des ammoniums quaternaires (R_4N^+). Dans certaines conditions chimiques, les ions métalliques peuvent se présenter sous la forme de complexes anioniques.



L'équilibre d'extraction s'écrit alors de la manière suivante :



La constante d'équilibre est alors égale à :

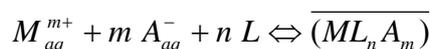
$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^+ MA_n^{(n-m)-}]_{org} [X^-]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{(n-m)-}]_{aq} [B^+ X^-]_{org}^{(n-m)}} \quad (12)$$

D'où : $\log D_M = \log K_{ex} + (n-m) \log [B^+ X^-]_{org} - (n-m) \log [X^-]_{aq}$ (13)

L'extraction est donc dans ce cas favorisée par une augmentation de la concentration en extractant (B^+ , X^-).

I.2. 3. Les extractions non compensées

Les deux types d'extractions non compensées sont celles qui ne nécessitent aucun extractant, telles que les extractions simples de molécules ou d'agrégats d'ions et les extractions de sels ou d'acides à l'aide d'un extractant solvant. Dans ce dernier cas, l'extractant possède un groupement donneur mais pas de proton labile et donc pas de fonction acide. L'extractant peut solvater ou complexer le cation métallique en remplaçant partiellement ou entièrement les molécules de la sphère d'hydratation. Pour maintenir la neutralité et l'équilibre des charges, le cation métallique est alors extrait sous la forme d'une paire d'ions. Ce type d'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant L en présence d'un contre-anion minéral A^- donne lieu à l'équilibre suivant :



Dans ce cas, la constante de distribution s'écrit :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} [A^-]_{aq}^m [L]_{org}^n} \quad (14)$$

On obtient donc que :

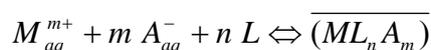
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log[A^-]_{aq} + n \log[L]_{org} \quad (15)$$

D'après l'équation ci-dessus, le coefficient de distribution dépend dans ce cas à la fois de la concentration en extractant L dans la phase organique et de celle en contre-anion A⁻ dans la phase aqueuse.

I. 3. La méthode des pentes

L'étude d'un mécanisme d'extraction n'est pas achevée avec la seule mesure des variations du coefficient d'extraction D en fonction des divers paramètres chimiques du système (pH, concentration de ligand etc.) mais passe si possible par la détermination de la stoechiométrie des complexes extraits. Ce renseignement peut-être obtenu par l'emploi de diverses techniques expérimentales additionnelles (UV-vis, EXAFS etc..) mais il existe une méthode mathématique à base graphique, dite « méthode des pentes », qui est une simple exploitation des variations du coefficient d'extraction en fonction des paramètres chimiques du système. Cette méthode est communément employée dans la littérature car elle conduit à des résultats probants dans les cas simples. Nous présenterons cette méthode et nous discuterons de façon détaillée des hypothèses restrictives qui la sous-tendent, de ses biais et de ses limitations. En effet, dans ce travail, cette méthode s'est révélée pratiquement inutilisable pour diverses raisons fondamentales, ce qui nous a conduit à adopter une démarche plus globale pour la modélisation des courbes d'extraction.

Dans le cas particulièrement simple d'une extraction non compensée par un extractant solvatant, l'équation-bilan s'écrit:



Nous avons vu précédemment que le coefficient de distribution peut être relié aux concentrations à l'équilibre de l'extractant et du contre-anion A⁻ par la relation (15).

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log[A^-]_{aq} + n \log[L]_{org} \quad (15)$$

Expérimentalement, il est possible de maintenir l'une des deux concentrations [A⁻]_{aq} ou [L]_{org} quasiment constante, tout en faisant varier l'autre concentration sur une large gamme : dans la pratique, il suffit d'assurer dans le système un large excès de l'un ou l'autre des constituants

A^- ou L , ce qui est aisément réalisé lorsque le cation métallique à extraire est en faible concentration. L'équation (15) devient alors :

$$\text{A concentration de } A^- \text{ constante : } \log D_M = n \log [L]_{org} + cste \quad (16)$$

$$\text{A concentration de } L \text{ constante: } \log D_M = m \log [A^-]_{aq} + cste \quad (17)$$

Le tracé de $\log D$ en fonction de $\log [A^-]_{aq}$ ou de $\log [L]_{org}$ est alors une droite, de pente m ou n , coefficients stœchiométriques en contre-anion et en extractant du complexe extrait, respectivement. La stœchiométrie du complexe extrait peut ainsi être déterminée sans expériences supplémentaires. De plus, l'ordonnée à l'origine donne accès à K , la constante d'équilibre. Les deux raisons principales qui conduisent à employer la méthode des pentes sont évidentes : méthodologiquement, elle est simple et rapide car elle est graphique. Cependant, cette méthode repose sur diverses hypothèses de nature très différente, qu'il appartient de discuter précisément. Tout d'abord, dès que le mécanisme réel d'extraction fait intervenir plusieurs équilibres d'importance comparable dans le processus d'extraction du cation métallique, l'expression de D devient difficile, si ce n'est impossible, à linéariser ce qui rend ipso facto la méthode caduque. Dans la pratique, on aboutit généralement à des pentes non entières ou à des variations de $\log D$ présentant des changements de pente plus ou moins abrupts, ce qui traduit graphiquement le changement de spéciation lorsque l'un des équilibres réels prend le pas sur les autres. Ceci étant, l'obtention de droites de pentes non entières ou de lignes brisées fournit malgré tout une indication intéressante pour la détermination du mécanisme d'extraction, puisqu'elle conduit à penser que plusieurs équilibres chimiques sont en jeu. Les autres conditions d'application de la méthode des pentes sont toutefois beaucoup plus pénalisantes. Il n'est pas rare que les gammes de variations de $[A^-]$, $[L]$ ou d'un des autres constituants du système soient très importantes : typiquement, dans le cadre de ce travail, l'acidité de la phase aqueuse a été variée entre 0,1 et 7 M. Dans ces conditions, dans l'expression (15), il s'agit bien de considérer les activités et non pas les concentrations, ce qui mène à deux difficultés : d'une part, les corrections de force ionique pour le terme variable ($[A^-]_{aq}$ dans l'expression 17) ne sont pas toujours connues et, d'autre part, même l'activité du composant introduit en large excès ($[L]_{org}$ dans l'expression 17) n'est pas forcément une constante sur toute la gamme étudiée. Cependant, il existe des cas où même en étant en large excès par rapport au cation métallique, les solutés peuvent être considérés comme peu concentrés dans l'absolu et il est alors possible d'assimiler les coefficients d'activité aux concentrations et de considérer ces dernières comme des constantes. Une autre solution expérimentale consiste à ajouter un sel de fond assurant une force ionique constante mais

clairement, cela n'est pas possible ou envisageable dans tous les cas. Dans la pratique, les corrections d'activité sont quasiment toujours négligées pour la phase organique, ce qui revient à considérer l'activité comme constante sur la gamme étudiée. Dans le cadre de ce travail, la notion de coefficient d'activité dans les LI étant encore très floue, cette hypothèse simplificatrice s'impose d'elle-même. En revanche, quelques exemples dans la littérature illustrent de façon convaincante la nécessité de tenir compte des corrections de force ionique dans la phase aqueuse, en particulier via la Théorie de l'Interaction Spécifique (SIT)¹. Le dernier biais possible de la méthode des pentes est la présence d'équilibres impliquant A^- et/ou de L sans le cation métallique, que nous qualifierons de « parasites » dans la suite de ce texte, et qui sont un phénomène différent, dans ses conséquences, de l'existence de divers équilibres d'extraction du cation métallique que nous avons discutée plus haut. Rappelons que les termes qui interviennent dans les équations 16 et 17 sont les concentrations (activités) à l'équilibre, ce qui conduit d'une certaine façon à un cercle vicieux : pour les connaître, on doit être assuré d'un équilibre d'extraction, ce qui est ce que l'on cherche justement à déterminer par la méthode des pentes. Dans la pratique, ce problème est élégamment contourné en imposant $[M]$ très inférieur à $[A^-]_{aq}$ et $[L]_{org}$. De cette façon, on peut considérer que les concentrations à l'équilibre de A^- et L, qui ne sont pas connues, sont identiques aux concentrations initiales, qui sont quant à elles maîtrisées par l'expérimentateur. Ceci n'est évidemment plus vrai dans le cas où A^- et L sont impliqués dans des équilibres parasites et on se trouve alors obligé de caractériser en premier lieu ces équilibres parasites avant de pouvoir exploiter les données d'extraction du cation. Ceci diminue de beaucoup l'intérêt que l'on peut porter à la méthode des pentes, qui ne se révèle alors pas plus facile ou rapide qu'une modélisation plus élaborée.

Pour toutes ces raisons, dans ce travail, même si nous avons employé la méthode des pentes (chapitre 4 et 5), ceci n'a été fait qu'à des fins exploratoires car cette méthode s'est révélée pratiquement inapplicable à nos cas particuliers, comme cela sera rapidement explicité dans les chapitres correspondants. Nous nous sommes donc attachés, pour le système $UO_2^{2+}/TBP/C_4\text{-mimTf}_2N$ pour lequel nous avons collecté un grand nombre de données, à effectuer une modélisation plus approfondie que ce qu'autorise la méthode des pentes. Le détail des bases mathématiques et méthodologiques de notre approche est décrit dans le paragraphe suivant.

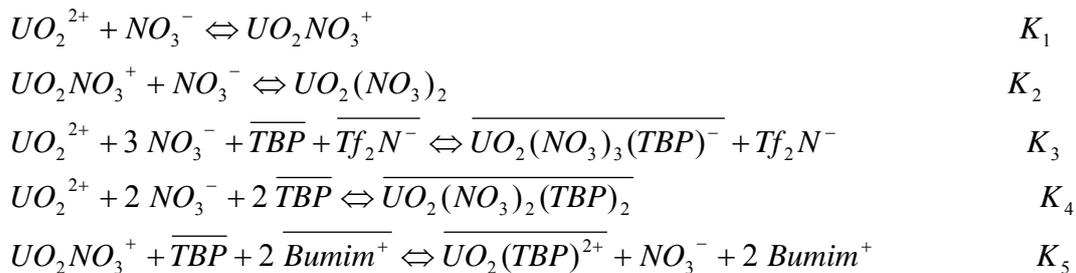
I. 4. Modélisation des équilibres

Dans l'absolu, la détermination d'un mécanisme d'extraction liquide/liquide nécessite qu'un ensemble d'équilibres chimiques soit proposé dont on démontre qu'il permet de

reproduire de façon jugée satisfaisante l'ensemble des données recueillies sur le système, suite à l'ajustement des constantes d'équilibre associées. Il ne faut pour autant pas oublier qu'un modèle d'extraction n'est qu'une représentation de la réalité qui ne s'avère correcte que tant que des expériences supplémentaires ne viennent pas le contredire. Dans ce travail, la modélisation des équilibres a été effectuée essentiellement pour le système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$, le temps imparti n'ayant pas permis de récolter l'ensemble des données nécessaires à une modélisation crédible des autres systèmes étudiés, pour lesquels seules des pistes de modélisation seront proposées dans les chapitres correspondants.

La première étape de la modélisation consiste à bâtir un schéma d'extraction plausible, comme une liste d'équilibres chimiques, conçus sur la base des diverses observations expérimentales à disposition, puis à établir le système d'équations mathématiques qui en découle, à partir des équations classiques de conservation de la matière et de la loi d'action de masse. Ceci pose déjà de nombreux problèmes fondamentaux dont il est important de mesurer la portée. Comme cela a déjà été évoqué au paragraphe précédent, dans le cadre de notre étude, il serait nécessaire de considérer les corrections de force ionique dans les équations. Cependant, compte-tenu de la très large gamme d'acide utilisée pour la phase aqueuse (jusqu'à 7M), même les théories empiriques de type Pitzer ne peuvent assurer une description correcte des effets de force ionique. Par ailleurs, les descriptions analytiques de type MSA (Mean Spherical Approximation) conduisent le plus souvent à des équations transcendentes, trop difficiles à manipuler dans le cadre de ce travail. De plus, il n'existe à notre connaissance aucun travail théorique fournissant une description mathématique des coefficients d'activité d'espèces neutres ou chargées dans les LI. Ces difficultés viennent s'ajouter au fait que, dans les LI, la notion de sphère de solvation a une implication majeure sur la charge de l'espèce réactive, ce qui a nécessairement des répercussions profondes sur l'éventuelle expression d'une correction de force ionique, comme discuté dans un travail récent². En effet, les LI sont des milieux dissociés, au moins partiellement, et de nombreux travaux théoriques de dynamique moléculaire³⁻⁵ ont montré que dans le cas d'espèces cationiques, la première sphère de solvation était composée quasiment exclusivement d'anions du solvant, soit Tf_2N^- dans tout notre travail. Pour les actinides et les lanthanides, ces mêmes travaux⁵ ont montré que le nombre de coordination usuel du cation était plus ou moins conservé, ce qui conduit donc à une espèce fortement chargée négativement en première sphère, comme par exemple 5.3 Tf_2N^- en moyenne autour de UO_2^{2+} . La seconde sphère de solvation est quant à elle composée essentiellement de cations du solvant, conduisant là encore à une espèce fortement chargée, positivement cette fois (8.7 $\text{C}_4\text{-mim}^+$ en moyenne autour de UO_2^{2+}). Toutefois, le

même groupe d'auteurs a montré que dans des LI « humides »⁶, ce qui est évidemment le cas de nos solutions saturées en eau, les ions UO_2^{2+} (complexés ou non par des chlorures) étaient solvatés en première sphère par de l'eau puis en deuxième sphère seulement par les anions ou les cations du solvant LI, selon la charge centrale (UO_2^{2+} ou $UO_2Cl_4^{2-}$ pour l'étude considérée). Malgré cette différence de nature de la première sphère de solvation entre LI humide ou sec, la charge apportée par la seconde sphère conduit à une espèce très fortement chargée. Enfin, il n'est pas sûr que deux sphères de solvation seulement permettent une description cohérente des espèces réactives (et donc diffusives) en milieu LI. Ainsi, malgré leur intérêt théorique, ces études n'apportent pas de réponse claire quant à la charge des espèces dissoutes dans le LI et intervenant dans les lois d'action de masse. Pour finir cette liste de difficultés conceptuelles, les quantités d'extractant dissous en phase LI ont varié entre 10 % et 70 % (en volume). Compte tenu de la faible molécularité de $C_4\text{-mimTf}_2N$ (de l'ordre de 4 M par litre), peut-être faut-il considérer le mélange à 70% en volume d'extractant comme un solvant à part entière, aux propriétés bien distinctes de celui à 10%, qui pourrait sans doute (mais ceci reste à démontrer) être traité comme une solution « vraie ». Au vu de toutes ces interrogations théoriques et fondamentales dont la résolution dépasse très largement le cadre de cette thèse, nous avons choisi de retenir une approche certes simpliste mais robuste et permettant de mener les calculs mathématiques à leur terme, en adoptant une écriture de la loi d'action de masse sous forme d'une constante conditionnelle, comme illustré dans l'exemple ci-dessous (K_3) pour un des modèles envisagé au cours de cette thèse :



$$K_3 = \frac{[\overline{UO_2(NO_3)_3(TBP)^-}] [\overline{Tf_2N^-}]}{[UO_2^{2+}] [NO_3^-]^3 [\overline{TBP}]}$$

En particulier, l'activité de Tf_2N^- dans la phase LI est considérée constante et donc incluse dans la valeur de K_3 .

La seconde étape consiste à exprimer, de façon analytique quand cela est possible, le coefficient d'extraction D en fonction des données du problème, en vue de l'ajustement entre le coefficient D théorique déduit du modèle chimique envisagé et les données expérimentales,

les paramètres du problème étant les constantes d'équilibre conditionnelles K_i . Ceci passe par la détermination de l'ensemble des concentrations des espèces envisagées dans le modèle chimique et nécessite la résolution du système d'équations. Certaines d'entre elles étant non linéaires, cette résolution est le plus souvent impossible à la main et conduit dans de nombreux cas (en général, dès que le nombre d'équilibres ou, plus exactement, d'inconnues, dépasse 4) à des polynômes de degré élevé pour lesquels aucune solution analytique n'existe. Pour reprendre l'exemple fourni plus haut, et même en considérant la concentration en TBP comme constante, on aboutit à un système de 7 équations à 7 inconnues qui sont les concentrations de l'ion uranyle, des ions nitrates et des 5 complexes d'uranyle. Le logiciel de calcul formel et numérique MAPLE qui a été utilisé pour ce travail (voir annexe 1), indique que la concentration du dernier complexe $UO_2(TBP)^{2+}$ est racine d'un polynôme de degré 6. Par conséquent, suivant les cas, les concentrations des diverses espèces ont été calculées uniquement numériquement (par l'emploi d'une sous-routine de recherche de racine polynômiales, écrite en fortran) ou suivant la solution analytique fournie par MAPLE.

Pour n points expérimentaux, l'ajustement a été effectué par une méthode des moindres carrés, le χ^2 étant défini classiquement comme suit :

$$\chi^2_{\text{serie}} = \frac{\sqrt{\sum (D_{\text{cal}} - D_{\text{exp}})^2}}{n} \quad \text{où } n \text{ est le nombre de points de la série}$$

On notera qu'aucun poids n'a été attribué aux points expérimentaux, ce qui revient à considérer toutes les incertitudes expérimentales comme identiques. Le corpus de données expérimentales est constitué de valeurs de D obtenues pour diverses conditions chimiques (par exemple 10% en volume d'extractant ou une acidité initiale de la phase aqueuse égale à 3,5 M). Il est rapidement apparu qu'il était quelques fois nécessaire de n'ajuster qu'une partie de ces données, ce qui a toujours été fait (sauf mention particulière expresse dans la suite du texte) en écartant une série de données dans son ensemble et non pas quelques points d'une série. La question de comparer la qualité de l'ajustement lorsqu'un nombre variable de points expérimentaux était ajusté a donc été résolue en définissant des χ^2 individuels pour chaque série puis un χ^2 global selon :

$$\chi^2_{\text{global}} = \frac{\sqrt{\sum (\chi^2_{\text{serie}})^2 \cdot n}}{N} \quad \text{où } N \text{ est le nombre total de points}$$

II. Extraction liquide-liquide avec des liquides ioniques classiques

Récemment, de nombreuses études ont été menées sur l'utilisation des LI pour l'extraction liquide-liquide de composés organiques⁷⁻⁹, de biomolécules (des amino-acides)¹⁰,

¹¹ et d'ions métalliques ⁶⁻³⁷. Nous proposons ici une revue bibliographique des travaux publiés à ce jour, centrée sur l'extraction de cations métalliques, et plus spécifiquement des radionucléides, par des extractants neutres, qui ont fait l'objet de la majorité des études menées dans les LI. Notons que les LI étant avant tout des solvants « comme les autres », on peut évidemment y distinguer exactement les mêmes catégories d'extractions que celles définies plus haut dans ce chapitre. Toutefois, les propriétés particulières des LI permettent d'envisager également l'extraction par LI fonctionnalisés (Task-Specific ILs en anglais, soit TSILs), aspect qui sera plus amplement discuté dans une troisième partie de ce chapitre.

II.1. Les éther-couronnes

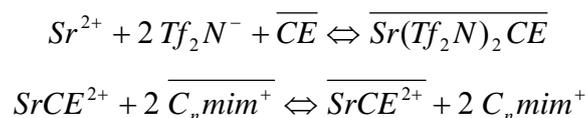
Les premières études menées sur l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques dans les LI ont porté sur les éthers-couronnes et leur affinité vis-à-vis du strontium et des alcalins. Dai et al. démontrent l'extraordinaire efficacité d'extraction du strontium par l'éther-couronne DCH18C6 dans divers LI composés d'un cation imidazolium et soit de l'anion PF_6^- soit Tf_2N^- ¹². Les coefficients d'extraction mesurés étant de deux à trois ordres de grandeur supérieurs à ceux dans le toluène et le chloroforme. Peu après ces premiers résultats, Visser et al. décrivent l'extraction du strontium Sr^{2+} mais également de deux autres cations, Na^+ et Cs^+ , par trois éthers-couronnes, le 18C6 et ses dérivés dicyclohexano- et di-*tert*-butylcyclohexano) dans une série de LI C_nmimPF_6 ($n = 4, 6$ et 8) ¹³.

Par certains aspects, les résultats obtenus se montrent cohérents avec ce qui est connu pour les solvants organiques classiques. Ainsi les capacités d'extraction respectives de trois éthers-couronnes suivent le même ordre que dans, par exemple, le 1-octanol : $\text{Dtb18C6} > \text{DCH18C6} > \text{18C6}$. De plus, à concentration d'extractant et d'acide nitrique constantes, le coefficient de distribution des deux cations diminue quand la longueur de la chaîne alkyle du cation du LI augmente ($n = 4, 6, 8$), comme cela a été observé dans les solvants organiques classiques. D'un autre côté, les résultats obtenus par Visser et al. diffèrent de ce qui est observé dans les solvants organiques classiques. Ainsi, lorsque la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse augmente, les coefficients d'extraction du strontium et du césium diminuent avant d'augmenter de manière abrupte au-delà de 1M en acide nitrique, contrairement aux solvants classiques, dans lesquels les coefficients d'extraction augmentent toujours avec la concentration en acide nitrique.

Après ces deux premiers travaux exploratoires, de nombreux autres ont suivi et se sont plus particulièrement intéressés à comprendre le mécanisme de l'extraction et les facteurs qui l'influencent. Ainsi Chun et al. ont montré qu'un changement du contre-anion associé, en phase aqueuse, au cation métallique (de chlorure à nitrate puis sulfate) n'impliquait pas de

changements notables des coefficients de distribution de divers alcalins (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Na^+ et Li^+) par le DCH18C6 dans une série de LI $C_n\text{mimPF}_6$ ($n = 4-9$), contrairement aux solvants classiques¹⁴. Cette constatation est en accord avec les résultats présentés par Luo et al.¹⁵ lors de leur étude de l'extraction du strontium et du césium par une série de N-alkyl aza-18C6 dans des LI à base imidazolium $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ ($n = 2-8$). De plus, Jensen et al. montrent qu'il n'y a pas de coextraction significative des nitrates avec le strontium par le DCH18C6 dans $C_5\text{mimTf}_2\text{N}$, en mesurant la concentration de cet anion dans la phase aqueuse avant et après extraction¹⁶. L'utilisation de LI peut donc impliquer un mécanisme d'extraction des ions métalliques différent de celui observé dans les solvants organiques classiques.

Dietz et al. proposent alors deux hypothèses de mécanismes pouvant expliquer l'absence d'influence du contre-anion et permettant de maintenir l'électroneutralité du système, dans le cas de l'extraction du strontium par DCH18C6 dans le LI $C_5\text{mimTf}_2\text{N}$ ¹⁷. Premièrement, l'anion du LI, solubilisé dans la phase aqueuse lors de l'équilibrage des phases, sert de contre-anion lors de l'extraction. Deuxièmement, le transfert du strontium entre les deux phases s'effectue par un échange de cation entre le complexe de strontium et le cation du LI. Ainsi deux équations sont proposées par Dietz et al. :



Par ailleurs, il a été observé que l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse induisait une augmentation de la solubilité du LI dans l'eau et une diminution de l'extraction, ce qui est incompatible avec la première équation proposée. Ainsi, Dietz et al. concluent à un mécanisme d'échange de cations entre le complexe métallique et le cation du LI.

Dietz et al. ont également étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyle ($n = 5-10$) d'un liquide ionique à base imidazolium $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ sur le mécanisme d'extraction du strontium¹⁸ et du sodium¹⁹ par le DCH18C6. La détermination de la proportion de nitrates coextraits avec le strontium permet de constater le passage d'un mécanisme d'échange de cations à un mécanisme d'extraction d'un complexe neutre (identique à celui observé dans le cas d'un solvant organique classique) lorsque n augmente. L'hydrophobicité du cation du liquide ionique influe donc fortement sur le mécanisme d'extraction. Dans le cas du sodium, Dietz et al. concluent à un mécanisme plus complexe mettant en œuvre trois processus : le partage d'un complexe nitrato neutre, l'échange entre un complexe cationique 1 :1 et le cation du liquide ionique et un échange entre Na^+ et H_3O^+ assisté par l'éther-couronne¹⁹. Dans une étude complémentaire, il apparaît que l'isomérisation de l'extractant DCH18C6 joue un grand rôle

dans le mécanisme d'extraction, l'isomère trans du DCH18C6 conduisant à un mécanisme de partage d'un complexe nitrato neutre identique à celui observé dans des solvants organiques classiques²⁰. De plus, Luo et al. montrent que l'hydrophobicité de l'anion du liquide ionique a également une influence sur l'efficacité d'extraction du strontium et du césium par le DCH18C6 dans divers liquides ioniques à base imidazolium²¹. Plus l'anion est hydrophobe, plus l'extraction est favorisée.

II. 2. Le tributylphosphate (TBP)

Le tributylphosphate, représenté en Figure 2.1, est une molécule bien connue pour sa sélectivité envers l'uranium et le plutonium ainsi que pour sa bonne tenue à l'hydrolyse et la radiolyse et par conséquent, employé dans le procédé PUREX actuel.

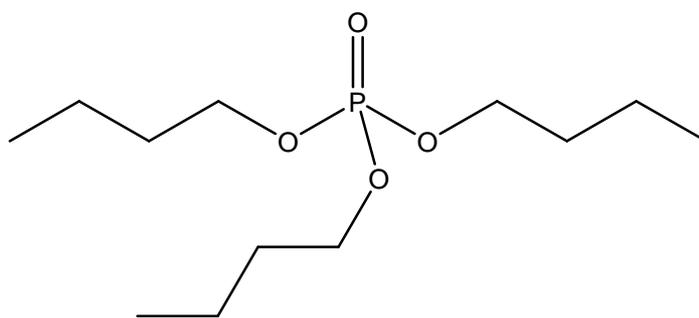


Figure 2.1 : Structure chimique du tributylphosphate TBP

Lorsque ce travail de thèse a commencé, il n'existait quasiment aucune publication sur l'extraction de l'uranyle par TBP en milieux LI mais, au cours des trois années, deux publications ont abordé la question de façon purement phénoménologique. Dans un premier temps, Giridhar et al. ont étudié l'extraction de l'uranyle par le TBP dans le LI C_4mimPF_6 ²². L'extraction par le LI lui-même s'avère pratiquement négligeable (D de l'ordre de 0,1). Ils ont observé une augmentation du coefficient d'extraction de l'uranyle avec l'augmentation de celle en acide nitrique de la phase aqueuse. Cette augmentation ainsi que les valeurs du coefficient d'extraction sont semblables à celles mesurées pour le dodécane. Cependant, alors que le coefficient d'extraction dans le dodécane diminue pour des valeurs de concentrations en acide nitrique supérieures à 4M, dans le LI ce coefficient continue de s'accroître. En appliquant la méthode des pentes à leurs résultats, Giridhar et al. concluent à un mécanisme d'extraction identique à celui ayant lieu dans le dodécane (pente de 1,73 en acide nitrique et de 2,2 en TBP). Nous reviendrons aux chapitres 4 et 5 sur ces conclusions, qui nous paraissent hasardeuses, compte tenu de la discussion sur la méthode des pentes du chapitre 2. Aucune hypothèse expliquant les différences aux acidités supérieures à 4 M n'est pour le moment avancée par ces auteurs. Une deuxième étude menée par ce groupe porte sur le LI

C_8mimPF_6 sans montrer de différences significatives avec C_4mimPF_6 ²³. En revanche, la comparaison de l'extraction de l'uranium par le TBP dans C_4mimTf_2N avec celle dans C_4mimPF_6 démontre deux comportements différents comme l'illustre la figure 2.2²⁴.

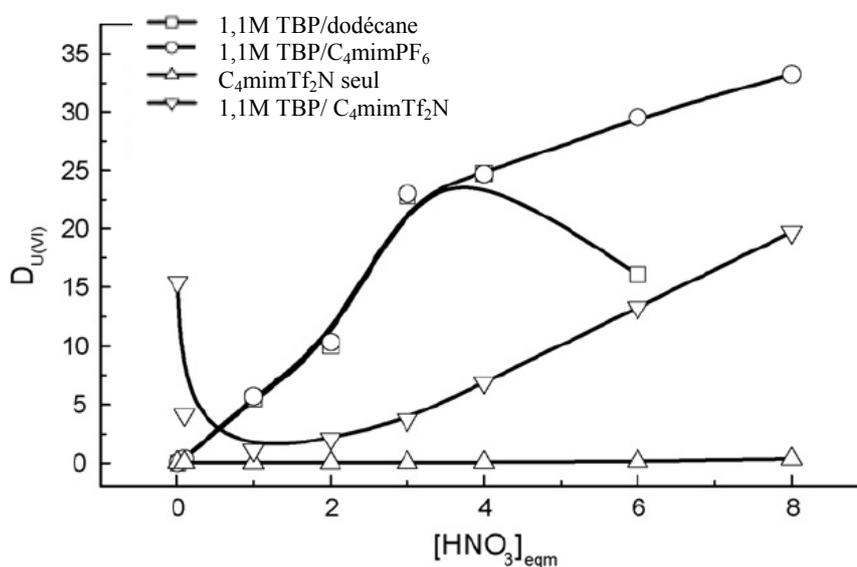


Figure 2.2 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse²⁴.

Plus récemment encore, Dietz et al. ont étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyle latérale du cation imidazolium sur l'extraction de l'uranium par le TBP dans une série de LI C_nmimTf_2N ($n = 5, 8$ et 10)²⁵. Pour ces trois LI, la méthode des pentes a été utilisée pour déterminer l'influence de la concentration en TBP sur le coefficient de distribution D . Dans tous les cas, une pente d'environ 2 a été trouvée, ce qui conduit les auteurs à conclure que le (ou les) complexe(s) formé(s) lors de l'extraction met(tent) en jeu deux molécules de TBP pour un uranyle. Même si cet aspect du travail est discutable selon nous, les résultats expérimentaux rassemblés (figure 2.3) permettent de proposer des pistes pour le mécanisme d'extraction. On peut en effet distinguer deux régions sur les courbes présentées en figure 2.3 : une première, pour les faibles concentrations initiales en acide nitrique, la limite dépendant de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium, où une augmentation de l'acidité initiale en phase aqueuse entraîne une diminution de l'extraction et une seconde où le coefficient de distribution s'accroît avec l'acidité de façon identique pour tous les LI considérés, faisant état d'une courbe d'extraction « universelle ». A partir de ces données, Dietz et collaborateurs suggèrent qu'à forte acidité initiale, le mécanisme d'extraction serait le même que celui dans les solvants organiques classiques, via le transfert d'un complexe

d'uranyle neutre, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ et proposent, pour la première partie des courbes d'extraction, un échange cationique avec le cation du LI.

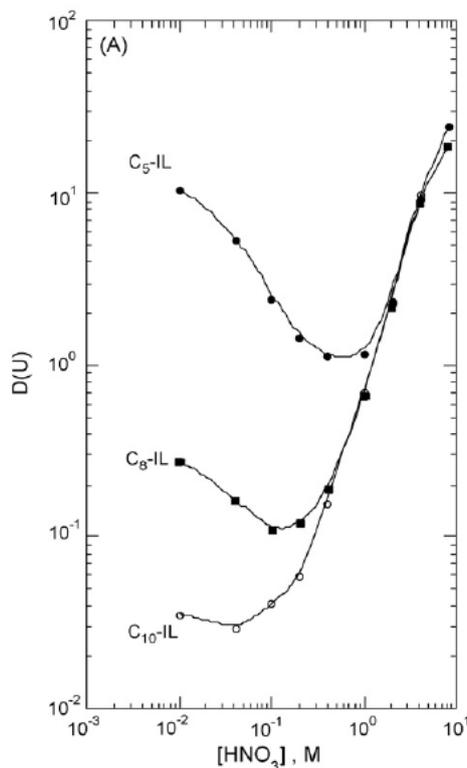


Figure 2.3 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranium D_U en fonction de la concentration en acide nitrique pour différents liquides ioniques $\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}^{25}$ et à TBP 30%.

Insistons sur le fait qu'aucun de ces deux groupes n'est allé jusqu'à la modélisation mathématique des mécanismes qu'ils suggèrent, se contentant au mieux de l'emploi de la méthode des pentes pour déduire des stoechiométries.

II. 3. Le CMPO (octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthyl phosphine oxide)

Le CMPO (Figure 2.4) est un extractant bien connu pour sa sélectivité envers les lanthanides et les actinides. Il est parfois utilisé en synergie avec le tributylphosphate TBP.

Visser et al. ont montré que l'extraction de l'américium, du plutonium, du thorium et de l'uranyle par le CMPO seul ou par un mélange CMPO/TBP dans le LI C_4mimPF_6 est plus efficace que dans le dodécane²⁶. Les coefficients de distribution mesurés sont en effet d'au moins un ordre de grandeur plus élevés. Des mesures spectrométriques UV-visible et EXAFS ont permis d'établir que le complexe d'uranyle extrait dans les LI C_4mimPF_6 et $\text{C}_8\text{mimTf}_2\text{N}$ est le complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)(\text{CMPO})^+$, impliquant un mécanisme d'échange de cations²⁷.

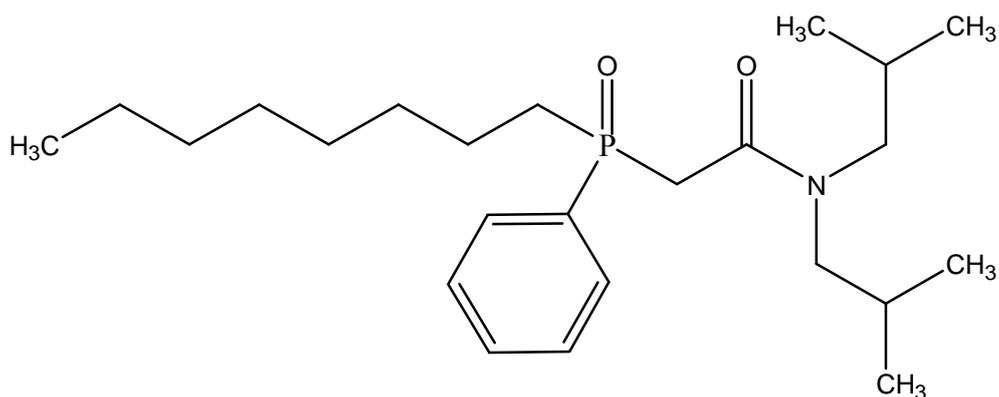


Figure 2.4 : Structure chimique du octyl(phényl)-N,N-diisobutylcarbamoylméthyl phosphine oxide CMPO

Nakashima et al. ont pu également observer cette tendance pour les lanthanides, notamment le cérium, l'euporium et l'yttrium, l'efficacité de l'extraction par le CMPO étant plus grande dans le LI C_4mimPF_6 que dans le dodécane^{28, 29}. Par exemple, l'extraction quantitative de 0,1mM de cérium (III) dans le dodécane demande au moins 100mM de CMPO tandis que dans le C_4mimPF_6 il suffit de 3mM de CMPO. De plus, lorsque dans le dodécane les coefficients de distribution de ces trois ions présentent un maximum à 1M en acide nitrique, dans le liquide ionique ceux-ci sont élevés même à faible acidité. Les ions Ce^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+} peuvent même être extraits à partir d'eau distillée. La méthode des pentes conduit Nakashima et al. à proposer l'extraction du complexe 1:3 ($Ln^{3+} \cdot (CMPO)_3$). L'efficacité d'extraction étant peu affectée par l'augmentation de la concentration en nitrates, un mécanisme d'échange de cations est envisagé. Ce mécanisme est confirmé par la décroissance de l'efficacité d'extraction lors de l'ajout de cation C_4mim^+ dans la phase aqueuse comme illustré par la figure 2.5.

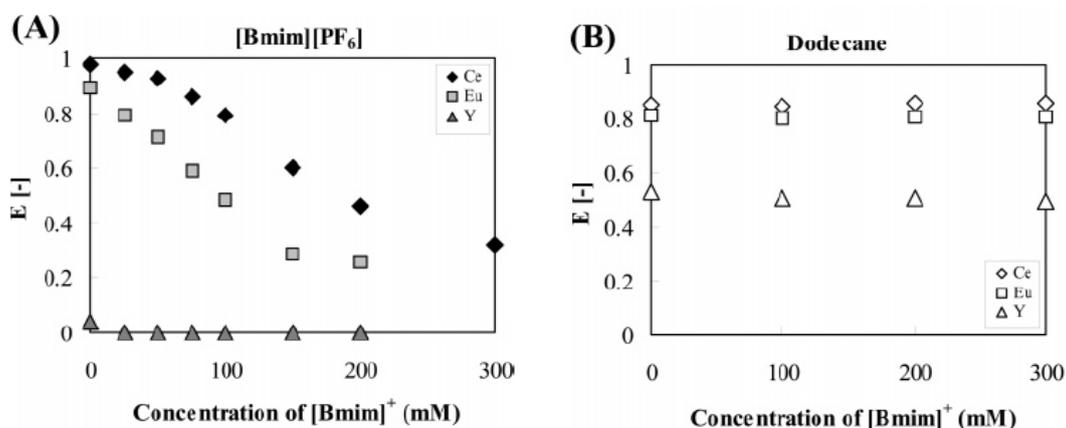


Figure 2.5 : Influence de l'ajout de cation du liquide ionique en phase aqueuse sur l'efficacité d'extraction vers (A) le C_4mimPF_6 (5mM CMPO) et (B) le dodécane (50mM CMPO)²⁹

II.4. Les calixarènes et autres extractants neutres

Principalement deux systèmes mettant en jeu un calixarène ont été étudiés. Le premier par Shimojo et al.³⁰ s'intéresse à l'extraction de l'ion argent par un pyridinocalix[4]arène dans le C₈mimPF₆. Comparativement au chloroforme, où un maximum d'extraction a lieu vers pH 1-2, l'argent est extrait quantitativement à basse acidité, une augmentation de la concentration d'acide nitrique entraînant la diminution du coefficient de distribution. A nouveau, le mécanisme d'extraction diffère d'un LI à un solvant organique classique. Le fait que le contre-anion n'ait aucune influence sur l'extraction, associé à la décroissance du coefficient de distribution quand le cation du LI est ajouté en phase aqueuse permettent de conclure à un mécanisme d'échange de cations.

Le deuxième système, étudié par Luo et al.³¹, concerne l'extraction du césium par le calix[4]arène-bis(*tert*-octylbenzo-crown-6) dans une série de LI C_nmimPF₆. Dans ce cas à nouveau, le mécanisme avancé est un mécanisme d'échange de cations. La méthode des pentes conduit à la proposition d'une stœchiométrie 1:1 pour le complexe calixarènes-césium.

Une étude récente appuie également le passage d'un mécanisme de transfert d'un complexe neutre à un échange de cations, lorsque l'on passe d'un solvant organique classique à un LI. En effet, Shimojo et al. montrent que l'extraction par un diglycolamide, le TODGA, des ions lanthane, europium et lutétium dans le C₂mimTf₂N s'effectue par l'échange d'un complexe 1:3 Ln³⁺/TODGA avec les cations du LI³².

II.5. Les extractants acides ou anioniques

Les études de systèmes d'extraction impliquant des extractants acides ou anioniques, résumées dans le tableau 2.1 suivant, sont relativement peu nombreuses à ce jour.

En 2001, Visser et al.³³ ont examiné l'extraction de divers ions métalliques (Na⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ et Fe³⁺) par des extractants organiques bien connus, le 1-(pyridylazo)-2-naphtol (PAN) ou le 1-(thiazolylazo)-2-naphtol (TAN) et inorganiques, des halogénures et pseudohalogénures dans deux LI à base imidazolium, C₄mimPF₆ et C₆mimPF₆. Dans le cas des extractants PAN et TAN, les coefficients de distribution des divers métaux dans le C₆mimPF₆ augmentent drastiquement avec le pH de la phase aqueuse (pour Fe³⁺ extrait par le TAN, D est multiplié par 400 entre pH 1 et pH 12). Cette forte dépendance attendue des coefficients de distribution au pH est due à la déprotonation des deux extractants, seule l'espèce déprotonée complexant le cation métallique. Il est donc possible de contrôler l'extraction de ces cations en contrôlant le pH. L'application de la méthode des pentes a permis de déterminer une stœchiométrie 1:2 métal : extractant dans chaque cas. Visser et al. se sont également intéressés aux halogénures et pseudohalogénures tels que Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻,

OCN⁻ et SCN⁻ en tant que complexants et extractants. Les valeurs de D obtenues (supérieures à 10 voire même 100 dans certains cas) permettent de conclure que l'utilisation d'halogénures ou de pseudohalogénures est une alternative viable aux extractants organiques. L'interprétation de ces résultats en terme de mécanisme s'avère complexe car il semble clair que les coefficients de distribution dépendent de nombreux facteurs tels que la spéciation, l'hydratation des cations métalliques, l'hydrophobicité des complexes formés et du LI lui-même mais un mécanisme par échange d'anions ne peut être écarté.

Ion(s) métallique(s)	Extractant(s)	Liquide(s) ionique(s)	Référence
Métaux de transition	PAN, TAN, halogénures, pseudohalogénures	C _n mimPF ₆	33
Cu ²⁺	Dithizone, 8-hydroxyquinoline, PAN	C ₄ mimPF ₆	34
Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺	Dithizone	C ₄ mimPF ₆	35
Ln ³⁺	Htta	C ₄ mimTf ₂ N	36
Cations métalliques divalents	Htta	C _n mimPF ₆	37
UO ₂ ²⁺ , Ln ³⁺ , An ³⁺	HDEHP, Cyanex 272	C ₁₀ mimTf ₂ N	38
Y ³⁺	Cyanex 923	C ₈ mimPF ₆	39

Tableau 2.1 : Systèmes d'extraction d'ions métalliques combinant un extractant acide ou anionique et un liquide ionique

Peu après cette première étude, Jensen et al.³⁶ démontrent qu'en effet un tel type de mécanisme peut avoir lieu dans les LI en présence d'un extractant acide ou anionique. L'étude des coefficients de distribution de Eu³⁺ par le 2-thényltrifluoroacétone (Htta) dans le C₄mimTf₂N montre que l'extraction d'un ion Eu(III) implique 4 molécules de Htta et s'accompagne de la libération de 4 protons dans la phase aqueuse (résultats obtenus par la méthode des pentes). Des mesures SLRT couplées à une spectroscopie UV-visible et EXAFS confirment l'extraction d'un complexe Eu(tta)₄⁻ et l'absence de molécules d'eau en sphère interne de l'euporium. De plus, l'absence de coextraction de Na⁺ ou H⁺ permet de conclure à un échange d'anions entre le complexe d'euporium et l'anion du LI.

Cependant l'échange d'anions n'est pas l'unique mécanisme pouvant être à l'œuvre dans l'extraction d'ions métalliques par des β-dicétones telles que Htta dans les LI. Hirayama et al.³⁷ ont mis en évidence que l'extraction de divers cations métalliques divalents (Ni, Cu et

Pb) implique un mécanisme de partage d'un complexe neutre hydraté $(M(tta)_2(H_2O)_n, n= 1 \text{ ou } 2)$ semblable à ce qui est observé dans des solvants organiques classiques tels que le chloroforme ou le toluène. En revanche, un échange d'anions a été mis en évidence pour les cations Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} .

Plusieurs études ont démontré une similitude de mécanisme entre les LI et les solvants organiques classiques. Ainsi l'extraction du cuivre ou du plomb par la dithizone dans le LI C_4mimPF_6 ne diffère de celle dans le dichlorométhane que par la valeur du pH auquel 50% du cation est extrait (de l'ordre de 3 pour le LI et de l'ordre de 4,5 pour le dichlorométhane dans le cas de Pb^{2+})^{34, 35}.

En combinant des mesures de coefficients de distribution avec des études par spectroscopie UV-visible et EXAFS, Cocalia et al.³⁸ ont prouvé que l'extraction de l'uranyle et de plusieurs lanthanides et actinides (Am, Nd, Eu) par le HDEHP et le Cyanex 272 dans $C_{10}mimTf_2N$ présente le même mécanisme que dans le dodécane pour des concentrations en acide nitrique inférieures à 1M.

Très récemment, des travaux de Sun et al.³⁹ présentent un autre type de mécanisme, l'échange de cations. En effet, le coefficient de distribution de l'yttrium par le Cyanex 923 dans C_8mimPF_6 décroît quand le pH augmente. L'augmentation de la quantité d'yttrium extrait entraînant l'augmentation de la concentration en cation C_8mim^+ en phase aqueuse, Sun et al. concluent alors à un mécanisme d'extraction par échange de cations.

II. 6. Les extractions sans extractant

Dans le cas des systèmes d'extraction évoqués plus haut dans ce chapitre, l'extraction du cation métallique par le LI pur est soit négligeable soit nulle. Cependant il existe quelques systèmes où le LI extrait de manière quasi quantitative le cation métallique en absence d'extractant. A ce jour, trois exemples de ce type de système sans extractant ont été publiés : l'extraction du césium par le C_8mimPF_6 ⁴⁰, du mercure par une série de LI C_nmimPF_6 ⁴¹ et d'alcalins et alcalino-terreux (lithium, sodium, césium, strontium et également lanthane) par une série de LI 1-alkyl-3-méthylimidazolium nonafluorobutanesulfonate ($C_nmimNfO$)⁴². Pour chacun de ces systèmes, le mécanisme d'extraction se différencie très nettement de celui observé dans des solvants organiques classiques, impliquant un échange d'ions, d'anions dans le cas du césium et de cations dans les deux autres cas.

III. Les liquides ioniques fonctionnalisés

III. 1. Définition

Les LI fonctionnalisés, appelés aussi TSILs (Task-Specific Ionic Liquids, en anglais) sont souvent définis comme une sous-classe de LI comportant un groupement fonctionnel

attaché de manière covalente au cation ou à l'anion du liquide et conférant au composé obtenu des propriétés spécifiques, pour la catalyse, ou l'extraction liquide/liquide ou la synthèse, notamment de nanomatériaux. La plupart des LI fonctionnalisés synthétisés et étudiés à ce jour sont issus du greffage d'un groupement fonctionnel, déjà connu pour sa réactivité, sur le cation. Cette définition englobe souvent également les solutions d'un LI fonctionnalisé dans un autre LI, lorsque ce premier n'est pas liquide à température ambiante ou trop visqueux pour être utilisé pur. Les LI fonctionnalisés s'entendraient donc par opposition aux LI « classiques ». Même si, dans ce manuscrit, nous avons très volontiers employé cette terminologie, parce qu'elle est parlante, stricto sensu, elle n'a aucun sens. En effet, tout LI, aussi « classique » soit-il, est, par sa structure même, « fonctionnalisé », ne fusse qu'en vue d'obtenir sa viscosité propre.

III. 2. Propriétés physico-chimiques

Les LI fonctionnalisés possèdent à l'évidence les mêmes propriétés physico-chimiques que les LI « classiques » décrites dans le chapitre précédent. Leur usage très spécifique limite à la fois le nombre de synthèses originales et les études portant sur leurs propriétés physico-chimiques.

Branco et al. ont synthétisé des LI fonctionnalisés à base imidazolium comportant des groupements éther ou alcool et comparé leurs propriétés physico-chimiques : viscosité, densité, point de fusion, températures de transition vitreuse et solubilités de sels inorganiques, avec celles de liquides ioniques classiques $C_n\text{mimX}^{43}$. Ils constatent que les LI fonctionnalisés ou non comportant l'anion BF_4^- sont moins visqueux que ceux comportant l'anion PF_6^- , ce qui confirme, en l'étendant à quelques cas particuliers la tendance déjà décrite plus haut dans ce texte. La densité du LI décroît lorsque la longueur de la chaîne latérale du cation imidazolium augmente, que cette chaîne soit une chaîne alkyle ou un groupement fonctionnel du type éther ou alcool. Par ailleurs, la densité des LI fonctionnalisés étudiés par Branco et al. est plus grande que celle des LI « classiques » correspondants. Enfin, la solubilité de sels inorganiques tels que HgCl_2 et LaCl_3 est plus importante dans les LI comportant un groupement éther ou alcool que dans les LI classiques.

Les propriétés physico-chimiques, notamment la viscosité, d'autres LI fonctionnalisés à base imidazolium portant notamment des groupements polyéthylèneglycol⁴⁴, urée, thiourée et thioéther⁴⁵ ont également fait l'objet d'études. Dans tous les cas, la viscosité de ces milieux dépend fortement de l'anion comme c'est le cas pour les LI dits classiques. De plus, les liquides ioniques fonctionnalisés sont généralement plus visqueux que leurs homologues non fonctionnalisés.

Davis⁴⁶ et Lee⁴⁷ ont chacun procédé à une revue des travaux sur les LI fonctionnalisés, portant à la fois sur leur synthèse et sur les applications pour lesquelles ils sont conçus : catalyse, supports de synthèse organique, extraction et dissolution ...

III. 3. Extraction liquide-liquide

Parmi les applications envisagées pour les LI fonctionnalisés, l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques tient une place non négligeable. Dans ce cas, le LI est à la fois le solvant et l'extractant du système. Pour le moment, les synthèses de tels LI se centrent principalement sur le greffage d'un cation imidazolium associé soit à l'anion PF_6^- soit à l'anion Tf_2N^- .

La première étude concernant l'extraction de cations métalliques par des LI fonctionnalisés a été publiée en 2001 par Visser et al.^{48,45}. Elle porte sur l'extraction du mercure et du cadmium par des LI à base imidazolium et à motif urée, thiourée et thioéther. L'anion associé à ces cations fonctionnalisés est PF_6^- (voir figure 2.6).

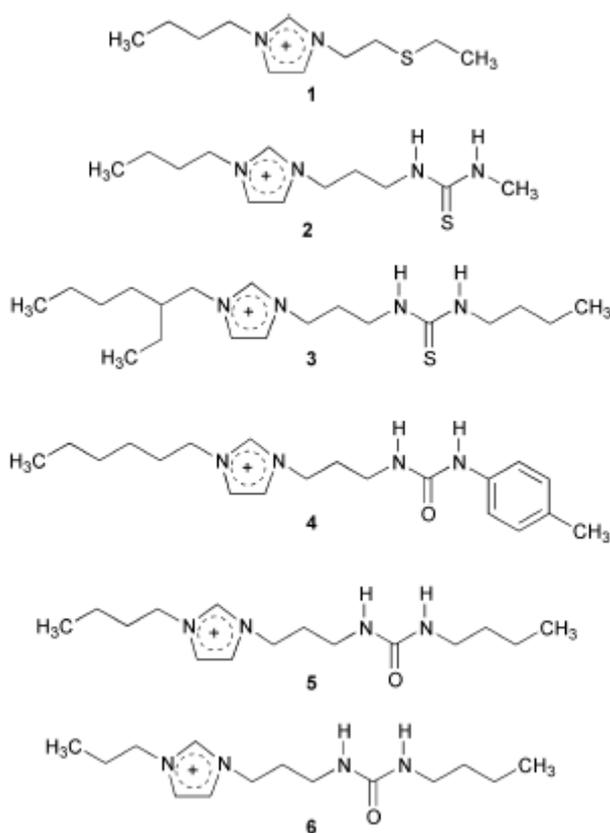


Figure 2.6 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés à motif urée, thiourée et thioéther synthétisés par Visser et al.^{48,45}

Les composés 1 à 4 sont liquides à température ambiante, bien que 3 et 4 présentent une viscosité importante. En revanche, les LI 5 et 6 sont solides à température ambiante, ainsi,

dans la quasi-totalité des expériences menées sur ces six composés, ces derniers ont été dilués dans un LI dit classique, C_4mimPF_6 . Les coefficients de distribution élevés du mercure et du cadmium s'avèrent peu sensibles aux variations de pH, quel que soit le LI fonctionnalisé utilisé. De plus, l'allongement de la chaîne alkyle latérale du Li diluant entraîne une augmentation des coefficients de distribution du mercure et du cadmium.

L'étude de l'évolution du coefficient de distribution du mercure en fonction de la concentration en LI fonctionnalisé a permis de proposer (méthode des pentes) que l'extraction d'un cation Hg^{2+} implique deux molécules de TSIL ; dans le cas du cadmium, le mécanisme semble identique.

Holbrey et al. se sont intéressés quant à eux à des Li à base imidazolium fonctionnalisés par un espaceur éthylène-glycol (figure 2.7) ⁴⁹.

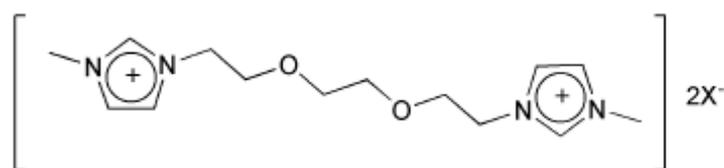


Figure 2.7 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés contenant le cation 1,1A-[1,2-éthanediylbis(oxy-1,2-éthanediyl)]bis[3-méthyl-1*H*-imidazolium-1-yl] ⁴⁹

Les deux anions utilisés dans cette étude sont Tf_2N^- et PF_6^- . L'extraction du mercure par ces deux LI fonctionnalisés donne lieu à des coefficients de distribution plus élevés que pour un extractant éthylène glycol du même type dans un LI dit classique, C_4mimPF_6 . En outre, le coefficient de distribution de Hg^{2+} dépend fortement du milieu utilisé (i.e du contre-anion présent dans la phase aqueuse). Ainsi il décroît selon l'ordre suivant : $Cl^- > NO_3^- > OH^-$.

La stœchiométrie 1 : 1 Hg^{2+} : TSIL (le TSIL est alors dilué dans $C_{10}mimPF_6$) est déduite de la méthode des pentes. L'hypothèse de la formation d'un complexe Hg-carbène grâce à la déprotonation du noyau imidazolium est avancée pour le mécanisme de l'extraction.

Par la suite, des LI à base imidazolium fonctionnalisés par des groupements acide éthylaminediacétique ont été développés par Harjani et al. dans le double but de complexer et d'extraire les cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} ^{50, 51}. Ces Li zwitterioniques ont montré une bonne aptitude à chélater les trois cations métalliques étudiés selon une stœchiométrie 2 : 1 LI : cation métallique (figure 2.8).

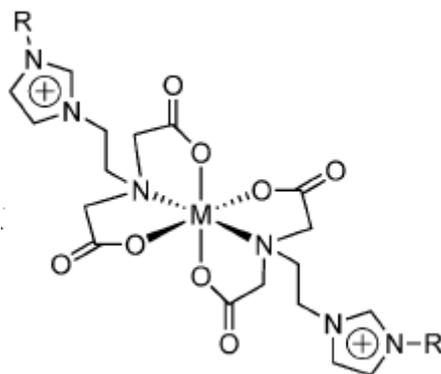


Figure 2.8 : Structure des chélates métalliques formés lors de la complexation des cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} par les TSILs synthétisés par Harjani et al.^{50,51}

De plus, Harjani et al. ont constaté que plus la chaîne est longue, moins le chélate est soluble dans l'eau. Ainsi l'extraction de ces cations vers une phase n-butanol est possible, l'efficacité de celle-ci augmentant avec le nombre de carbones de la chaîne alkyle du cation imidazolium.

Deux autres LI fonctionnalisés à base imidazolium ont également été synthétisés⁵², comprenant un groupement 2-hydroxybenzylamine greffé sur un cation C_4mim^+ associé aux deux anions Tf_2N^- et PF_6^- (figure 2.9).

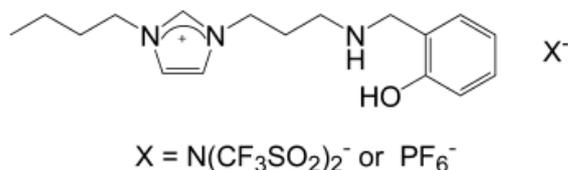


Figure 2.9 : Structure chimique des deux liquides ioniques fonctionnalisés possédant un groupement 2-hydroxybenzylamine⁵²

Les différents pKa de ces TSILs ainsi que leur capacité à extraire l'américium ont été déterminés. Une forte dépendance au pH du coefficient de distribution du cation Am^{3+} a alors été mise en évidence, le maximum d'extraction se situant à pH 10. Malgré des différences d'efficacité d'extraction entre les deux TSILs, dues probablement au changement d'anion, l'extraction de l'américium par ces TSILs est plus efficace que par l'extractant organique « libre » équivalent (à pH 10, $D_{\text{TSIL-Tf}_2\text{N}} \approx 6,5$, $D_{\text{TSIL-PF}_6} \approx 2,8$ et $D_{\text{extractant « libre »}} = 0,5$). Le mécanisme de l'extraction dans le cas du TSIL comportant l'anion Tf_2N^- a en outre été élucidé et modélisé en tenant compte de l'hydrolyse de l'américium, de la dépendance au pH et à la concentration en TSIL. Ce mécanisme complexe implique notamment deux molécules de TSIL par américium extrait.

Le cation imidazolium n'est pas le seul utilisé dans les LI fonctionnalisés. Ainsi on peut citer le travail de Papaiconomou et al.⁵³ consistant en la synthèse et l'étude de LI fonctionnalisés à base pyridinium, pipéridinium et pyrrolidinium sur lesquels ont été greffés des groupements nitriles (extraction spécifique de l'argent et du plomb) et des groupements sulfites (extraction quantitative du mercure et du cuivre).

Les LI fonctionnalisés présentés et étudiés dans cette thèse sont eux à base ammonium quaternaire, leur synthèse et propriétés d'extraction vis-à-vis de l'uranyle ainsi que de l'américium et de l'euporium seront présentées et discutées au chapitre 6 de ce manuscrit.

Dans la plupart des travaux publiés à ce jour, les coefficients de distribution déterminés lors de l'utilisation de LI fonctionnalisés s'avèrent plus élevés que dans le cas où l'extractant est simplement dissous dans le LI classique correspondant. Néanmoins le nombre encore peu important d'études de cette classe de LI ne permet pas d'établir une réelle tendance quant aux performances des LI fonctionnalisés ou même quant à l'impact du greffage sur le mécanisme d'extraction.

IV. Conclusion du chapitre 2

L'utilisation des LI, fonctionnalisés ou non, en tant que solvants, représente un véritable défi, aussi bien expérimental que théorique, pour la compréhension et la modélisation de la chimie mise en œuvre dans ces milieux nouveaux puisqu'au vu des différents travaux présentés dans ce chapitre, il devient évident que les LI peuvent être considérés comme des solvants de substitution pour l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques. En effet, les coefficients de distribution mesurés sont souvent plus élevés dans un système LI, fonctionnalisé ou non, que dans un solvant organique classique.

Toutefois, cette substitution implique parfois une plus grande complexité de la chimie à l'œuvre dans les systèmes d'extraction. Les études étant somme toutes peu nombreuses, aucune généralisation quant aux mécanismes impliqués ne peut encore être avancée. En effet, les études menées jusqu'à aujourd'hui ont mis en évidence aussi bien des mécanismes d'extraction de complexes neutres, identiques à ceux ayant cours dans les solvants organiques classiques, que des mécanismes d'échange d'ions (de cations comme d'anions) rarement observés dans d'autres solvants. Toutefois, la majeure partie des mécanismes élucidés à ce jour concerne des échange de cations. Par ailleurs, il est fréquent de se trouver en présence de mécanismes multiples, le passage d'un type de mécanisme à un autre étant dû au changement des conditions opératoires, notamment de l'acidité de la phase aqueuse,. Par ailleurs, des conditions d'extraction différentes ou même des cations métalliques différents peuvent donner

lieu à des changements de mécanismes pour un même extractant, comme c'est le cas pour l'extractant acide Htta^{36,37}.

L'élucidation des mécanismes d'extraction est devenue à présent systématique dans toutes les études et ne s'appuie plus uniquement sur la méthode des pentes, très utilisée dans les solvants organiques classiques. On peut constater une certaine évolution des méthodes utilisées à mesure que la complexité des systèmes impliquant des LI est devenue évidente. Ainsi, la coextraction du contre-ion du cation métallique n'est plus considérée comme systématique.

L'élucidation de ces mécanismes d'extraction en milieux liquides ioniques nécessite donc de savoir s'affranchir des raisonnements habituels ayant lieu dans les solvants organiques classiques. En effet, la conservation de l'électroneutralité dans ces systèmes n'implique pas forcément la coextraction d'un contre-ion. La détermination de la concentration de chaque ion individuellement devient très importante, ceci pouvant conduire à l'utilisation voire au nécessaire développement de nouvelles expériences et techniques.

Enfin, il reste aujourd'hui encore difficile d'explorer la nature des complexes formés et extraits directement dans la phase liquide ionique par manque de techniques adaptées.

Bibliographie du Chapitre 2

1. Geist, A. In *Equilibrium model for the extraction of Am(III), Eu(III) and HNO₃ into DMDOHEMA in TPH*, Atalante 2008, Montpellier, 2008; Montpellier, 2008.
2. Billard, I.; Gaillard, C. Actinide and lanthanide speciation in imidazolium-based ionic liquids. *Radiochim. Acta* **2009**, 97, 355.
3. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of M³⁺ lanthanide cations in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamics investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3481.
4. Chaumont, A.; Engler, E.; Wipff, G. Uranyl and strontium salt solvation in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamic investigation. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5348.
5. Chaumont, A.; Wipff, G. Chloride complexation by uranyl in a room temperature ionic liquid. A computational study. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12014.
6. Chaumont, A.; Wipff, G. Solvation of uranyl and europium(III) cations and their chloro complexes in a room temperature ionic liquid. A theoretical study of the effect of solvent humidity. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5891.
7. Chapeaux, A.; Simoni, L. D.; Ronan, T. S.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. Extraction of alcohols from water with 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Green Chemistry* **2008**, 10, 1301-1306.
8. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatoski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chemical Communications* **1998**, 1765-1766.
9. Liu, J. F.; Chi, Y. G.; Peng, J. F.; Jiang, G. B.; Jonsson, J. A. Ionic liquids/water distribution ratios of some polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2004**, 49, 1422-1424.

10. Smirnova, S. V.; Torocheshnikova, I. I.; Formanovsky, A. A.; Pletnev, I. V. Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, 378, 1369-1375.
11. Wang, J. J.; Pei, Y. C.; Zhao, Y.; Hu, Z. G. Recovery of amino acids by imidazolium based ionic liquids from aqueous media. *Green Chemistry* **2005**, 7, 196-202.
12. Dai, S.; Ju, Y. H.; Barnes, C. E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 1201-1202.
13. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D. Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 3596-3604.
14. Chun, S.; Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 3737-3741.
15. Luo, H. M.; Dai, S.; Bonnesen, P. V. Solvent extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 2773-2779.
16. Jensen, M. P.; Dzielawa, J. A.; Rickert, P.; Dietz, M. L. EXAFS investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 10664-10665.
17. Dietz, M. L.; Dzielawa, J. A. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. *Chemical Communications* **2001**, 2124-2125.
18. Dietz, M. L.; Dzielawa, J. A.; Laszak, I.; Young, B. A.; Jensen, M. P. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* **2003**, 5, 682-685.
19. Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "greenness" of RTILs as extraction solvents. *Green Chemistry* **2005**, 7, 747-750.
20. Dietz, M. L.; Jakab, S.; Yamato, K.; Bartsch, R. A. Stereochemical effects on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* **2008**, 10, 174-176.
21. Luo, H.; Dai, S.; Bonnesen, P. V.; Haverlock, T. J.; Moyer, B. A.; Buchanan, A. C. A striking effect of ionic-liquid anions in the extraction of Sr²⁺ and Cs⁺ by dicyclohexano-18-crown-6. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2006**, 24, 19-31.
22. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of uranium(VI) from nitric acid medium by 1.1M tri-n-butylphosphate in ionic liquid diluent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 265, 31-38.
23. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Effect of alkyl group in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids on the extraction of uranium by tri-n-butylphosphate diluted in ionic liquids. *Journal of Nuclear and radiochemical sciences* **2004**, 5, 21-26.
24. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of uranium (VI) by 1.1 M tri-n-butylphosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 448, 104-108.
25. Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta* **2008**, 75, 598-603.

26. Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room-temperature ionic liquids : new solvents for f-element separations and associated solution chemistry. *Journal of Solid state Chemistry* **2003**, *17*, 109-113.
27. Visser, A. E.; Jensen, M. P.; Laszak, I.; Nash, K. L.; Choppin, G. R.; Rogers, R. D. Uranyl coordination environment in hydrophobic ionic liquids: An in situ investigation. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2197-2199.
28. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M. Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction. *Analytical Sciences* **2003**, *19*, 1097-1098.
29. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M. Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 4368-4372.
30. Shimojo, K.; Goto, M. First application of calixarenes as extractants in room-temperature ionic liquids. *Chemistry Letters* **2004**, *33*, 320-321.
31. Luo, H. M.; Dai, S.; Bonnesen, P. V.; Buchanan, A. C.; Holbrey, J. D.; Bridges, N. J.; Rogers, R. D. Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in ionic liquids. *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 3078-3083.
32. Shimojo, K.; Kurahashi, K.; Naganawa, H. Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids. *Dalton Transactions* **2008**, *37*, 5083-5088.
33. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Griffin, S. T.; Hartman, D. H.; Rogers, R. D. Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids. *Separation Science and Technology* **2001**, *36*, 785-804.
34. Wei, G. T.; Chen, J. C.; Yang, Z. S. Studies on liquid/liquid extraction of copper ion with room temperature ionic liquid. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2003**, *50*, 1123-1130.
35. Wei, G.-T.; Yang, Z.; Chen, C.-J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488*, 183-192.
36. Jensen, M. P.; Neuefeind, J.; Beitz, J. V.; Skanthakumar, S.; Soderholm, L. Mechanisms of metal ion transfer into room-temperature ionic liquids: The role of anion exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15466-15473.
37. Hirayama, N.; Deguchi, M.; Kawasumi, H.; Honjo, T. Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione. *Talanta* **2005**, *65*, 255-260.
38. Cocalia, V. A.; Jensen, M. P.; Holbrey, J. D.; Spear, S. K.; Stepinski, D. C.; Rogers, R. D. Identical extraction behavior and coordination of trivalent or hexavalent f-element cations using ionic liquid and molecular solvents. *Dalton Transactions* **2005**, 1966-1971.
39. Sun, X. Q.; Peng, B.; Chen, J.; Li, D. Q.; Luo, F. An effective method for enhancing metal-ions' selectivity of ionic liquid-based extraction system: Adding water-soluble complexing agent. *Talanta* **2008**, *74*, 1071-1074.
40. Zuo, Y.; Liu, Y.; Chen, J.; Li, D. Q. The separation of Cerium(IV) from nitric acid solutions containing Thorium(IV) and Lanthanides(III) using pure [C(8)mim]PF₆ as extracting phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 2349-2355.
41. Germani, R.; Mancini, M. V.; Savelli, G.; Spreti, N. Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect. *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 1767-1769.
42. Kozonoi, N.; Ikeda, Y. Extraction mechanism of metal ion from aqueous solution to the hydrophobic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate. *Monatshfte Fur Chemie* **2007**, *138*, 1145-1151.
43. Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Ramos, J. J. M.; Afonso, C. A. M. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8*, 3671-3677.

44. Fraga-Dubreuil, J.; Famelart, M. H.; Bazureau, J. P. Ecofriendly fast synthesis of hydrophilic poly(ethyleneglycol)-ionic liquid matrices for liquid-phase organic synthesis. *Organic Process Research & Development* **2002**, 6, 374-378.
45. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, characterization, and extraction studies. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 2523-2529.
46. Davis, J. H. J. Task-specific ionic liquids. *Chemistry Letters* **2004**, 33, 1072-1077.
47. Lee, S. G. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemical Communications* **2006**, 1049-1063.
48. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J. H.; Rogers, R. D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications* **2001**, 135-136.
49. Holbrey, J. D.; Visser, A. E.; Spear, S. K.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. Mercury(II) partitioning from aqueous solutions with a new, hydrophobic ethylene-glycol functionalized bis-imidazolium ionic liquid. *Green Chemistry* **2003**, 5, 129-135.
50. Harjani, J. R.; Friscic, T.; MacGillivray, L. R.; Singer, R. D. Metal chelate formation using a task-specific ionic liquid. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 10025-10027.
51. Harjani, J. R.; Friscic, T.; MacGillivray, L. R.; Singer, R. D. Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 4595-4601.
52. Ouadi, A.; Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; Billard, I.; Gaillard, C.; Mekki, S.; Moutiers, G. Task-specific ionic liquids bearing 2-hydroxybenzylamine units: Synthesis and americium-extraction studies. *Chemistry-a European Journal* **2006**, 12, 3074-3081.
53. Papaiconomou, N.; Lee, J. M.; Salminen, J.; von Stosch, M.; Prausnitz, J. M. Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 5080-5086.

Ce chapitre présente les diverses techniques expérimentales utilisées lors de cette thèse puisque le dosage des éléments a été effectué selon les cas par ICP-MS, titration colorimétrique, titration acide-base ou spectrométrie gamma, tandis que la caractérisation des espèces a été effectuée selon les besoins par spectrophotométrie UV-Visible ou EXAFS.

I. ICP-MS

I.1. Principe

L'ICP-MS (en anglais : Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer) est une technique d'analyse de traces reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. L'appareil est composé d'une torche à plasma générant des ions, couplée à un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare ces ions en masse. L'échantillon doit être introduit sous forme liquide grâce à une pompe péristaltique jusqu'à une chambre de nébulisation où un courant d'argon gazeux permet de former un aérosol de très fines gouttelettes, qui est ensuite vaporisé, séché puis atomisé et ionisé par un plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10000°C). Les ions formés sont ensuite dirigés vers un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire grâce à un système de vide différentiel et d'un ensemble de lentilles électrostatiques extrayant les ions chargés positivement. Le quadripôle permet de séparer les ions du plasma en fonction de leur rapport masse sur charge. Grâce au nombre d'ions détectés pour un rapport masse sur charge donné, on peut déterminer la concentration de l'élément analysé (d'un isotope de cet élément, pour être précise).

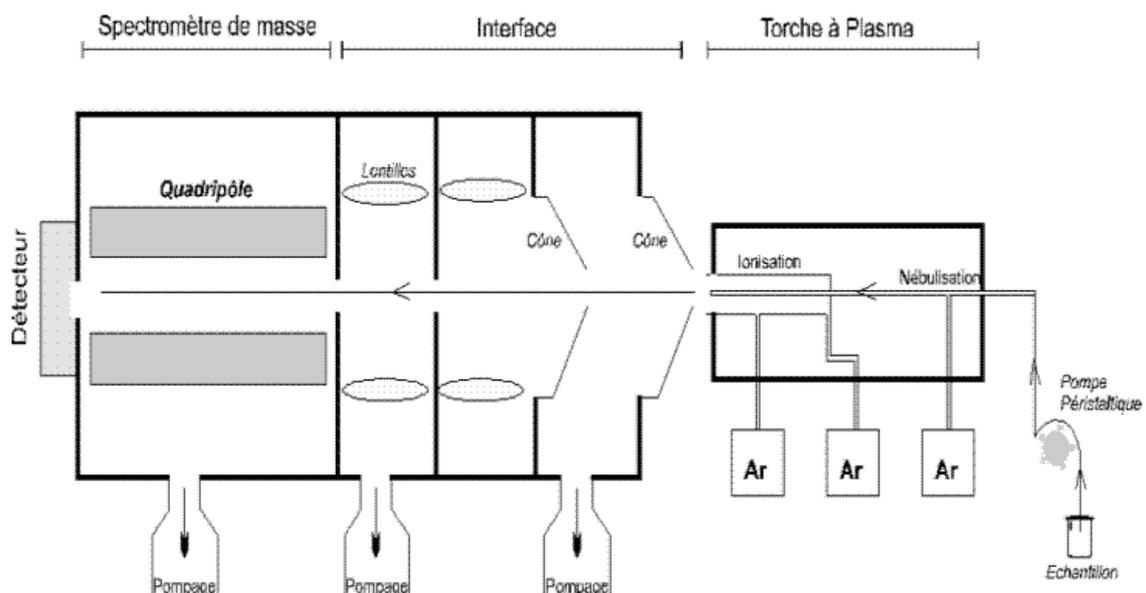


Figure 3.1 : Schéma de fonctionnement d'un ICP-MS

L'ICP-MS est une technique qui permet d'analyser un grand nombre d'éléments simultanément avec des limites de détection extrêmement faibles. Cependant cette technique présente, outre le coût de l'analyse (une grande quantité d'argon étant utilisée pour chaque échantillon), des inconvénients liés à des interférences à la fois chimiques et spectrales possibles, ce qui nécessite l'emploi d'un étalon interne.

I.2. Mode opératoire

Les mesures des concentrations d'uranium dans les phases aqueuses (avant et après extraction) ont été effectuées par le Docteur Olivier Courson avec mon assistance sur un appareil Agilent 7500i. Afin de se situer dans une gamme de concentration convenant à la technique, les phases aqueuses ont d'abord été diluées avec une solution d'acide nitrique 0,01M ; une première dans 50mL et une seconde dans 15mL. Lors de la deuxième dilution, 100 μ L d'étalon interne de thallium 2ppm (^{205}Tl) sont rajoutés afin de s'affranchir des interférences dues à l'appareil. L'erreur expérimentale sur les valeurs de coefficients de distribution données dans cette thèse est de l'ordre de 2 à 3%.

II. Spectrophotométrie UV-visible

II.1. Principe

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'absorption du rayonnement lumineux par les molécules ou ions d'un échantillon. Une lumière monochromatique traverse l'échantillon (liquide) et l'intensité de la lumière transmise est mesurée, l'absorbance étant définie par :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I celle de la lumière transmise.

En général, les spectrophotomètres possèdent un double faisceau lumineux, l'un éclairant une référence (le solvant, de façon usuelle) l'autre éclairant l'échantillon à analyser. L'appareil peut ainsi directement soustraire la contribution du solvant à l'absorbance totale mesurée. La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance à la concentration de l'espèce :

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

où ε est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce, c sa concentration et l la longueur du trajet optique.

En balayant l'ensemble du spectre UV-Visible (de 200 à 800nm), on obtient le spectre d'absorbance de l'échantillon, qui permet, dans les cas favorables, de caractériser l'espèce absorbante (spéciation et concentration). Dans le cadre de cette thèse, la spectrophotométrie UV-visible a été utilisée de façon à la fois qualitative et quantitative, à l'aide d'un appareil

Varian Cary 100, installé dans une pièce climatisée (18,5°C). Les conditions d'acquisition des spectres sont les suivantes :

- gamme de longueurs d'onde : 200 à 800 nm
- vitesse de balayage : 200nm/min
- pas de mesure : 1nm

II.2. Dosage colorimétrique de l'uranium

En complément de l'ICP-MS, un dosage de l'uranium par colorimétrie, adapté des travaux de Florence et al.¹, a également été développé.

II.2.1. Mode opératoire

Un tampon de triéthanolamine est préalablement préparé par la pesée de 7,46g de triéthanolamine dans une fiole jaugée de 50mL, puis ajout de 40mL d'eau distillée, avant l'ajustement du pH à 8 avec de l'acide nitrique (4M) et enfin complétion au trait de jauge avec de l'eau distillée. Dans une fiole jaugée de 10mL, un aliquote de la phase aqueuse d'extraction est neutralisé par une solution de soude (4M). Puis sont ajoutés 1mL d'un tampon de triéthanolamine à pH 8 et 0,4mL d'une solution de 4-(2-pyridylazo)-résorcinol, noté PAR, à 0.2% (0,0522g dans 25mL d'eau distillée). On complète ensuite au trait de jauge avec de l'eau distillée. L'absorbance de cette solution de couleur orangée est ensuite mesurée par spectrophotométrie UV-visible à 530nm. La figure 3.2 présente l'allure des spectres obtenus.

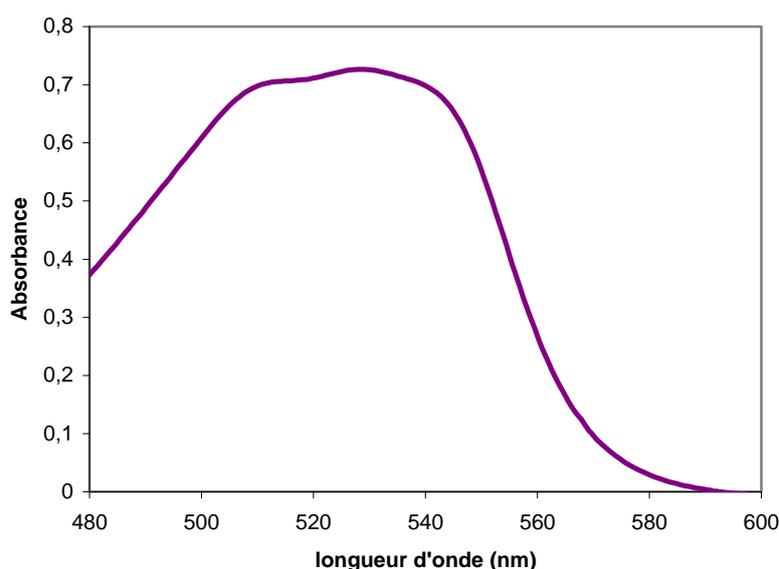


Figure 3.2 : Exemple d'un spectre obtenu lors du dosage de l'uranium par colorimétrie

II.2.2. Validation du dosage

La mesure d'une gamme d'échantillons d'une concentration en uranium variant de 2.10^{-6} à 10^{-4} M (à partir d'aliquotes de 10 à 500 μ L d'une solution mère d'uranium à 2.10^{-3} M) a permis de déterminer le domaine de linéarité de ce dosage.

$$LQ < [U] < 6.10^{-5}M.$$

Où [U] est la concentration en uranium dans l'échantillon mesuré dans la fiole de 10mL.

Le coefficient d'extinction molaire a également pu être déterminé lors de ces mesures.

$$\varepsilon(U) = 36631 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 530\text{nm}$$

Les limites de détermination et de quantification ont été obtenues par la mesure de dix blancs. Ces limites correspondent respectivement à trois et dix fois l'écart-type sur les mesures d'absorbance des blancs.

$$LD = 1,3.10^{-6} \text{ M et } LQ = 4,3.10^{-6} \text{ M}$$

La précision de la méthode a été déterminée par la mesure d'une solution certifiée d'uranium à 993ppm dans 2% d'acide nitrique. La concentration obtenue par colorimétrie est de 975,8ppm soit une précision de 1,8%.

Comme Florence et al. l'ont montré, l'espèce formée n'est pas stable dans le temps : au bout de 3h, une décroissance de 1% de l'absorbance est observée (figure 3.3). Cette décroissance passe à 9% au bout de 24h. Il convient donc de mesurer les échantillons dans la journée. Toutes les mesures faites dans le cadre de cette thèse ont été effectuées au maximum 15 minutes après la préparation de la solution à doser.

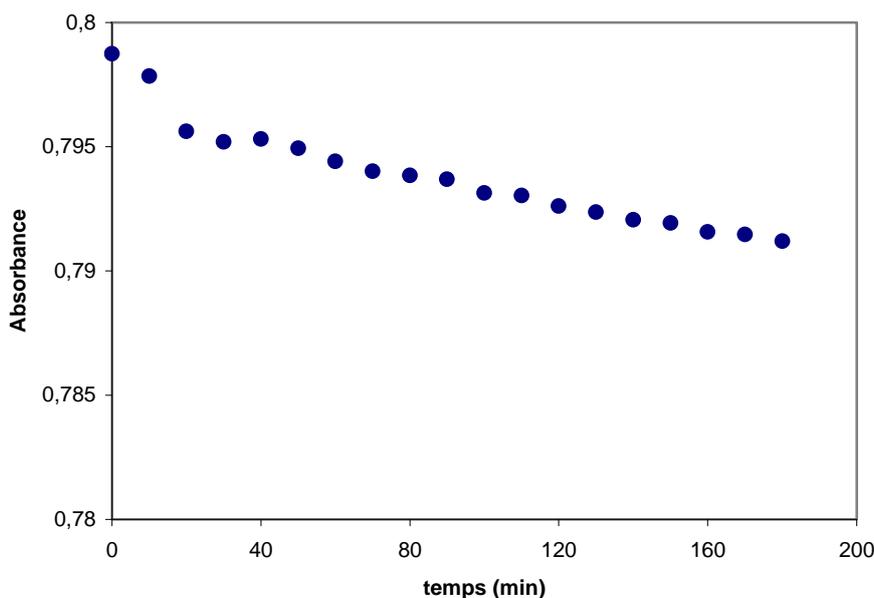


Figure 3.3 : Suivi de l'absorbance du complexe PAR-uranyle au cours du temps

Une grande attention doit être portée au pH final de la solution dosée, car la réaction de complexation entre l'uranyle et le colorant dépend fortement du pH. La figure 3.4 issue des travaux de Florence et al. illustre cette dépendance et montre que le maximum d'absorbance est obtenu pour un pH de 8.

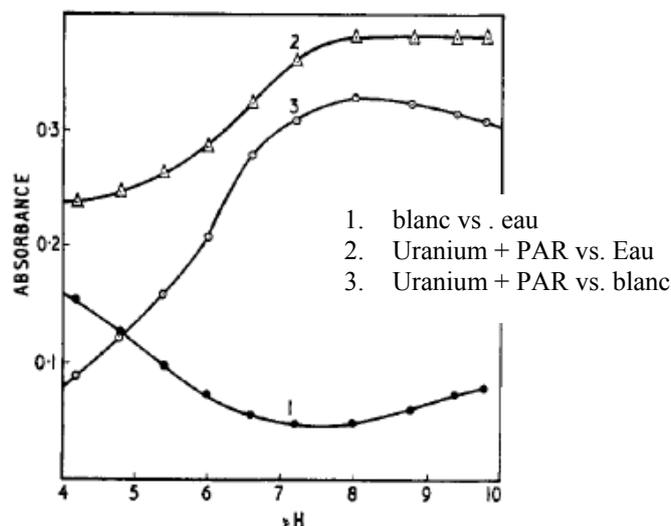


Figure 3.4 : Effet du pH sur l'absorbance de la solution à doser

Les éventuelles interférences avec l'acide nitrique et surtout les liquides ioniques (C_4mimTf_2N et Me_3BuNTf_2N) utilisés lors de cette thèse ont ensuite été étudiées.

Afin de déterminer si l'acide nitrique présent dans l'échantillon d'uranium à doser interfère avec le dosage, trois solutions mères d'uranyle à $10^{-3}M$ ont été préparées avec des concentrations en acide nitrique dans l'échantillon couvrant la plage de concentrations utilisées lors des extractions, soit 0,5, 3 et 7M. Une droite d'étalonnage a été obtenue à partir de chacune de ces solutions mères et les valeurs du coefficient d'extinction molaire ϵ déterminées sont respectivement de 36044, 36631 et 38984 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ à $\lambda = 530nm$, ce qui correspond à un écart-type de moins de 4% entre les différentes valeurs. On peut alors conclure que la concentration initiale en acide nitrique de l'échantillon n'interfère pas de manière significative avec la mesure de la concentration en uranium.

Les phases aqueuses d'extraction obtenues lors de notre travail sont saturées en liquide ionique, ceux que nous avons employés étant partiellement solubles dans l'eau. Par ailleurs, cette solubilité dépend de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse. Nos essais ont montré qu'au delà d'une concentration initiale en acide nitrique de 4M, la concentration en C_4mimTf_2N en phase aqueuse est suffisante pour entraîner des interférences supérieures à 5% (figure 3.5), ce qui a donc limité l'emploi de cette technique à $[HNO_3]_{init} < 4M$.

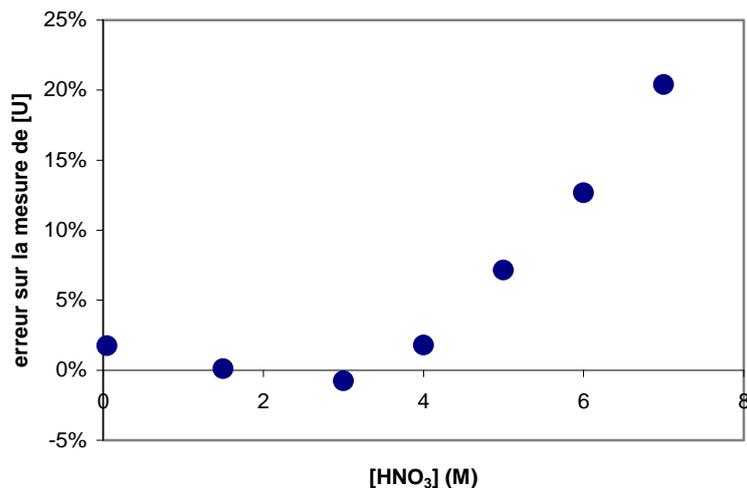


Figure 3.5 : Evolution de l'erreur sur la mesure de la concentration en uranium en fonction de la concentration initiale en acide nitrique de la phase aqueuse. C₄-mimTf₂N

En revanche, dans le cas de Me₃BuNTf₂N, les interférences dues au liquide ionique passant en phase aqueuse sont quasi nulles quelle que soit la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse comme l'illustre la figure 3.6.

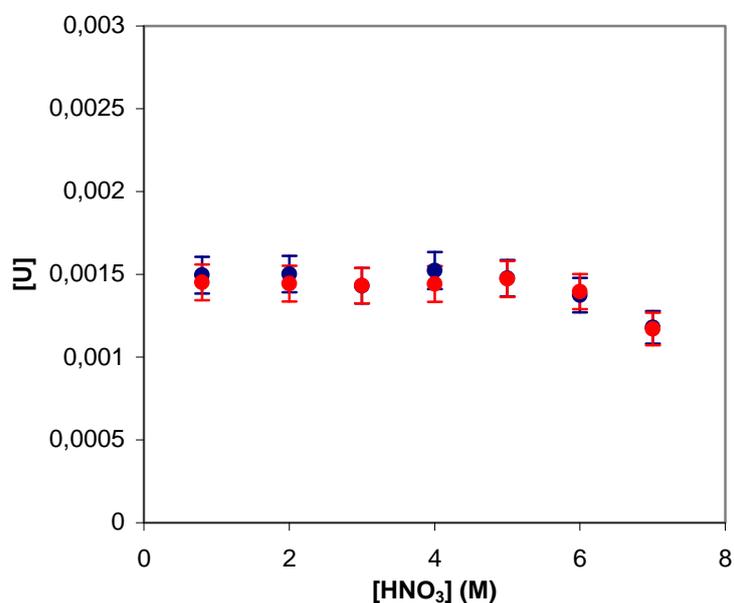


Figure 3.6 : Influence de la concentration en acide nitrique initiale sur la mesure de la concentration en uranium par colorimétrie. Points bleus : avant contact, points rouges : après contact. Me₃BuNTf₂N

II.2.3. Comparaison avec l'ICP-MS

Comme la figure 3.7 le montre, les deux méthodes sont en bon accord. Il apparaît néanmoins que la colorimétrie donne lieu à des incertitudes plus grandes que l'ICP-MS, de l'ordre de 7 à 10% pour l'UV-visible contre 2 à 3% pour l'ICP-MS. Ainsi la colorimétrie a plus particulièrement été utilisée pour des tests sur quelques points plutôt que pour une étude systématique.

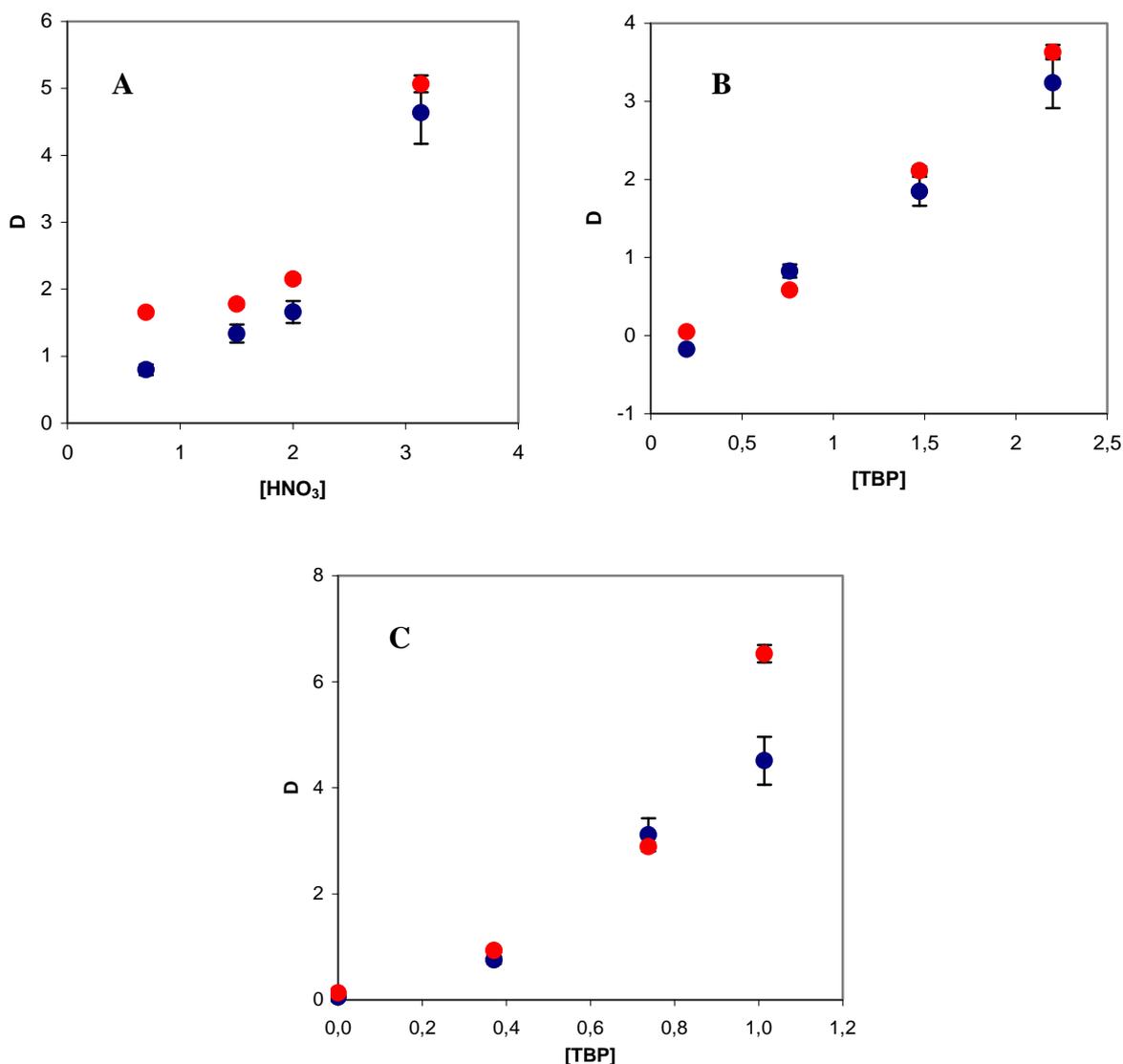


Figure 3.7 : Comparaison du dosage de l'uranium par UV-Visible et ICP-MS. (points rouges : ICP-MS et points bleus : UV-visible). Graphe A : TBP 30%, HNO₃ variable ; Graphe B : HNO₃ 0,8M, TBP variable et Graphe C : HNO₃ 3,5M TBP variable

III. Titration acide-base

Cette technique a été utilisée pour déterminer la concentration en ions H^+ de phases aqueuses notamment lors de l'étude de l'extraction de l'acide nitrique par la phase liquide ionique. Elle repose sur la réaction totale entre l'acide nitrique de la phase aqueuse analysée et la soude. Cette dernière a été préalablement dosée soit par une solution d'hydrogénophthalate de potassium soit par une solution de concentration connue d'acide chlorhydrique.

A la solution à analyser est ajoutée progressivement la soude à l'aide d'un titrateur automatique. Le pH de la solution est suivi à l'aide d'un pHmètre et permet de déterminer le point d'équivalence. Ces mesures ont été effectuées sur deux titrateurs différents pour des raisons techniques ; le premier est un titrateur Metrohm 716DMS Tritino et le second un titrateur Schott Tritroline *Easy*.

IV. Détection Gamma

Le détecteur gamma utilisé dans cette thèse est un détecteur semi-conducteur à cristal de germanium hyperpur EURISYS Mesures EGPC 15.

De façon simplifiée, le détecteur est un semi-conducteur présentant deux faces parallèles munies de contacts ohmiques. L'application d'une tension V produit un champ électrique V/d , où d est la distance inter-électrodes. Les porteurs de charges créés (paires électrons-trous) par un rayonnement ionisant, ici les photons γ produits par l'échantillon (les photons γ cèdent leur énergie par effet photoélectrique, diffusion Compton ou création de paire e^-/e^+), migrent sous l'effet du champ, la propagation des trous s'effectuant de proche en proche par remplissage de la lacune par un électron voisin qui laisse une lacune à sa position initiale. Si tous les porteurs sont collectés par les électrodes entre lesquelles est appliquée la tension statique de polarisation V , l'impulsion qui apparaît aux bornes du compteur aura une amplitude proportionnelle à l'énergie perdue par le rayonnement incident. Cette impulsion est ensuite amplifiée et mise en forme par un amplificateur linéaire ORTEC HT Intertechnique afin d'obtenir un signal dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie déposée par le photon. Enfin, un convertisseur analogique-numérique (carte acquisition ITECH Instruments quadADC) associe à la hauteur de cette impulsion le nombre « n° de canal » et compte le nombre d'événements dans chaque bande d'énergie ou canal. Un spectre d'énergie est ainsi obtenu. Dans le cas d'un cristal de Germanium, l'intervalle d'énergie entre la bande de valence et celle de conduction est assez faible (0,66 eV), ce qui explique la nécessité de refroidir le semi-conducteur afin que le nombre d'électrons de conduction dus à l'agitation thermique reste faible et ainsi que la résolution soit la plus fine possible.

La calibration en énergie du détecteur a été réalisée grâce à des sources ^{60}Co + ^{137}Cs + ^{241}Am (raies respectivement à 1173, 1333, 662 et 60 keV) comme l'illustre la figure 3.8 suivante. La figure 3.9 quant à elle présente un exemple de spectre d'énergie obtenu lors du comptage d'une phase d'extraction.

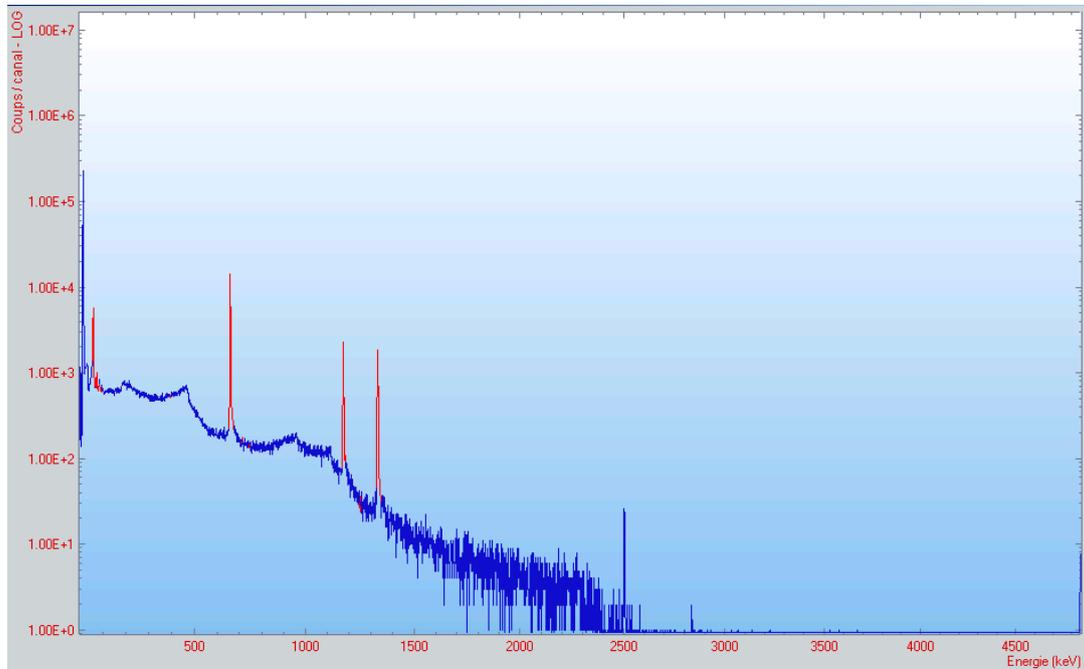


Figure 3.8 : Spectre d'énergie de calibration

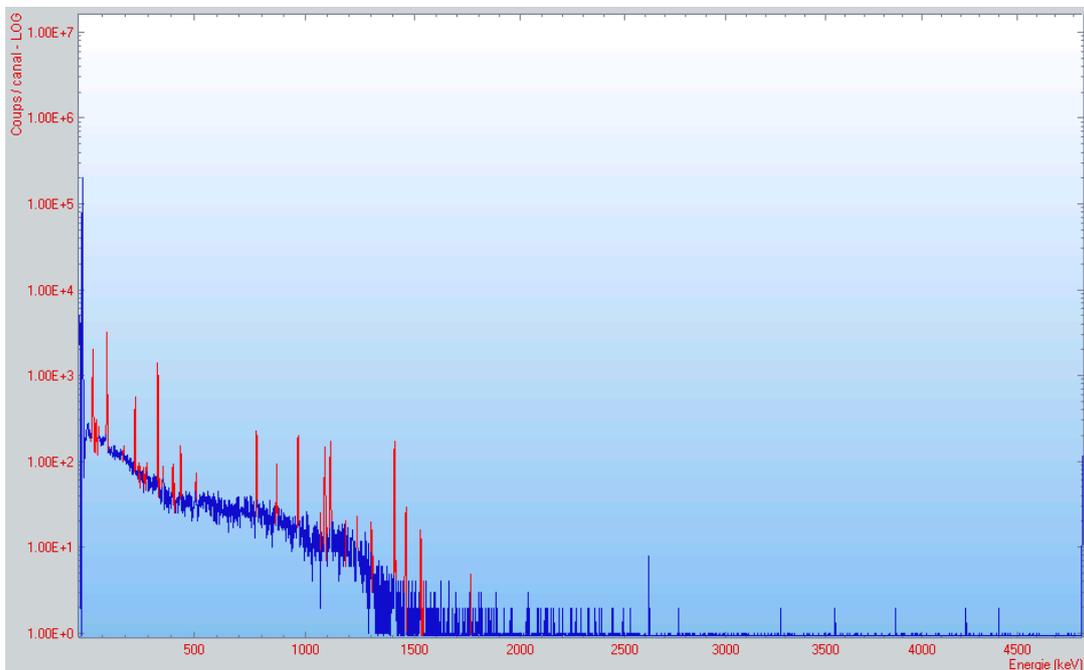


Figure 3.9 : Exemple de spectre obtenu lors des extractions de ^{152}Eu et ^{241}Am .

V. EXAFS ou Extended X-Ray Absorption fine Structure

La spectroscopie EXAFS est une technique d'analyse par absorption de rayonnements X. Elle permet de caractériser l'environnement proche d'un élément donné : nombre de coordination, nature et longueur de liaison, ceci dans tous types de matériaux (liquide, solide, gazeux et même interfacial).

L'échantillon est éclairé par un faisceau étroit et parallèle de rayons X généré par un synchrotron. Ce rayonnement est alors absorbé selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Où I et I_0 sont les intensités respectives du faisceau après et avant la traversée de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption de l'échantillon, et x l'épaisseur de cet échantillon.

Selon l'énergie incidente du faisceau, différents processus physiques sont mis en jeu :

- à basse énergie ($E < E_0$) : l'énergie du faisceau est inférieure à l'énergie de liaison (E_0) de l'électron de cœur considéré. Aucune transition électronique ne peut donc avoir lieu et l'absorbance de l'échantillon est quasi nulle.

- pour $E \approx E_0$: on observe une brusque augmentation du coefficient d'absorption, c'est le seuil d'absorption X. L'énergie du photon incident étant alors suffisante pour permettre la transition de l'électron de cœur considéré vers un niveau du continuum, cet électron est éjecté de l'atome considéré. Le photoélectron ainsi produit peut être diffusé par les atomes voisins. Quand le photon incident possède une énergie juste supérieure à E_0 , le photoélectron émis est majoritairement diffusé plusieurs fois par ses proches voisins : c'est la diffusion multiple. Ce domaine d'énergie (de quelques eV à environ 50 eV au-dessus du seuil) constitue le spectre XANES.

- Pour $E > E_0$ (environ 150 à 1000 eV au-dessus du seuil), le photoélectron produit est diffusé par les premiers voisins de l'atome considéré. Cette interaction entre le photoélectron et les nuages électroniques des atomes voisins crée des oscillations dans le spectre d'absorption X, qui constituent le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Le spectre EXAFS est obtenu en extrayant du spectre d'absorption X les oscillations amorties de l'absorption moyenne, puis par normalisation par rapport à l'absorption atomique μ_0 selon la relation suivante :

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

L'équation EXAFS généralisée, dans le formalisme d'onde courbe et diffusion multiple, s'écrit alors :

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

Où :

- k est le vecteur d'onde du photoélectron : $k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} (h \cdot \nu - E_0)}$
- m est la masse de l'électron
- h est la constante de Planck
- $h\nu$ est l'énergie du photon incident
- E_0 est l'énergie d'ionisation du matériau
- σ_i (Å) est le facteur de Debye-Waller relatif à l'atome voisin i
- r_i (Å) est la distance séparant l'atome absorbeur de l'atome voisin i
- N_i est le nombre d'atomes voisins i
- S_0^2 est le facteur de pertes électroniques inélastiques intrinsèques
- $f_i(\theta, k, r)$ est le facteur d'amplitude de rétrodiffusion
- $\varphi_i(k) + 2\delta_c(k)$ est le déphasage de l'onde associée au photoélectron
- $\lambda(k)$ [Å] est le libre parcours moyen du photoélectron.

L'analyse des oscillations consiste à déterminer les paramètres dits structuraux : le facteur de Debye-Waller, la distance inter-atomique et le nombre de voisins de l'atome absorbeur.

Les mesures EXAFS ainsi que leur exploitation effectuées dans le cadre de cette thèse ont été menées par le Docteur Clotilde Gaillard sur la ligne INE du synchrotron ANKA au centre de recherche de Karlsruhe (FZK) et sur la ligne ROBL de l'ESRF (Grenoble). Les mesures ont été faites au seuil L_{III} de l'uranium ($E = 17166$ eV), en détection de transmission. La calibration en énergie du monochromateur (Si(111) sur ROBL, Si(311) sur ANKA) a été effectuée avec une feuille d'yttrium ($E = 17038$ eV).

Les spectres EXAFS ont été extraits en utilisant le logiciel ATHENA et l'analyse des données a été effectuée en utilisant le programme ARTEMIS², en utilisant les fonctions phases et amplitudes calculées par FEFF⁷³ à partir de la structure du composé de référence $UO(NO_3)_2(iTBP)_2$ ⁴

Bibliographie du chapitre 3 :

- 1 T. M. Florence, and Y. Farrar, *Analytical Chemistry* **35**, (11), 1613-1616 (1963).
- 2 Newville, and M., *J. Synchrotron Rad.* **8**, 322 (2001).
- 3 Ankudinov, A., Rehr, and J., *Phys. Rev. B* **62**, 2437 (2000).
- 4 Burns, J. H., Brown, and G. M., *Acta Cryst. C* **41**, 1446 (1985).

Le procédé PUREX, actuellement utilisé dans le retraitement des déchets nucléaires, repose sur l'extraction sélective de l'uranium et du plutonium par le tributylphosphate, TBP, d'une phase aqueuse d'acide nitrique vers une phase organique (dodécane). Le dodécane étant un composé organique volatil, son remplacement par un liquide ionique, non-volatil et non inflammable, peut conduire au développement d'un procédé plus respectueux de l'environnement. Ainsi la faisabilité de ce remplacement a-t-elle été étudiée à travers l'utilisation de trois liquides ioniques, $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$ et $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ en tant que solvants pour l'extraction de l'uranium U(VI). Le mode opératoire des extractions effectuées dans cette thèse est explicité en Annexe 2.

I. Système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$

I.1. Extraction de l'acide nitrique

I.1.1. Données bibliographiques et justification de l'étude

Le TBP en solution dans le dodécane est bien connu pour extraire l'uranium et le plutonium mais également l'acide nitrique. Il s'avère par conséquent important de quantifier l'extraction de l'acide nitrique par le TBP en solution dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$, afin d'accéder à la concentration en acide nitrique extrait dans la phase LI ainsi qu'à la quantité d'extractant « libre » (non complexé avec l'acide nitrique). Ces données sont essentielles à la compréhension du mécanisme d'extraction de l'uranyle et à sa modélisation.

De nombreux travaux sur l'extraction de l'acide nitrique tout comme de l'uranium par le TBP dans des solvants organiques classiques tels que le dodécane donnent à présent accès à une connaissance quasi complète des mécanismes d'extraction mis en jeu dans ces solvants. Ainsi le complexe d'acide nitrique majoritairement extrait par le TBP dans le dodécane est un complexe 1 : 1 HNO_3 : TBP avec un coefficient de distribution maximal égal à 0,25¹. La figure 4.1 présente l'évolution de la concentration en acide nitrique dans le dodécane en fonction de celle dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Il est important de noter que pour des concentrations d'acide en phase aqueuse supérieure à 7M environ, la concentration en acide nitrique dans la phase dodécane est supérieure à 1,1M (correspondant à 30% en volume, voir annexe 3), qui est la valeur de la concentration en TBP dans le dodécane. Dans l'hypothèse d'un complexe 1:1, cette observation peut être due à deux facteurs : i) les données ne prennent pas en compte la contribution du dodécane à l'extraction de l'acide nitrique, ii) le complexe 1:1 HNO_3 :TBP n'est pas le seul complexe formé tout en étant grandement majoritaire, ces deux hypothèses n'étant d'ailleurs pas exclusives l'une de l'autre. Notons qu'il a été établi que l'extraction de l'acide nitrique par le TBP fait également intervenir, quoique dans une moindre mesure, les complexes $\text{HNO}_3 \cdot 2 \text{TBP}$ et $2 \text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ ².

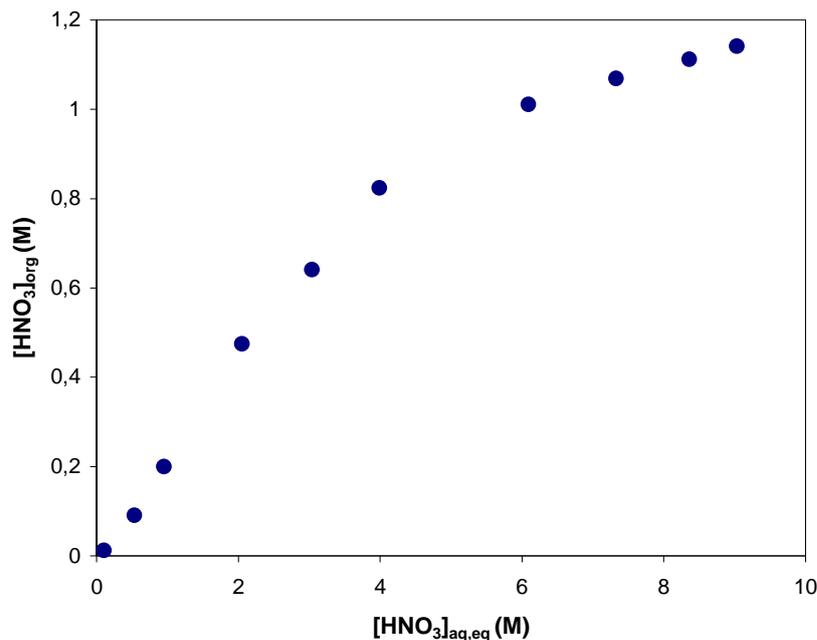


Figure 4.1 : Variation de la concentration en acide nitrique en phase organique avec la concentration en acide nitrique en phase aqueuse. TBP 30% dans le dodécane¹.

Dans les études portant sur les solvants organiques classiques, l'hypothèse implicite qui prévaut majoritairement est celle de l'extraction d'espèces neutres, si bien que la quantification de l'extraction de l'acide nitrique se fait uniquement par la mesure de la concentration en ions hydrogènes H^+ , la nécessaire conservation de l'électroneutralité des phases menant à considérer que les nitrates sont coextraits en quantités égales à celles de l'ion H^+ . De fait, il a été montré que l'espèce extraite est un adduit entre l'acide nitrique et le TBP.

Cependant, dans le cas des LI, les mécanismes d'extraction mis en évidence dans la littérature font intervenir des complexes neutres ou des extractions par échanges ioniques, cationiques ou anioniques selon les cas, comme exposé dans le chapitre précédent. La seule mesure de la concentration en ions H^+ dans la phase liquide ionique ne permet donc pas de conclure quant à la nature du complexe extrait. La compréhension du mécanisme d'extraction de l'acide nitrique par le TBP dans le LI $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, ainsi que la détermination des stoechiométries impliquées, nécessitent donc également la mesure indépendante de la quantité de nitrates extraits.

Par ailleurs, le liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, bien que non miscible à l'eau, est hygroscopique (voir chapitre bibliographique). Ainsi, en contact avec une phase aqueuse d'acide nitrique, le liquide ionique se charge en eau et, inversement, l'eau solubilise une

certaine quantité de LI. Divers travaux ont déjà rassemblé des résultats sur les solubilités mutuelles de l'eau et de certains liquides ioniques^{3, 4}, notamment en fonction de la température⁵, mais, à notre connaissance, aucun travail n'existe à l'heure actuelle sur la solubilisation de LI dans l'eau en fonction de la charge en acide nitrique de la phase aqueuse et de la présence de TBP dans le LI. En revanche, un unique travail présente des données anecdotiques sur la solubilisations de l'eau dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la charge en acide nitrique de la phase aqueuse et de la présence de TBP⁶. Compte tenu des comportements inhabituels régulièrement relevés dans les LI (par comparaison aux solvants moléculaires organiques « classiques ») on est en droit de s'interroger sur l'appauvrissement ou l'enrichissement en acide HNO_3 de l'eau solubilisée dans le LI. Malheureusement, les données de Giridhar et collaborateurs sur ce point sont difficilement exploitables en l'état et sujettes à caution. En effet, d'après ce travail, la quantité d'eau pure solubilisée par $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ pur est égale à 0,12 M environ alors que toutes les autres données de la littérature, ainsi que nos propres mesures, indiquent une valeur nettement supérieure, de l'ordre de 0,95 M. Par conséquent, nous n'avons pas retenu les données de ce travail dans le cadre de cette thèse mais, faute de temps, nous n'avons pas non plus effectué la mesure des quantités d'eau dissoutes dans les phases LI en fonction de la charge en acide nitrique ou en TBP, si bien que le terme de « LI saturé en eau » utilisé dans ce travail recouvre très probablement des réalités différentes selon les conditions chimiques initiales. Quoiqu'intéressante d'un point de vue appliqué, les propriétés physico-chimiques du LI pouvant être notablement modifiées par ces phénomènes, la question n'a toutefois que peu d'intérêt si les mécanismes proposés par la suite en vue d'une modélisation ne font pas intervenir de façon explicite l'eau dissoute dans le LI. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, avons-nous adopté l'hypothèse de travail que l'eau solubilisée par le LI seul conserve la concentration en HNO_3 qu'elle présentait dans la phase aqueuse. De même, nous ne nous sommes pas attachés à déterminer la quantité d'eau co-extraite avec les ions H^+ et/ou NO_3^- extraits par le TBP dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$. Notons de plus que les possibles variations de volume et de densité induites par la solubilisation de grandes quantités d'eau plus ou moins acidifiée n'ont pas été considérées pour le calcul des concentrations finales.

I.1.2. Extraction des ions H^+ et NO_3^- par $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ pur

L'influence de la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse sur la quantité d'ions H^+ et NO_3^- extraits a donc été déterminée premièrement en absence de TBP. Compte tenu des faibles connaissances actuelles de la chimie dans les liquides ioniques et de certaines de leurs propriétés physico-chimiques, les dosages directs d'éléments dans un liquide

ionique s'avèrent irréalisables pour le moment. Les mesures expérimentales sont donc celles des concentrations en ions H^+ (par titration, voir protocole en annexe 2) et NO_3^- des phases de dés extraction. Dans le cas des nitrates, la détermination de la concentration a d'abord été tentée par ionométrie grâce à une électrode spécifique aux nitrates. Cependant, bien que l'établissement d'une droite d'étalonnage n'ait posé aucun problème, le passage aux échantillons de dés extraction a entraîné l'obtention de résultats aberrants, cela même en remesurant les solutions étalons. Nous supposons que la présence de traces de liquide ionique dans la phase aqueuse de dés extraction perturbe fortement la mesure, la rendant en fait impossible. La mesure de la quantité de nitrates dans les phases de dés extraction a donc été réalisée grâce une méthode colorimétrique (voir annexe 4) basée sur la réaction entre les ions nitrates et le salicylate de sodium, donnant lieu à un complexe coloré (jaune)⁷.

Par souci de clarté, les figures qui suivent présentent directement la concentration en ions H^+ et NO_3^- dans le LI à l'équilibre, calculées à partir des mesures effectuées sur les phases de dés extraction, en fonction de la concentration initiale en acide de la phase aqueuse. La figure 4.6 présente ainsi les concentrations respectives en ions H^+ et NO_3^- extraits par le liquide ionique seul.

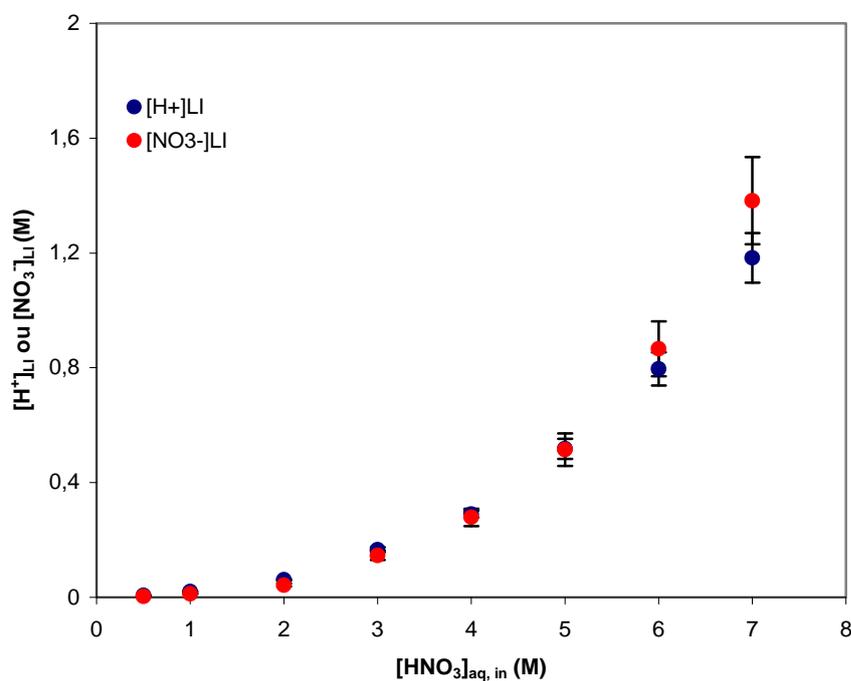


Figure 4.6 : Evolution des concentrations en H^+ et NO_3^- extraits par le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. Points bleus : $[\text{H}^+]$, points rouges : $[\text{NO}_3^-]$ en mol/L.

Cette courbe montre qu'aux erreurs expérimentales près, les quantités d'ions hydrogènes et nitrates extraits par le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ pur sont identiques, quelle que soit la concentration initiale en acide nitrique de la phase aqueuse. Ce résultat indique que le passage de ces ions dans le liquide ionique seul s'effectue par solubilisation de l'eau acide plus que réellement par extraction de l'un ou l'autre des ions étudiés. Par ailleurs, ce phénomène est loin d'être négligeable, puisqu'une forte augmentation de la concentration en ions H^+ et NO_3^- dans la phase liquide ionique pure a lieu lorsque l'acidité aqueuse initiale augmente. Ainsi, pour une concentration initiale en HNO_3 aqueux de 7M, le liquide ionique seul se charge de pratiquement 1,2M en ions H^+ et NO_3^- .

I.1.3. Extraction des ions H^+ et NO_3^- par TBP dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$

Compte tenu des résultats obtenus, nous présenterons d'abord les données obtenues pour H^+ puis celles pour NO_3^- . La figure 4.3 présente la quantité d'ions H^+ présents dans la phase TBP/ $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ en fonction de l'acidité initiale de la phase aqueuse.

On constate, comme pour le LI pur, que la quantité d'ions H^+ présents dans la phase organique augmente avec l'acidité initiale de la phase aqueuse. De plus, en présence de TBP dans le LI, l'extraction des ions H^+ n'est jamais inférieure à ce qu'elle est pour la phase LI pure. En particulier, elle lui est significativement et systématiquement supérieure dès 1 M d'acide nitrique initial. Cette différence peut être interprétée de deux façons. Premièrement, on peut considérer que l'eau acide se solubilise dans le LI pur et que, par ailleurs, le TBP ajouté extrait une quantité supplémentaire d'ions H^+ qui dépend, entre autres paramètres, de la quantité présente initialement en phase aqueuse. Ceci revient à supposer que les deux phénomènes (solubilisation simple et extraction) sont indépendants et additifs. On peut également considérer que l'ajout de 30% en volume de TBP conduit à une phase organique à part entière (c'est-à-dire qui ne serait pas une solution), aux propriétés de solubilisation différentes, conduisant à une extraction qui ne peut être vue comme la superposition de deux phénomènes indépendants. D'un point de vue pratique, même si elles conduisent à un traitement mathématique différent, ces deux visions se valent, et traduisent probablement les deux aspects d'une même réalité, la première étant plus adaptée aux faibles valeurs de TBP ajouté et la seconde étant sans doute justifiée au-delà d'une certaine valeur en TBP.

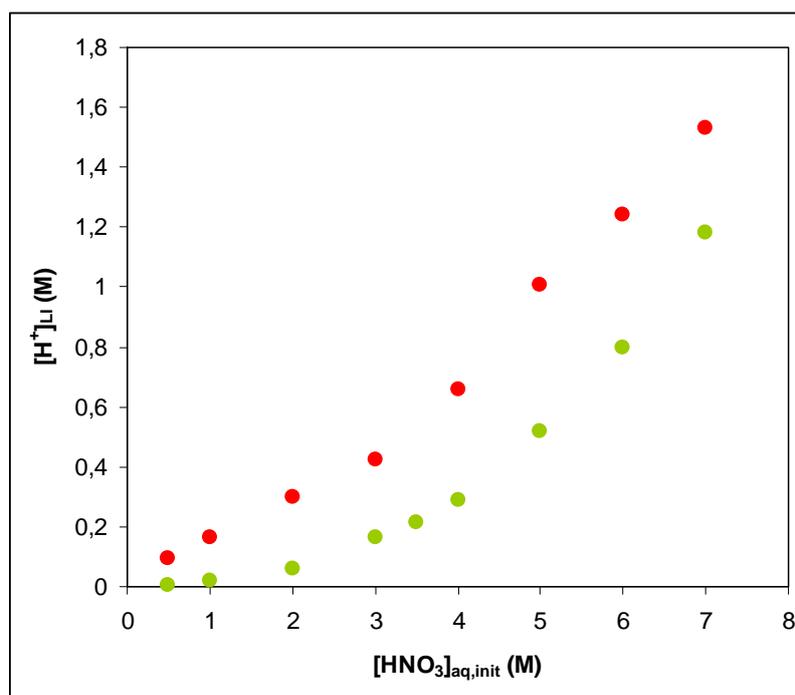


Figure 4.3 : Extraction des ions H^+ dans la phase LI pour $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ pur (pointsverts) et pour TBP 30% dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ (points rouges).

D'un point de vue fondamental, des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour trancher entre ces deux hypothèses mais nous n'avons pas poursuivi dans cette voie dans le cadre de ce travail, préférant retenir l'option de deux phénomènes indépendants et additifs dans un premier temps. Insistons sur le fait que cette démarche est licite puisque l'extraction des ions H^+ dans TBP/ $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ est toujours supérieure ou égale à celle dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ pur. Par suite, la figure 4.4 présente la contribution de TBP à l'extraction des ions H^+ en fonction de l'acidité initiale de la phase aqueuse, calculée par différence des données présentées sur la figure 4.3.

La figure 4.4 présente également les données de la littérature pour le dodécane¹ et pour notre système, obtenues par Giridhar et collaborateurs⁶. Dans leur article, Giridhar et al. présentent l'évolution de la concentration en H^+ en phase liquide ionique en fonction de celle en acide nitrique dans la phase aqueuse à l'équilibre $[\text{H}^+]_{\text{LI,eq}} = f([\text{HNO}_3]_{\text{aq,eq}})$ en présence et en absence de TBP. Afin de pouvoir comparer ces données aux miennes, les concentrations initiales en acide nitrique en phase aqueuse correspondantes ont donc été calculées selon l'équation suivante, qui traduit la conservation de la matière pour les ions hydrogènes : $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}} = [\text{H}^+]_{\text{LI,eq}} + [\text{HNO}_3]_{\text{aq,eq}}$, les deux concentrations à l'équilibre de cette équation étant celles mesurées par Giridhar et al.. La contribution du $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ a bien entendu été

prise en compte pour cette exploitation, la concentration en ions H^+ qui passe dans le liquide ionique en absence de TBP ayant été également mesurée par Giridhar et al..

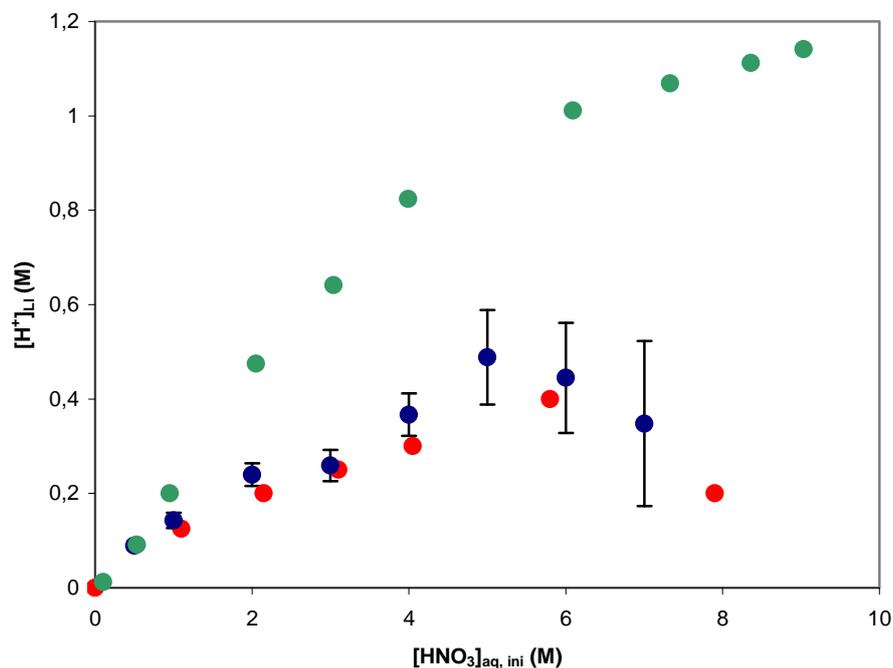


Figure 4.4 : Comparaison de l'extraction des ions H^+ par TBP 30% dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (points bleus : ce travail, points rouges : Giridhar et al.⁶) Points verts : dans le dodécane¹

Une fois ces nécessaires opérations mathématiques effectuées sur les données de Giridhar et al., on constate un excellent accord entre nos mesures et les leurs pour un même système tandis que la différence avec le cas du dodécane est très nette. L'extraction de H^+ dans TBP/ $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ présente un maximum vers 5 M ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ initial) suivi d'une diminution de l'extraction, alors que dans le dodécane, il n'y a pas de maximum, d'une part, et que d'autre part, les quantités extraites sont très nettement supérieures dès 2 M ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ initial). Enfin, remarquons que la contribution de TBP (30%) à l'extraction de H^+ dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$, sans être négligeable, est relativement faible par rapport à la contribution du LI pur.

Afin de quantifier cet aspect, l'influence de la quantité d'extractant TBP en phase liquide ionique a également été étudiée. La figure 4.5 présente les données obtenues après que la contribution due au liquide ionique ait été prise en compte (soustraction de la quantité d'ions H^+ extraits en absence de TBP pour une même valeur de concentration d'acide nitrique en phase aqueuse). Cette étude a été effectuée pour une concentration initiale en phase aqueuse d'acide nitrique constante égale à 3,5M. Une augmentation quasi linéaire de la

quantité d'ions H^+ extraits en phase liquide ionique avec la concentration en TBP a pu ainsi être mise en évidence.

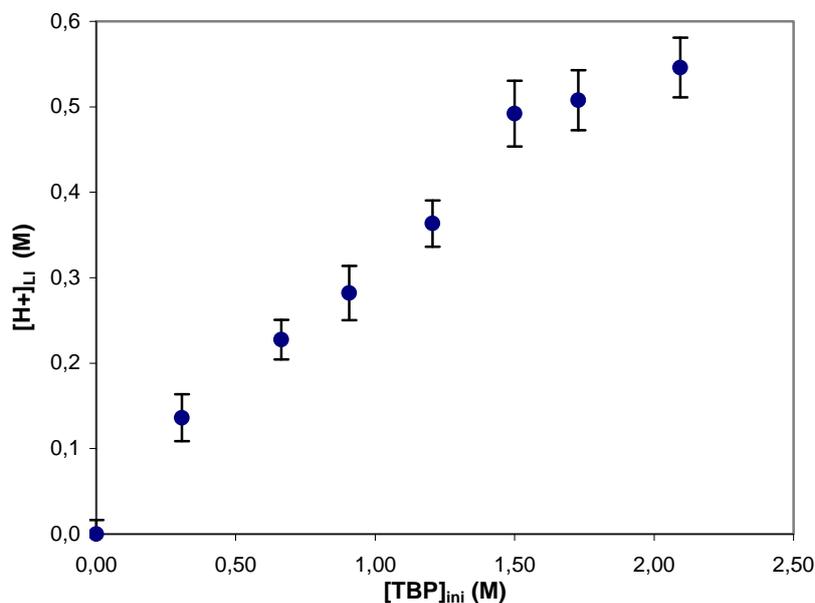


Figure 4.5 : Influence de la quantité initiale de TBP en phase liquide ionique sur l'extraction de l'ion H^+ par le TBP ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} = 3,5\text{M}$)

Dans un deuxième temps, la quantité de nitrates extraits a été déterminée en présence de TBP en faisant varier soit la concentration initiale en acide nitrique de la phase aqueuse soit la concentration en TBP dans le liquide ionique. Les figures 4.7 et 4.8 présentent ces résultats (la contribution du liquide ionique a été soustraite pour chaque point) et les comparent aux valeurs obtenues concernant les ions H^+ .

Les valeurs de concentrations en ions nitrates extraits par le TBP sont inférieures à celles obtenues pour les ions hydrogènes quelles que soient les conditions expérimentales considérées. Aux erreurs expérimentales près, on constate que la quantité de nitrates extraits représente la moitié de la quantité d'ions hydrogènes extraits par le TBP (les courbes en noir sur les deux figures correspondent à 50% de la concentration en H^+ , illustrant ainsi cette constatation). Cette différence quantitative entre H^+ et NO_3^- justifie a posteriori, sans toutefois le démontrer, le fait que nous ayons considéré que le TBP introduit conduisait à un phénomène d'extraction indépendant de la solubilisation via l'eau dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ pur. En définitive, et sans tenir compte de l'eau, comme expliqué plus haut, nos mesures indiquent que l'ajout de TBP à la phase $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ conduit à l'extraction de l'espèce chargée positivement H^+HNO_3 , la stoechiométrie exacte en TBP ne pouvant être déduite des données brutes obtenues. De même, rappelons que l'état exact (partiellement dissocié ou non) de

l'espèce $\text{H}^+.\text{HNO}_3$ ne peut pas être déduit de nos mesures, cette écriture étant une facilité graphique et non une réalité physico-chimique.

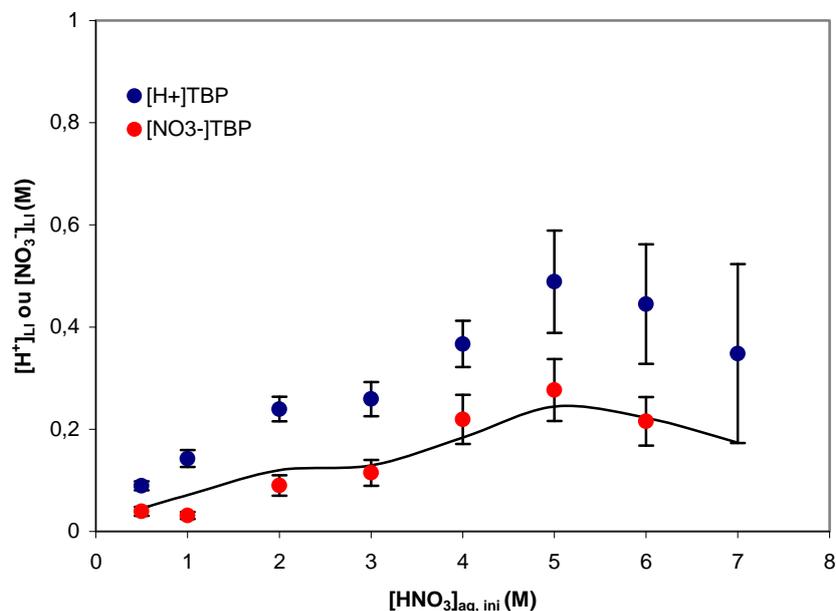


Figure 4.7 : Evolution des concentrations en H^+ et NO_3^- extraits par le TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. TBP 30%. Points bleus : $[\text{H}^+]$, points rouges : $[\text{NO}_3^-]$ en mol/L, courbe noire : 50% de $[\text{H}^+]_{\text{LI}}$

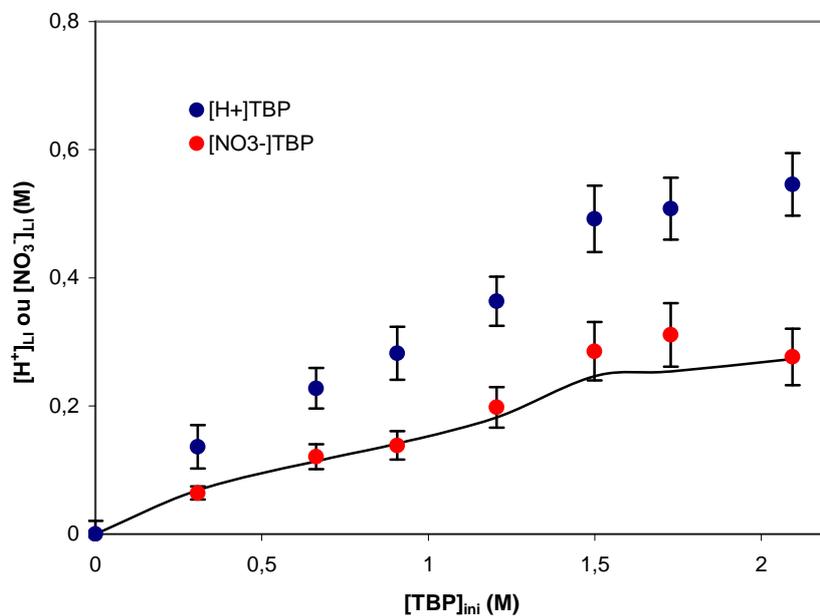


Figure 4.8 : Evolution des concentrations en H^+ et NO_3^- extraits par le TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en TBP en phase liquide ionique. $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} = 3,5\text{M}$. Points bleus : $[\text{H}^+]$, points rouges : $[\text{NO}_3^-]$ en mol/L, courbe noire : 50% de $[\text{H}^+]_{\text{LI}}$

Je vais maintenant m'intéresser à l'extraction de l'uranyle par le TBP dans le liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Dans un premier temps, je présenterai les résultats expérimentaux d'extraction, c'est-à-dire les valeurs de coefficient de distribution obtenues dans diverses conditions chimiques, puis j'exposerai les différentes observations et expériences supplémentaires réalisées en vue d'élucider le mécanisme de cette extraction.

I.2. Extraction de UO_2^{2+}

I.2.1 Effet de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}}$ et $[\text{TBP}]_{\text{init}}$

Une étude de l'extraction de l'ion uranyle UO_2^{2+} (10^{-3}M) d'une phase aqueuse d'acide nitrique (de 0,8 à 7M) vers une phase liquide ionique contenant du TBP (de 0 à 2,5M soit de 0 à 70% en volume), a été réalisée. Les expériences que nous avons menées en absence de TBP démontrent que le liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ seul n'extrait pas l'uranyle, quelle que soit la concentration en acide nitrique en phase aqueuse, en accord avec le travail de Giridhar et al. (Figure 2.2)⁶.

La figure 4.9 présente la variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en acide nitrique de la phase aqueuse pour une concentration constante en TBP de 30% en volume (correspondant à une concentration de 1,1M) dans le dodécane^{6, 8} et dans le liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Contrairement au dodécane, le coefficient de distribution de l'uranyle dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ ne présente pas de maximum pour une concentration en acide nitrique dans la phase aqueuse de 3-4M mais continue à augmenter pour des concentrations supérieures à 4M en acide nitrique jusqu'à atteindre un plateau pour des concentrations supérieures à 6M en acide nitrique. De plus, pour les valeurs les plus faibles de la concentration en acide nitrique (inférieures à environ 1M), le coefficient de distribution de l'uranyle décroît avec l'augmentation de l'acidité. Enfin, les valeurs maximales du coefficient d'extraction mesurées pour chacun de ces systèmes sont obtenues pour des conditions opératoires différentes : à $[\text{HNO}_3] = 3,5\text{M}$ dans le dodécane et $[\text{HNO}_3] \approx 7\text{M}$ dans le liquide ionique. Elles sont néanmoins du même ordre de grandeur (coefficient de distribution de l'ordre de 20 à 25).

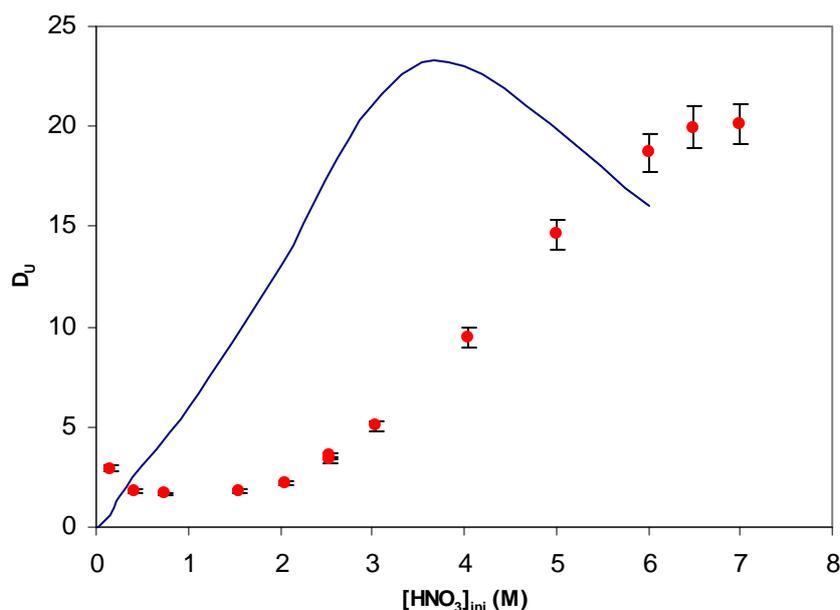
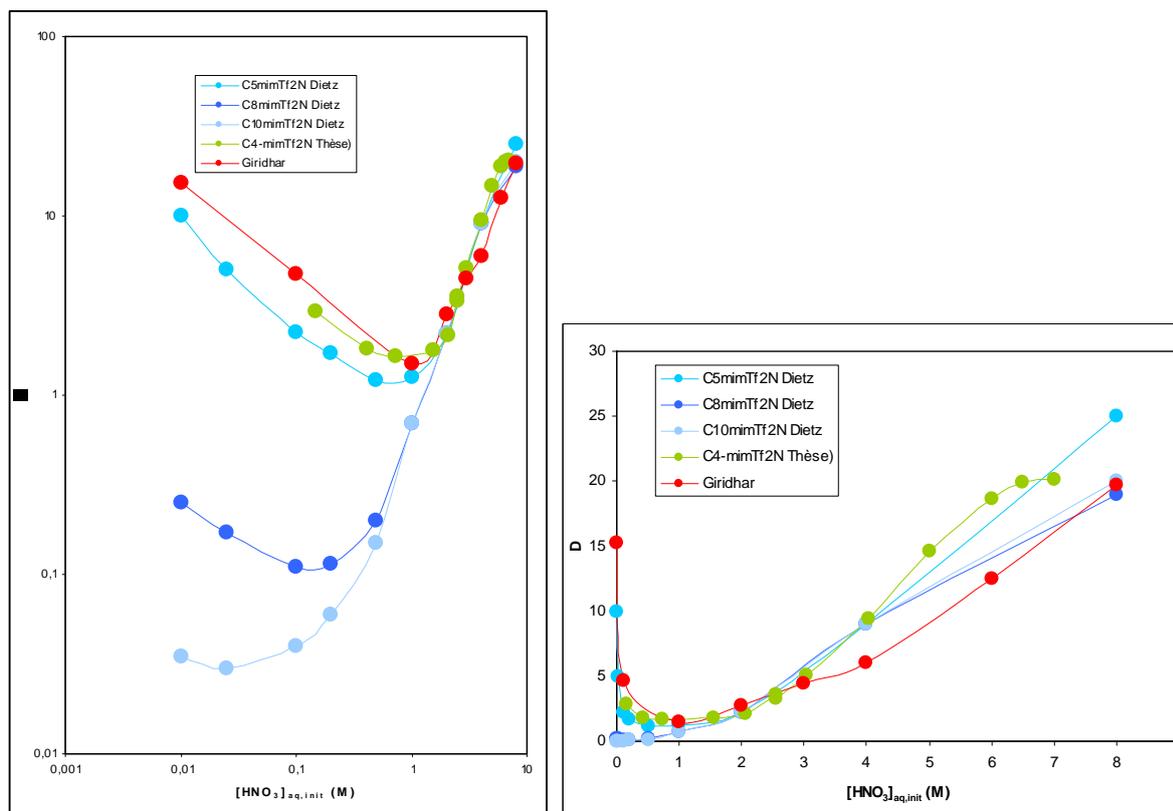


Figure 4.9 : Evolution du coefficient de distribution D_U en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse à TBP 30% v/v (courbe continue : dodécane^{6, 8}, points : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Nos résultats se comparent favorablement à ceux obtenus dans deux études récentes, la première⁶ pour le système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ par Giridhar et al., la seconde⁹ pour des systèmes très proches, $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$, avec $n = 5, 8$ et 10 , comme illustré sur les figure 4.9.bis. et 4.9.ter. Par la suite, nous avons souvent adopté deux types de tracé (double échelle log et double échelle décimale) afin de mettre en exergue différents aspects des résultats quand cela était nécessaire. En échelle log-log (fig. 4.9 bis) on constate que le coefficient d'extraction suit deux régimes différents : à basse valeur d'acidité initiale de la phase aqueuse, l'extraction diminue quand $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}}$ augmente et les valeurs de D dépendent du LI, ou plus exactement du cation $\text{C}_n\text{-mim}^+$ puisque tous les LI employés comportent le même anion Tf_2N^- . A forte valeur d'acidité initiale de la phase aqueuse, le coefficient D augmente avec $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}}$ selon une courbe « universelle » qui ne dépend pas du LI utilisé. Le passage d'un régime à l'autre se fait à une valeur d'acidité qui dépend du cation du LI (vers 0,025 M pour $\text{C}_{10}\text{-mim}^+$ et vers 1 M pour $\text{C}_4\text{-mim}^+$). Le tracé de la figure 4.9ter met en évidence quelques différences de comportement entre les différents LI au-delà de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,ini}} = 3\text{M}$. Toutefois, ces différences ne sont pas significatives à notre avis : d'une part, en l'absence de tableaux de valeurs dans la publication de Giridhar et al., il est très difficile de relever correctement les valeurs de D sur la courbe fournie dans la publication citée et il se pourrait que les conditions expérimentales, notamment pour le pré-équilibre

des phases, soient légèrement différentes des nôtres, l'article cité n'étant pas parfaitement clair sur ce point.



Figures 4.9. bis et ter. Variation du coefficient d'extraction de UO_2^{2+} dans divers LI. En bleu : travaux de Dietz et al.⁹ ; en rouge : Giridhar et al.⁶ en vert : ce travail. (voir texte).

De même, les conditions opératoires de Dietz et al. font état d'une température régulée à $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ et restent floues quant à la procédure exacte de pré-équilibrage. En revanche, il nous apparaît plus important de noter que les travaux de Dietz et collaborateurs ont été effectués avec ^{233}U à l'état de traceur (sans autre précision), tandis que les expériences de Giridhar et al. ont porté sur une concentration initiale d'uranium en phase aqueuse de $4,2 \times 10^{-4}$ M et les nôtres sur une concentration de 10^{-3} M. Les grandes similitudes observées indiquent que sur plusieurs ordres de grandeur, le mécanisme d'extraction est identique, aux nuances apportées par le choix exact du cation du LI. La variation du coefficient de distribution en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse a également été suivie pour deux autres concentrations en TBP dans le liquide ionique, 10% et 70% en volume. Ces résultats sont illustrés sur la figure 4.10.

Le choix d'un tracé log-log montre que le passage de 10 % à 30% en volume de TBP dans la phase LI a une influence prononcée sur les valeurs de D mais que la « pente

universelle » décrite précédemment est plus ou moins conservée. De plus, la décroissance de D à basses valeurs de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}}$ est observée dans les deux cas. Pour une concentration $[\text{TBP}] = 70\%$ (en volume) en revanche, il est délicat de conclure de façon ferme sur ces deux aspects, la plage de concentration en acide nitrique initiale étant réduite. En particulier, au-delà de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, init}} = 4\text{M}$, des problèmes de miscibilité et d'inversion de phases apparaissent, rendant difficile l'obtention d'une mesure reproductible. On se trouve ici dans des conditions opératoires extrêmes vis-à-vis du système étudié puisque la phase organique est en réalité composée de liquide ionique dilué dans du TBP, contrairement aux deux autres courbes présentées.

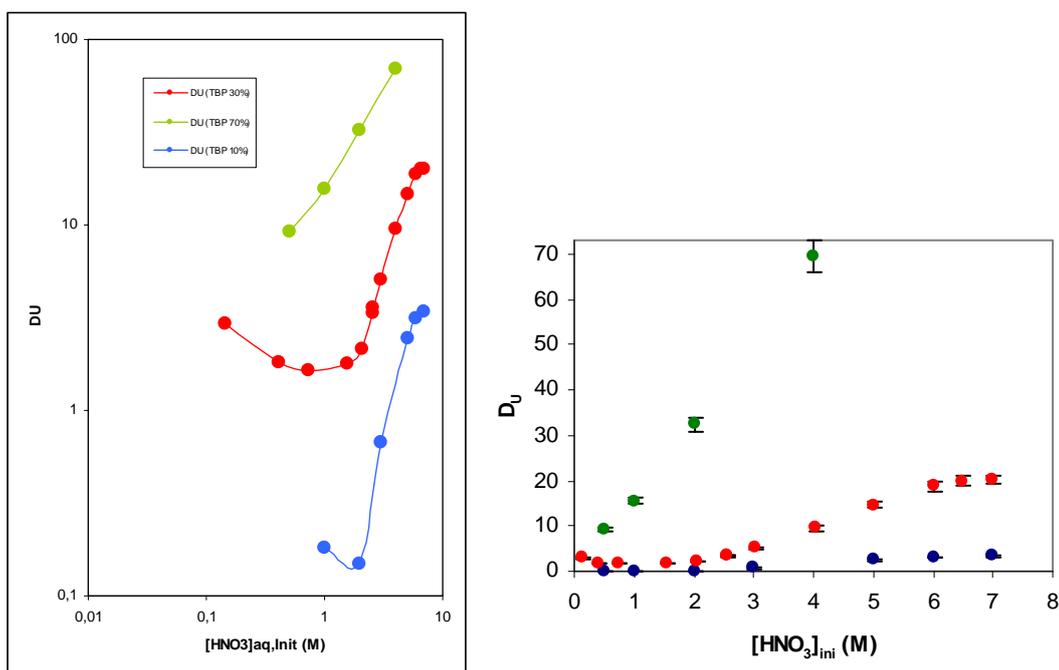


Figure 4.10 : Influence de la concentration initiale en acide nitrique sur le coefficient d'extraction de l'uranyle à diverses concentrations en TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. (points bleus : TBP 10%, rouges : TBP 30% et verts : TBP 70% en volume). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Enfin, la variation du coefficient de distribution de l'uranyle (10^{-3}M) a été étudiée pour deux concentrations constantes en acide nitrique en phase aqueuse de 0,8 et 3,5M, pour des concentrations en TBP dans le liquide ionique allant jusqu'à 2,6M. Cette deuxième concentration correspond au maximum d'extraction observé dans le cas des solvants organiques classiques et permet donc une meilleure comparaison entre ces solvants et le liquide ionique. La figure 4.11 présente les résultats obtenus.

Dans les deux cas, le coefficient de distribution de l'uranyle augmente avec la concentration en TBP dans le liquide ionique et cette augmentation s'avère d'autant plus forte que la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse est élevée.

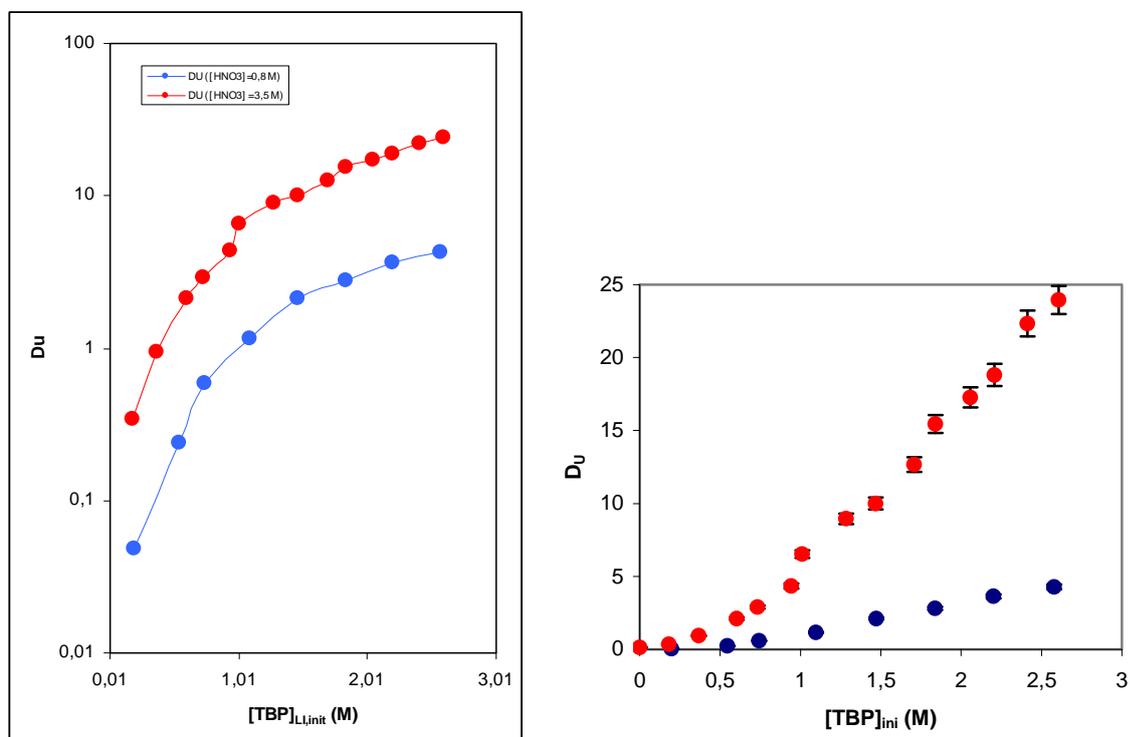


Figure 4.11 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ pour $[\text{HNO}_3] = 0,8\text{M}$ (points bleus) et $3,5\text{M}$ (points rouges). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Nous avons déjà exposé au chapitre 2 les restrictions qu'il convient d'apporter à l'emploi de la méthode des pentes. De fait, en traçant les variations de D en fonction de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}}$ nous n'entrons pas dans le cadre de cette méthode puisque l'axe des abscisses doit être $\text{Ln}[\text{H}^+]_{\text{aq,eq}}$, $\text{Ln}[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,eq}}$ ou $\text{Ln}[\text{TBP}]_{\text{LI,eq}}$ et que les données obtenues quant à l'extraction/solubilisation de HNO_3 en phase LI indiquent clairement que ces quatre quantités diffèrent les unes des autres de façon significative, quoiqu'en étant reliées les unes aux autres par des relations simples. Ainsi, les figures 4.12 et 4.13 présentent les tracés du logarithme du coefficient de distribution de l'uranyle correspondant aux figures 4.9 et 4.11 en fonction du logarithme de la concentration en ions NO_3^- dans la phase aqueuse ou du logarithme de la concentration en TBP dans la phase liquide ionique. Pour le tracé en fonction de la concentration en TBP, rappelons que nous avons considéré que TBP n'intervient que pour la part que nous avons appelée « extraction de $\text{H}^+\cdot\text{HNO}_3$ » et non pas pour la solubilisation mise en évidence en l'absence de TBP (figure 4.3 pour les deux phénomènes). La concentration du complexe

$\text{H.HNO}_3.\text{TBP}^+$ formé a été calculée à l'aide du programme FORTRAN écrit pour modéliser cette extraction et de la valeur de constante de réaction obtenue alors (voir chapitre 5). On obtient alors les concentrations en TBP libre à l'équilibre, mais pour celles en nitrates, il faut aussi tenir compte de la quantité de nitrates solubilisé dans le liquide ionique. Cette dernière est quant à elle obtenue grâce à un polynôme de degré 3 (voir chapitre 5), établi à partir des mesures expérimentales (Figure 4.6) et reliant les concentrations initiales de nitrates à celles à l'équilibre. L'ajustement des données expérimentales par ce polynôme étant excellent, il a pu être utilisé directement pour le calcul et ce pour toute la plage de concentration en acide nitrique considérée.

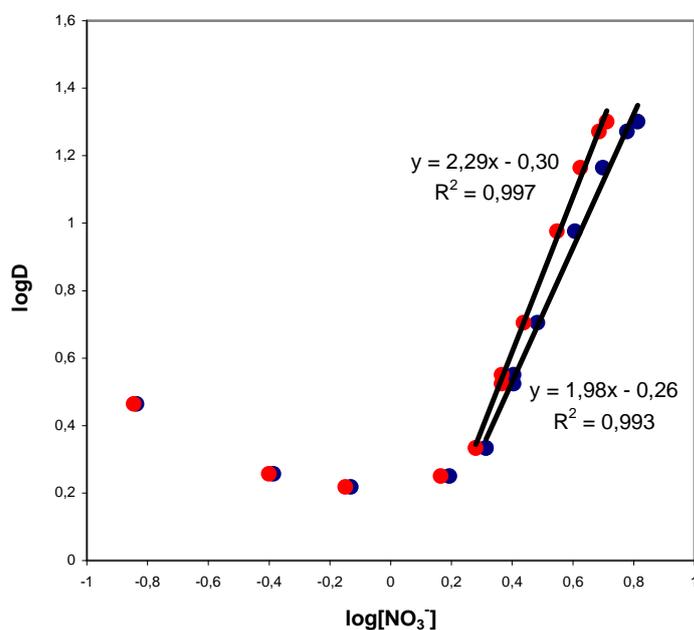


Figure 4.12 : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration initiale en ions nitrates (points bleus) et à l'équilibre (points rouges). TBP 30% en volume et $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Pour le tracé en fonction du logarithme en ions nitrates, on constate, comme attendu, une différence entre les pentes obtenues selon que l'on considère les concentrations à l'équilibre ou initiales, ce qui justifie a posteriori nos précautions 'oratoires' vis-à-vis de cette méthode. De plus, comme expliqué au chapitre 2, nous n'avons pas pu tenir compte des effets induits par les fortes forces ioniques avec lesquelles nous avons travaillé. En conclusion, la méthode des pentes est inutilisable pour traiter nos données et la seule indication fiable est celle d'un changement de mécanisme entre les faibles et les fortes valeurs de l'acidité de la phase aqueuse, ce qui implique l'existence d'au moins deux complexes extraits, de

stoechiométrie différente. C'est d'ailleurs l'hypothèse formulée par Dietz et collaborateurs pour l'extraction de l'uranyle par le TBP dans $\text{C}_n\text{-mimTf}_2\text{N}^9$, qui suggèrent, sans toutefois aller jusqu'à une modélisation, un échange de cations entre le complexe $\text{UO}_2(\text{TBP})_2^{2+}$ et deux cations du liquide ionique à faible concentration initiale en acide puis, pour les fortes valeurs d'acidité initiale, un transfert du complexe neutre $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, bien connu dans les solvants organiques classiques.

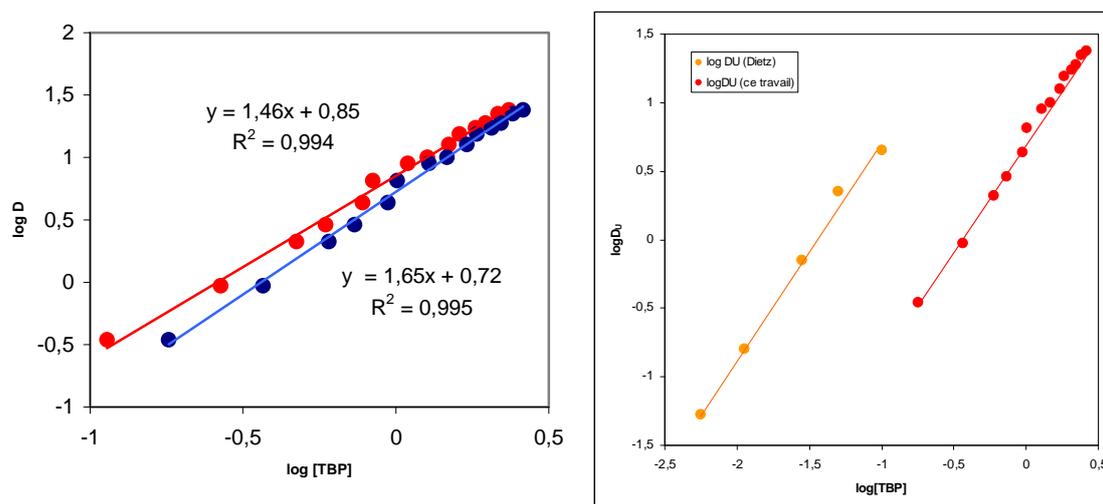


Figure 4.13 bis : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration en TBP initiale (points bleus) et à l'équilibre (points rouges). $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3,5\text{M}$ et $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$. Figure 4.13ter : Résultats de Dietz et al. pour $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3\text{M}$ (points orange), comparés aux données de ce travail en fonction du logarithme de la concentration initiale en TBP (voir texte).

Par ailleurs, les mêmes remarques à propos de l'inutilité de la méthode des pentes sont valables pour les variations de $\log D$ en fonction de $\log[\text{TBP}]_{\text{LI,eq}}$ (ou $\log[\text{TBP}]_{\text{LI,init}}$ voir figure 4.13bis). Là encore, la comparaison entre nos résultats et les données de Dietz et al. se révèle instructive (voir figure 4.13 ter). Malgré le changement de liquide ionique de $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ (ce travail) à $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$ (Dietz et al.) la pente observée est identique bien que les concentrations en acide nitrique initiale soient légèrement différentes dans les deux études (ce travail : $3,5\text{M}$; Dietz et al : 3M), confirmant la notion d'un mécanisme universel à haute concentration initiale en acide nitrique. Notons que dans leur article⁹, Dietz et collaborateurs indiquent que la pente obtenue est « sensiblement égale à 2 » alors que nos calculs sur leurs données indiquent une pente de 1,59 qui se compare très favorablement à la pente de 1,64 obtenue pour nos propres données dans le tracé de la figure 4.13 ter, où nous avons évidemment retenu le logarithme de la concentration initiale en TBP, en l'absence des

données d'extraction de l'acide nitrique dans $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$. Cette licence entre valeur exacte et valeur retenue (de 1,6 à 2 !) est un argument de plus en défaveur de la méthode des pentes au vu des erreurs effectives sur les pentes (qui sont de l'ordre de 2 à 4% dans notre travail). Un dernier point concernant la méthode des pentes mérite toutefois d'être évoqué : Le fait d'obtenir effectivement une droite, ou, tout au moins, une portion de droite, lors du tracé (Figs. 4.12 et 4.13bis) indique que les corrections d'activité qu'il serait nécessaire d'inclure sont constantes sur toute la gamme de force ionique considérée ou, tout au moins, se compensent les unes les autres.

I.2.2. Premiers aperçus sur le mécanisme

Lors des principales expériences d'extraction que nous avons présentées ci-dessus, nous avons tracé les résultats en fonction de la concentration initiale en acide nitrique, soit $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}}$ qui est la donnée « brute » la plus aisément accessible. Cependant, la connaissance acquise des phénomènes de solubilisation et d'extraction de $\text{HNO}_3/\text{H}^+\text{HNO}_3$ par le TBP montre que les données réellement significatives sont $[\text{H}^+]_{\text{aq,eq}}$ et $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,eq}}$, valeurs auxquelles nous n'avons accès qu'à la suite d'expériences relativement fastidieuses (mesure de H^+ par titration et de NO_3^- par colorimétrie) et dont nous savons qu'elles sont différentes entre elles et diffèrent notablement de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}}$. De plus, les données d'extraction déjà recueillies ne permettent pas de savoir si le facteur influençant l'extraction est uniquement $[\text{H}^+]_{\text{aq,eq}}$ ou uniquement $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,eq}}$ ou une combinaison complexe de ces deux quantités. Il serait en effet envisageable que le changement de régime observé soit la conséquence du passage d'une extraction par échange de cation H^+ à faible acidité à un transfert de complexe nitrate, à forte concentration en acide. C'est pourquoi nous avons adopté un moyen terme, en réalisant une série d'expériences tendant à mieux discerner les rôles respectifs de H^+ et NO_3^- dans l'extraction de l'ion uranyle et ce, dans les deux domaines d'acidité mis en évidence, sans pour autant déterminer les valeurs d'équilibre de H^+ et NO_3^- . Nous avons donc effectué des mesures du coefficient d'extraction dans deux cas qui permettent de faire varier indépendamment les valeurs de $[\text{H}^+]_{\text{init}}$ et $[\text{NO}_3^-]_{\text{init}}$:

- i) $[\text{H}^+]_{\text{init}}$ variable et $[\text{NO}_3^-]_{\text{init}} = 3\text{M}$ (emploi de NaNO_3 et HNO_3)
- ii) $[\text{H}^+]_{\text{init}} = 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{NO}_3^-]_{\text{init}}$ variable (emploi de NaNO_3 et HNO_3)

Tout d'abord, la figure 4.22 présente l'évolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en ions H^+ dans la phase aqueuse ($[\text{H}^+]$ compris entre 0,05 et 3M), la force ionique et la concentration initiale totale en nitrates en phase aqueuse étant maintenues constantes à une valeur de 3M grâce à l'utilisation de nitrate de sodium ($[\text{NaNO}_3]$ comprise entre 0 et 2,95M).

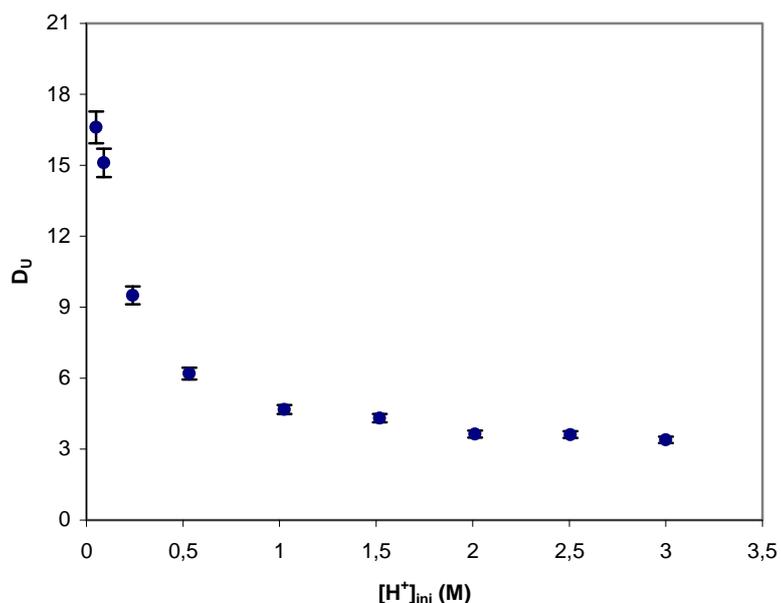


Figure 4.22 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en ions H^+ en phase aqueuse (force ionique constante à 3M). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $0,05 < [\text{HNO}_3] < 3\text{M}$, $0 < [\text{NaNO}_3] < 2.95\text{M}$ et TBP 30% v/v.

En complément, l'extraction de l'uranyle a été suivie pour $[\text{H}^+]_{\text{init}} = 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{NO}_3^-]_{\text{init}}$ variable, par l'emploi de NaNO_3 . Rappelons qu'afin d'éviter l'hydrolyse de l'uranyle, il n'est pas possible de travailler en l'absence de H^+ . Ainsi la variation du coefficient de distribution de l'uranyle avec l'augmentation en ions NO_3^- en phase aqueuse a-t-elle été mesurée à une acidité très faible ($[\text{H}^+] = 10^{-2}\text{M}$) et est présenté en figure 4.23, où sont également reprises les données pour $[\text{H}^+]$ et $[\text{NO}_3^-]$ variables et identiques (en concentration initiale).

Lorsque la force ionique est constante (figure 4.22), l'augmentation de la concentration en ions H^+ entraîne une forte décroissance du coefficient de distribution de l'uranyle jusqu'à la valeur $[\text{H}^+]_{\text{aq,init}} = 1\text{M}$ environ, le coefficient d'extraction étant relativement constant au-delà et ce, jusqu'à 3M. En d'autres termes, autour de la valeur $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3\text{M}$, le paramètre signifiant, c'est-à-dire celui qui a une réelle influence sur la valeur expérimentale du coefficient d'extraction n'est pas la concentration en ions H^+ . Cette observation est évidemment à rapprocher des données obtenues par ajout de HNO_3 (Figure 4.9ter). Dans ce cas, nous avons déjà noté qu'au-delà de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 1\text{M}$, se produisait un changement de mécanisme, sans avoir pu déterminer lequel des ions H^+ ou NO_3^- était le véritable paramètre à considérer. La conclusion logique est donc qu'au-delà de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 1\text{M}$, le paramètre signifiant des courbes d'extraction est $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,init}}$.

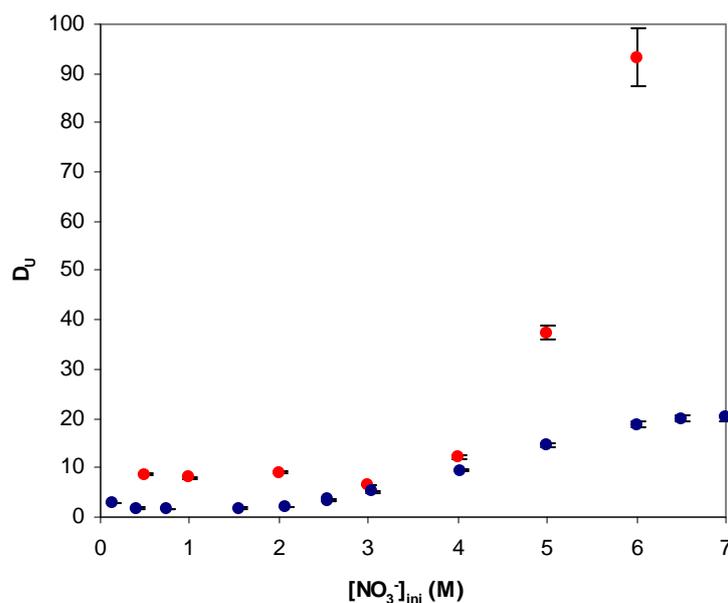


Figure 4.23 : Coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en NO_3^- en phase aqueuse. Points bleus : $[\text{H}^+]$ variable, égale à $[\text{NO}_3^-]$ et points rouges : $[\text{H}^+] = \text{constante} = 10^{-2} \text{ M}$. TBP 30% v/v et $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Un raisonnement similaire peut être conduit pour la série de mesures obtenues en faisant varier la concentration en ions NO_3^- à concentration en ions H^+ constante (figure 4.23). En effet, on constate que pour $[\text{H}^+]_{\text{aq,init}} = 10^{-2} \text{ M}$ et jusqu'à environ $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,init}} = 4 \text{ M}$, le coefficient d'extraction D est à peu près constant. Ceci revient à dire qu'aux alentours de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 10^{-2} \text{ M}$, le paramètre significatif n'est pas $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,init}}$, alors que les données de la figure 4.9 indiquent une forte variation en fonction de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}}$. Par conséquent, en dessous de $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 1 \text{ M}$, le paramètre ayant une réelle signification est $[\text{H}^+]_{\text{aq,init}}$.

Nous en déduisons que la diminution du coefficient D avec l'augmentation de $[\text{H}^+]_{\text{aq,init}}$ n'est explicable que par un mécanisme d'extraction d'une espèce chargée positivement, compensée par le passage en phase aqueuse d'ions H^+ . Ceci est tout à fait compatible avec la grande quantité d'ions H^+ présents dans la phase LI du fait de la solubilisation de HNO_3 précédemment mise en évidence. Cependant, la charge exacte du complexe extrait ne peut être déterminée par ces expériences. Par ailleurs, l'augmentation du coefficient d'extraction avec l'augmentation de $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,init}}$ au-delà de 1 M implique que le complexe extrait comporte au moins un ion nitrate, la stoechiométrie exacte ne pouvant toutefois être déduite des données.

I.2.3. Apport de la spectroscopie UV-vis

Dans le cas de l'ion uranyle en solution, la spectroscopie UV-visible est une méthode de choix pour l'identification et la caractérisation d'équilibres de complexation (i.e. la détermination de la stoechiométrie et de la constante d'équilibre associée). En effet, cet ion possède un spectre UV-vis très caractéristique, avec la présence de bandes bien identifiées dans la gamme 380 – 500 nm. Malheureusement, les coefficients d'absorption molaire sont relativement faibles. Dans le domaine du proche UV, en revanche, l'absorption est forte mais sans structure particulière. De nombreux travaux ont utilisé ces particularités pour étudier la complexation de l'uranium dans différents solvants par spectroscopie UV-vis. En effet, même si le passage d'un solvant à un autre (eau /acétone, par exemple) peut grandement modifier les constantes d'équilibre, les spectres d'absorption sont quant à eux peu perturbés par le changement de solvant, ce qui permet de travailler également par analogie avec ce qui est connu par ailleurs dans un autre solvant. Les travaux récents de spectroscopie UV-vis en milieux liquides ioniques ont confirmé ces résultats généraux, notamment pour les complexes chlorures, bromures et nitrates de l'uranium¹⁰⁻¹². Toutefois, des expériences répétées dans notre laboratoire ont montré que la présence d'eau dans le liquide ionique (constitué de l'anion Tf_2N^-) induisait des décalages spectraux de plusieurs nm pour l'ion uranyle en l'absence d'autres ions complexants, l'importance de ces décalages étant très probablement une fonction de la quantité d'eau présente dans le LI. Dans le cas de nos échantillons d'extraction, les milieux LI sont saturés en eau et en ions nitrates, rendant le système particulièrement délicat à analyser par UV-vis. Aussi, dans le cadre de ce travail, n'avons-nous pas cherché à déterminer les constantes d'équilibre associées mais bien plutôt à mettre en évidence des changements de stoechiométrie entre diverses conditions chimiques d'extraction et, s'ils existent, à identifier des complexes bien connus dans d'autres solvants, notamment le dodécane.

Afin d'obtenir un signal suffisamment intense et donc, exploitable, la concentration en uranyle de l'échantillon analysé doit être de l'ordre de 10^{-2}M , soit environ dix fois supérieure à celle employée pour nos mesures d'extraction (Figures 4.9, 4.10 et 4.11). Afin de s'assurer que cette augmentation de concentration ne s'accompagne pas d'un changement de mécanisme et donc que les spectres obtenus sont bien représentatifs des espèces présentes lors de nos expériences d'extraction, l'évolution du coefficient de distribution a été mesurée pour une concentration initiale en uranyle de 10^{-2}M et des concentrations en HNO_3 ou TBP variables (figures 4.16 et 4.17).

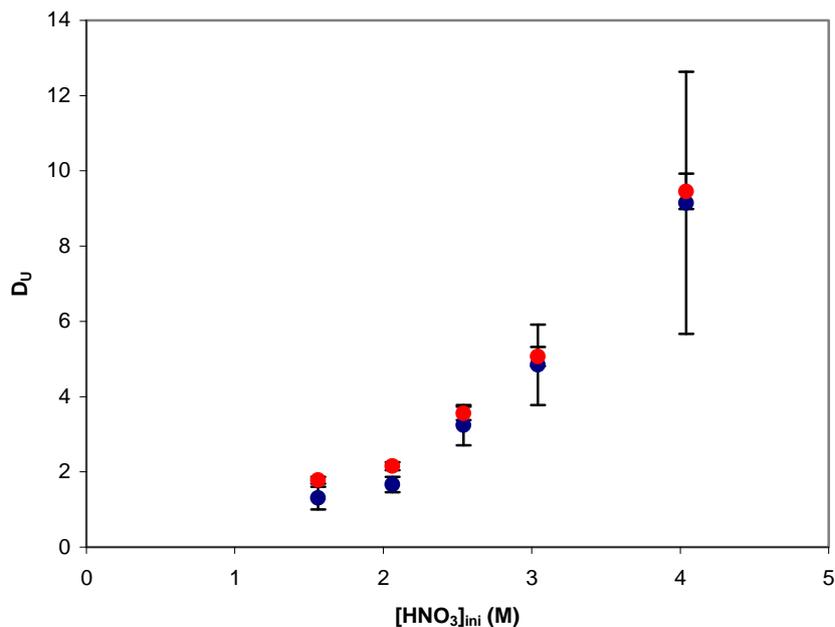


Figure 4.16 : Comparaison des coefficients de distribution obtenus lorsque la concentration en uranium est augmentée. Points rouges : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ et points bleus : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$. TBP 30% dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$

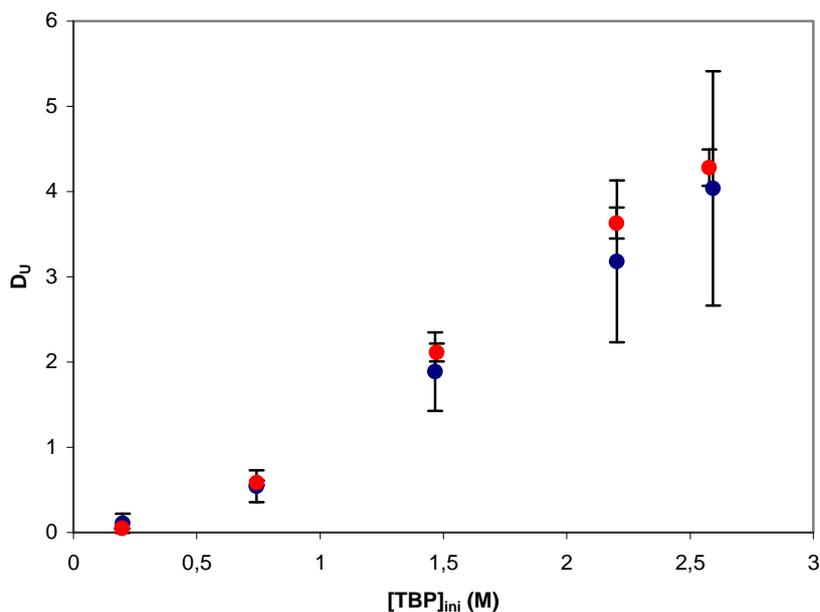


Figure 4.17 : Comparaison des coefficients de distribution obtenus lorsque la concentration en uranium est augmentée. Points rouges : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$ et points bleus : $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$. HNO_3 0,8M

Lors de ces deux séries d'expériences, la détermination des coefficients de distribution a été réalisée par dosage colorimétrique de la quantité d'uranium en phase aqueuse avant et

après extraction du fait d'une panne de l'ICP-MS. Par conséquent, la concentration initiale maximale en acide nitrique en phase aqueuse accessible dans ces expériences est de 4M, ainsi que cela a été exposé dans le chapitre 2.

On peut constater que des valeurs de coefficients de distribution identiques sont obtenues quelles que soient les conditions expérimentales envisagées, ce qui étend la gamme de concentrations pour laquelle nous avons déjà signalé plus haut que le mécanisme était constant, en nous appuyant sur les données de Dietz et al. et de Giridhar et al.. Par conséquent, les spectres d'absorption UV-visibles et EXAFS présentés ci-après sont représentatifs du mécanisme de l'extraction de l'uranium que nous avons étudié par extraction liquide/liquide.

Ainsi dans un premier temps, la mesure du spectre d'absorption des phases liquide ionique issues de l'extraction de l'uranyle pour des acidités croissantes et à une concentration en TBP de 30% en volume (soit 1,1M) a été effectuée (Figure 4.19).

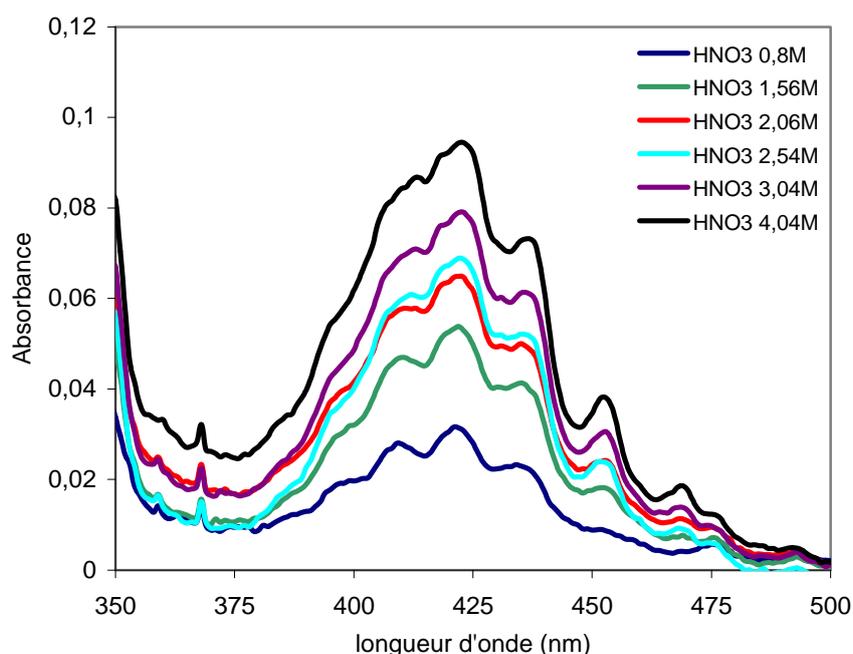


Figure 4.19 : Spectres d'absorption UV-visible des phases liquide ionique pour diverses concentrations initiales en acide nitrique en phase aqueuse (TBP 30%). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$.

On observe une évolution des spectres en fonction de la concentration en acide nitrique initiale : déplacement des pics à 420 et 432 nm vers des longueurs d'onde plus élevées (de l'ordre de 2 à 3 nm) et augmentation de l'intensité relative des pics à 452 nm et 468 nm, alors que ces pics sont quasi inexistantes pour une concentration en acide nitrique en phase aqueuse de 0,8M. De plus, dans la zone 400-420 nm, les spectres obtenus ne sont

clairement pas homothétiques. Ces diverses modifications du spectre de l'uranium dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ ne peuvent être expliquées par la seule augmentation de la concentration en eau dans le liquide ionique. On peut ainsi conclure à une modification de la coordination de l'uranyle. Le mécanisme d'extraction de l'uranyle impliquerait donc la présence d'au moins deux espèces d'uranyle extraites.

Une étude similaire, concernant l'influence de la concentration en TBP dans la phase liquide ionique (mesure des spectres d'absorption UV-Visible de phases liquide ionique issues de l'extraction de l'uranyle pour une concentration en acide nitrique constante de 0,8M et une concentration variable en TBP) a été également menée. Les spectres d'absorption enregistrés (Figure 4.20) ne présentent pas de modification majeure selon la concentration en TBP, l'augmentation d'intensité constatée pouvant notamment correspondre à l'augmentation du coefficient de distribution avec la concentration en TBP, donc de la concentration en uranium en phase liquide ionique.

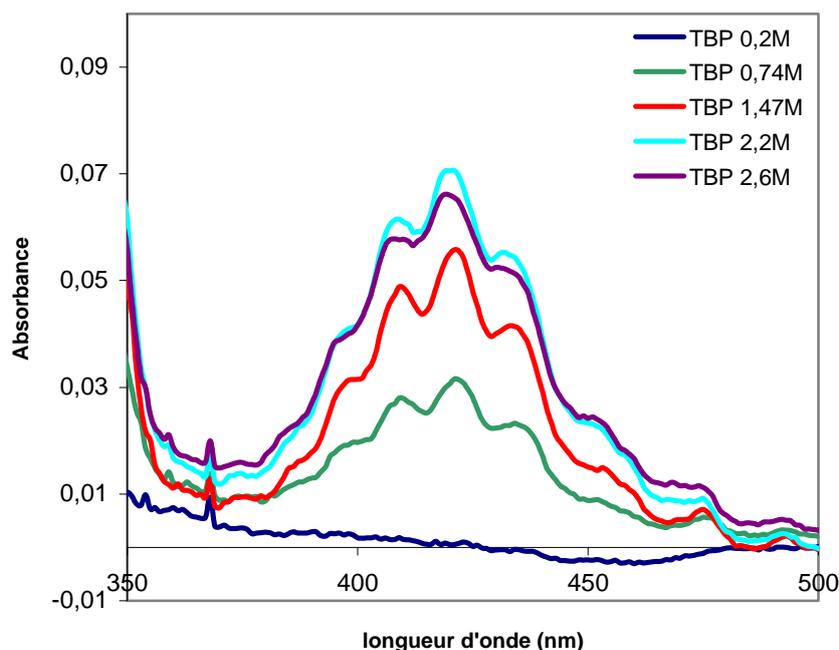


Figure 4.20 : Spectre d'absorption UV-visible des phases liquide ionique selon la concentration initiale en TBP (HNO_3 0,8M). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$

Pour compléter cette étude, les spectres d'absorption UV-visible de deux échantillons liquide ionique préparés par l'extraction de l'uranyle ($2 \cdot 10^{-2}\text{M}$) d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,8 et 4,5M) vers une phase $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ contenant du TBP (2,3M soit 63%) ont été mesurés. Cette concentration en TBP a été utilisée afin d'obtenir une extraction quasi quantitative (D valant respectivement 3,9 et 31), tandis que les valeurs de concentration en

acide nitrique ont été choisies comme représentatives des deux régimes d'extraction de l'ion uranyle (faible et forte concentration initiale en acide nitrique). Les deux spectres sont présentés en figure 4.18 et comparés à celui du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, qui est le complexe obtenu lors de l'extraction dans le dodécane.

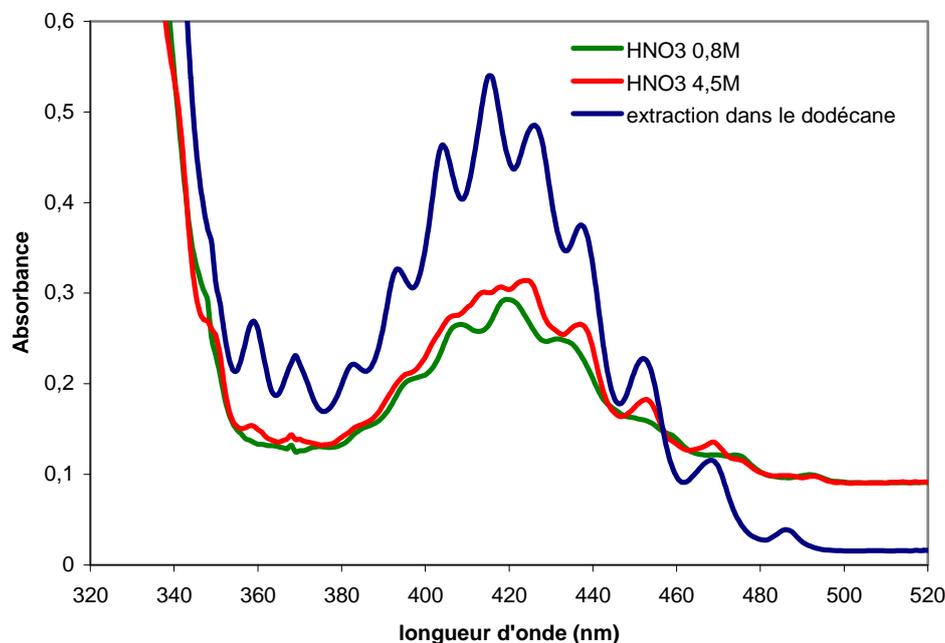


Figure 4.18 : Spectres d'absorption UV-Visible de deux phases liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ après extraction de l'uranyle par le TBP 63%. $[\text{UO}_2^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ et $[\text{HNO}_3] = 0,8$ et $4,5\text{M}$.

Tout comme pour l'étude menée pour 30% en volume de TBP (figure 4.20), selon les conditions expérimentales, c'est-à-dire l'acidité de la phase aqueuse, l'allure du spectre d'absorption dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ change et on retrouve les caractéristiques déjà signalées plus haut, notamment un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées (environ 5nm), des pics observés entre 420 et 440 nm. Il apparaît également clairement que les deux spectres d'absorption des phases liquides ioniques diffèrent de celui du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ dans le dodécane. Le spectre de la phase liquide ionique correspondant à une extraction à faible acidité initiale (HNO_3 0,8M) ne présente en effet aucun pic similaire à celui du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ mais ressemble beaucoup, en revanche, à celui de UO_2^{2+} dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ « humide », en l'absence de TBP et NO_3^- obtenu par ailleurs au laboratoire. Bien que le spectre de l'uranyle dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ correspondant à une extraction à forte acidité (HNO_3 4,5M) présente, tout comme le spectre du complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, des pics d'absorption à 437, 452 et 468nm, le reste du spectre (longueurs d'onde inférieures à 437nm) n'est pas comparable à celui correspondant à l'extraction dans le dodécane. Enfin, il est

intéressant de remarquer que même dans le cas d'une phase organique où le TBP est majoritaire (63% en volume), les espèces extraites à faible et forte acidité initiale de la phase aqueuse semblent identiques à celles extraites pour TBP 30% en volume, ce qui implique que la nature physico-chimique de la phase organique n'est pas perturbée outre mesure et que l'on peut encore la considérer comme une solution de TBP dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$.

Cette étude de spectroscopie UV-vis. amène à une conclusion et une remarque :

i) le complexe observé dans le dodécane $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ n'est pas le complexe majoritairement extrait dans le liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, quelle que soit la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. Ceci est cohérent avec la conclusion d'une extraction d'un complexe chargé positivement à basse concentration initiale en acide et n'est pas en contradiction avec la conclusion d'un complexe comportant au moins un ion nitrate à forte concentration initiale en acide.

ii) Les spectres UV-vis acquis sont difficilement exploitables en l'état pour l'identification des espèces extraites, par manque de données comparatives obtenues dans d'autres solvants. Il n'est pas impossible que la charge positive du complexe extrait à basse concentration initiale en acide soit la cause de ce manque, les solvants moléculaires usuels favorisant plutôt les espèces neutres.

I.2.4. Apport de la spectroscopie EXAFS

Cette étude effectuée par spectroscopie UV-visible a été complétée par des mesures EXAFS dans le but d'identifier la stœchiométrie des espèces extraites par le TBP dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Les mesures EXAFS, menées au seuil L_3 de l'uranium, permettent d'obtenir la nature et la distance des atomes voisins de cet atome.

Le champ de concentrations en uranium explorable par EXAFS est plus vaste que celui utilisable en spectroscopie UV-visible, ce qui permet d'analyser des solutions de plus faible concentration. Nous avons donc regardé dans un premier temps l'influence de la concentration en uranium sur la stœchiométrie des espèces extraites. Les solutions analysées étaient fabriquées dans les conditions expérimentales suivantes : $[\text{TBP}] = 60 \%$, $[\text{HNO}_3] = 4,5 \text{ M}$, pour deux concentrations en uranium : $[\text{U}] = 0,007 \text{ M}$ et $[\text{U}] = 0,02 \text{ M}$. La figure 4-A présente les spectres EXAFS et les transformées de Fourier associées obtenues sur ces deux échantillons.

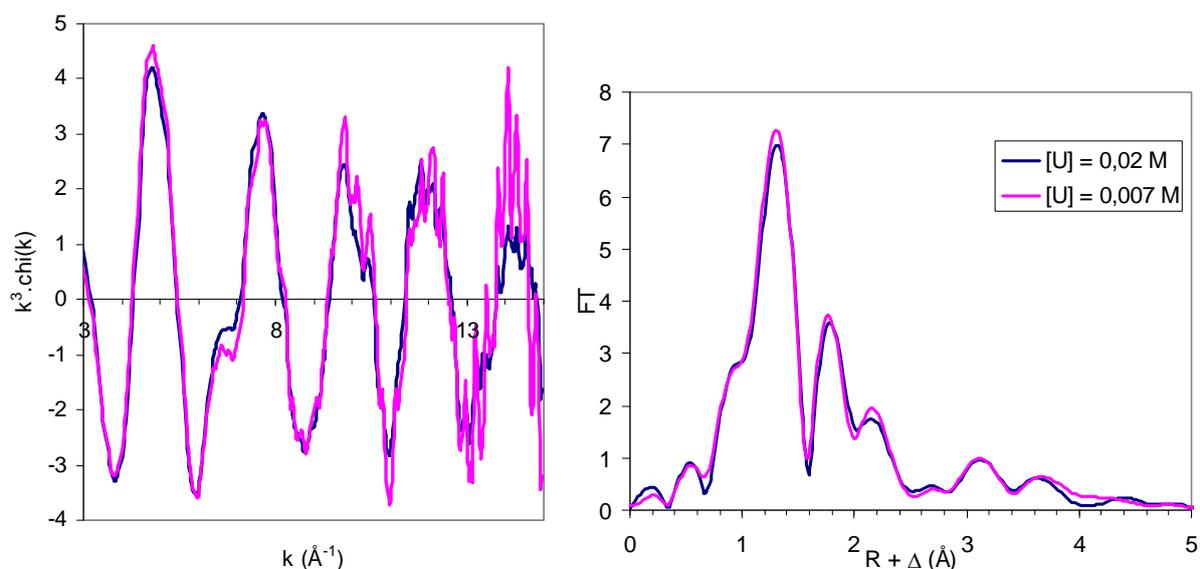


Figure 4-A : influence de la concentration en uranium sur la nature des espèces extraites dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ ($[\text{TBP}] = 60 \%$, $[\text{HNO}_3] = 4,5 \text{ M}$) ; EXAFS et transformées de Fourier pour des échantillons obtenus à $[\text{U}] = 0,007 \text{ M}$ et $[\text{U}] = 0,02 \text{ M}$.

On observe que les spectres obtenus pour ces deux concentrations d'uranium sont identiques. Ils présentent les mêmes caractéristiques, ce qui est visible notamment sur la transformée de Fourier (TF). Cette dernière représente la distribution radiale autour de l'uranium, les distances étant décalées par rapport à la réalité d'environ $0,4 \text{ \AA}$. Le premier pic intense centré vers $1,3 \text{ \AA}$ sur la TF correspond à la présence des deux oxygènes axiaux de l'uranyle. Les pics centrés vers $1,8 \text{ \AA}$ et $2,2 \text{ \AA}$ sur la TF correspondent à la sphère équatoriale de l'uranyle. On peut également observer un pic à $3,2 \text{ \AA}$ provenant d'un phénomène de diffusion multiple sur les oxygènes axiaux de l'uranyle. D'autres pics à $R+\Delta \sim 2,8 \text{ \AA}$ et $R+\Delta \sim 3,6 \text{ \AA}$ sont également observés pour les deux échantillons et seront identifiés par l'ajustement des spectres EXAFS.

La détermination des coefficients de distribution de l'uranium en fonction de sa concentration n'avait pas montré de différences significatives dans une gamme allant de 10^{-3} à 10^{-2} M (figures 4.16 et 4.17). Les analyses EXAFS sont en accord avec ce résultat en montrant que les espèces extraites sont identiques.

Pour la suite, nous avons regardé l'influence de la concentration initiale en acide nitrique sur la nature des espèces extraites. Les conditions d'extraction choisies sont les suivantes : $[\text{U}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{TBP}] = 60 \%$, et une concentration d'acide nitrique initiale en phase aqueuse égale à $0,8 \text{ M}$ et $4,5 \text{ M}$. De même que pour la spectroscopie UV-visible, les spectres EXAFS obtenus sont comparés à celui du complexe neutre $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$, extrait

dans du dodécane. La figure 4-B représente ces 3 spectres EXAFS et leurs transformées de Fourier associées.

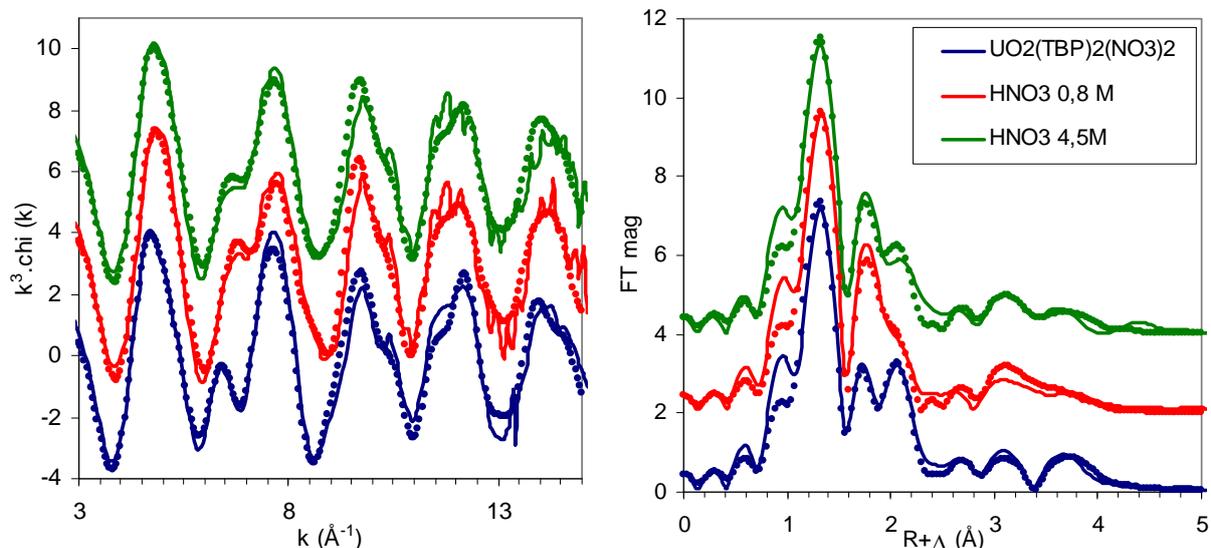


Figure 4-B : comparaison des spectres EXAFS et transformées de Fourier des échantillons d'uranyle extrait dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ ($[\text{TBP}] = 60\%$, $[\text{HNO}_3] = 0,8\text{ M}$ et $4,5\text{ M}$) et de $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$. Ligne pleine = expérience, point = ajustement.

Spectre du complexe neutre $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$:

Le complexe neutre $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$ est formé d'un uranyle auquel sont liés deux groupements nitrates en bidentate et deux groupements phosphates liés en monodentate. En conséquence, différentes contributions sont observées sur la transformée de Fourier : le pic centré à $1,3\text{ \AA}$ correspond aux 2 oxygènes axiaux, ceux centrés à $\sim 1,8$ et $2,2\text{ \AA}$ correspondent à la présence de 6 oxygènes équatoriaux provenant respectivement des groupements phosphates monodentates (2 O_{eq}) et nitrates bidentates (4 O_{eq}). Les deux groupements nitrates bidentates sont aussi à l'origine du pic à $R+\Delta\sim 2,6\text{ \AA}$ correspondant à deux atomes d'azote. Une contribution venant des deux groupements phosphates est visible à $3,6\text{ \AA}$ (diffusion simple U-P et diffusion multiple U-P-O). En conséquence, l'ajustement de ce spectre EXAFS doit tenir compte de nombreux chemins de diffusion simples et multiples, dont les caractéristiques obtenues par calcul FEFF¹³ à partir de la structure de $\text{UO}_2(\text{iTBP})_2(\text{NO}_3)_2$ sont résumées dans le tableau 4-A. La présence de ligands TBP donne 4 chemins de diffusion, **7, 8, 9**, alors que celle de ligands nitrates bidentates donne 6 chemins de diffusion (**3, 4, 5, 10, 11, 12**). Lors de l'ajustement, les paramètres structuraux (N , σ^2 , R) des chemins de diffusion multiples sont liés à ceux des chemins de diffusion simple, ce qui permet de diminuer le

nombre de variables fittées. Pour la même raison, le nombre d'atomes de N a été lié au nombre d'oxygènes équatoriaux $\text{O}_{\text{eq(N)}}$ provenant de la présence de groupements nitrate.

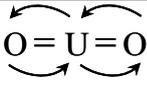
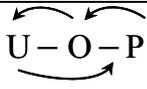
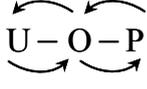
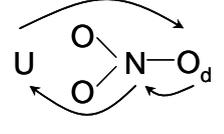
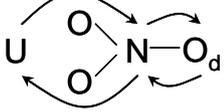
N° chemin	chemin	Reff (Å)	amplitude	N
1	U-O _{axial}	1,757	100	2
2	U-O _{eq(P)}	2,372	45	2
3	U-O _{eq(N)}	2,509	38	2
4	U-O _{eq(N)}	2,510	38	2
5	U-N	2,960	22	2
6		3,514	14	2
7	U-P	3,816	13	2
8		3,833	30	4
9		3,850	18	2
10	U-O _{distal(N)}	4,167	8	2
11		4,168	18	4
12		4,168	11	2

Tableau 4-A : Résultat du calcul FEFF des Chemins de diffusion obtenus par calcul FEFF à partir de la structure de $\text{UO}_2(\text{iTBP})_2(\text{NO}_3)_2$

Le résultat de l'ajustement de ce spectre est donné dans le tableau 4-B. Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec la structure connue du complexe¹⁴.

échantillon	couche	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	E_0 (eV)	$R_{\text{fact.}}$
$\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$	O_{ax}	2*	1,77	0,002	-3,7	0,01
	$O_{\text{eq(P)}}$	2*	2,37	0,008		
	$O_{\text{eq(N)}}$	4*	2,50	0,006		
	N	2*	2,96	0,005		
	P	2*	3,84	0,004		
	O_{distal}	2*	4,20	0,002		
TBP 60 %, $[\text{HNO}_3] = 0,8$ M	O_{ax}	2*	1,77	0,002*	-3,1	0,03
	$O_{\text{eq(P)}}$	3,6	2,37	0,008*		
	$O_{\text{eq(N)}}$	1,8	2,46	0,006*		
	N	0,9	2,89	0,005*		
	P	3,5	3,81	0,004*		
	O_{distal}	0,9	4,23	0,002*		
TBP 60 %, $[\text{HNO}_3] = 4,5$ M	O_{ax}	2*	1,77	0,002*	-3,5	0,02
	$O_{\text{eq(P)}}$	2,9	2,37	0,008*		
	$O_{\text{eq(N)}}$	2,6	2,48	0,006*		
	N	1,3	2,93	0,005*		
	P	2,9	3,82	0,004*		
	O_{distal}	1,3	4,20	0,002*		

Tableau 4-B : Résultats de l'ajustement des spectres EXAFS pour les échantillons d'uranyle extraits dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ à TBP 60 %, $[\text{HNO}_3] = 0,8$ et 4,5 M. Comparaison avec le complexe neutre $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$.

* paramètres fixés pour l'ajustement. N = nombre d'atomes ($\pm 20\%$), R = distance interatomique ($\pm 0,1$ Å), σ^2 = facteur de Debye-Waller ($\pm 0,001$ Å²), R_{fact} est le résiduel du fit tel que défini dans ¹⁵

Spectres EXAFS des complexes extraits dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$:

Comparons maintenant le spectre du complexe neutre avec les spectres obtenus par extraction de l'uranyle dans le LI. Des différences nettes apparaissent dans la région 6-8 Å⁻¹ de l'EXAFS, et par conséquent également sur les transformées de Fourier correspondantes. En particulier, un changement d'intensité des pics correspondant à la sphère équatoriale de l'uranyle est observé, ce qui montre que le complexe extrait dans le liquide ionique, à forte et faible concentration en acide nitrique, n'est pas le complexe neutre $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$. Cela

confirme d'ores et déjà les résultats obtenus précédemment par UV-visible et lors de la modélisation des courbes d'extraction dans le liquide ionique.

Considérant la nature des espèces présentes en solution lors de l'extraction (HNO_3 , TBP), nous avons ajusté les spectres EXAFS des solutions extraites en considérant que l'uranyle n'est coordonné qu'à des ligands TBP et/ou nitrates (bidentates). Cette hypothèse est simplificatrice car elle ne prend pas en compte la présence éventuelle de molécules d'eau et/ou de liquide ionique dans la première sphère d'uranyle. Mais la prise en compte de tous les scénarii possibles (présence ou absence de nitrates/TBP/eau/liquide ionique dans la sphère de coordination de l'uranyle) demanderait d'inclure un trop grand nombre de chemins de diffusion (et donc de paramètres variables) lors de l'ajustement des spectres. Néanmoins, la pertinence de notre hypothèse de départ sera confirmée ou infirmée par la qualité des résultats obtenus par l'ajustement utilisant seulement TBP et nitrates.

Les résultats de l'ajustement des échantillons d'uranyle extraits dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ sont donnés dans le tableau 4-B. En plus de lier les paramètres structuraux des chemins de diffusion multiple à ceux des chemins de diffusion simple, nous avons fixé pour chaque chemin de diffusion les valeurs de σ^2 égales à celles trouvées par l'ajustement du complexe neutre. Cela nous a permis de réduire la corrélation entre les différentes variables cherchées (notamment entre N et σ^2) et obtenir un fit stable.

Les résultats confirment le fait que la stœchiométrie des espèces extraites est différente de celle du complexe $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$: le nombre de TBP est légèrement supérieur (environ 3 TBP) alors que le nombre de nitrates est plus proche de 1. Aux incertitudes près, la composition de la sphère équatoriale de l'uranyle est identique pour les deux concentrations en acide nitrique. Néanmoins, on observe pour $[\text{HNO}_3] = 0,8 \text{ M}$ une diminution significative de la distance interatomique $\text{U}-\text{O}_{\text{équatoriale}(\text{N})}$ qui passe de $2,50 \text{ \AA}$ dans $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$ à $2,46 \text{ \AA}$ à faible concentration d'acide. Cela pourrait être attribué à la présence d'eau dans la sphère équatoriale ($\text{U}-\text{O}_{\text{eq}} = 2,42 \text{ \AA}$ dans l'eau)¹⁶, au détriment du nombre de nitrates. De même, la distance $\text{U}-\text{N}$ trouvée est plus faible pour cet échantillon, ce qui irait aussi dans le sens d'un nombre moindre de nitrates coordonnés à l'uranyle par rapport à l'échantillon extrait à forte concentration en acide.

L'EXAFS donne la distribution *moyenne* autour de l'uranium. On ne peut donc pas conclure à partir de ces résultats que les paramètres structuraux obtenus pour chaque solution correspondent à la présence d'une seule ou de plusieurs espèces co-extraites. Néanmoins, les résultats obtenus pour l'échantillon extrait à $[\text{HNO}_3] = 0,8 \text{ M}$ semblent cohérents avec la présence de plusieurs espèces co-extraites. Ils sont aussi cohérents avec une extraction

potentielle du complexe chargé $\text{UO}_2(\text{TBP})_2^{2+}$. En effet, dans ce cas la sphère de coordination de l'uranyle serait complétée par des molécules d'eau ou de solvant.

En conclusion, ces expériences EXAFS confirment que les espèces extraites dans le liquide ionique ont une stœchiométrie différente du complexe neutre. Environ 3 TBP sont présents dans la sphère de coordination. A forte concentration en acide nitrique (4,5 M), les paramètres structuraux (distance, N) obtenus sont cohérents avec la présence d'environ 1 groupement nitrate bidentate. A faible concentration en acide nitrique (0,8 M), les distances interatomiques U- O_{eq} plus faible que celles obtenues dans le cas de ligands nitrate bidentate semblent montrer également la présence de molécules d'eau ou de liquides ioniques.

I.3. Conclusion pour le système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$

La mise en évidence et la quantification des phénomènes de solubilisation et d'extraction de l'acide nitrique dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$, ainsi que la détermination d'une stoechiométrie pour le moins inhabituelle du complexe formé, $\text{H}^+.\text{HNO}_3.\text{TBP}$, sont une première mondiale et constituent des données d'une importance capitale pour la détermination du mécanisme d'extraction. Par ailleurs, la démonstration que le complexe usuel (dans le dodécane) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2.(\text{TBP})_2$ n'est pas l'espèce majoritaire extraite, quelles que soient les conditions chimiques de l'extraction, est également un résultat très inattendu, obtenu uniquement par notre groupe. On notera que ces deux faits n'ont pu être mis en évidence que parce que nous n'avons pas considéré comme acquis le grand paradigme de l'extraction liquide/liquide dans les systèmes eau/solvants moléculaires, c'est-à-dire l'extraction d'espèces neutres. Ceci amène à deux réflexions : d'une part, il apparaît « contre productif » de raisonner dans les LI en utilisant les schémas de pensées qui ont été développés, avec pourtant tout le bénéfice que l'on sait, dans les solvants moléculaires et, d'autre part, il est vital de développer dans les LI des méthodes fiables et simples de dosage d'un grand nombre d'espèces, afin que les bilans de matière puissent être faits autrement que par différence à partir des données obtenues dans la phase aqueuse uniquement.

Par ailleurs, nos expériences ont montré que le mécanisme d'extraction mettait en jeu au moins deux espèces extraites différentes, présentes pour l'une à faible concentration initiale en acide de la phase aqueuse (jusqu'à 1 M) et l'autre à forte acidité. L'espèce extraite à faible charge acide implique un échange avec l'ion H^+ (mais pas nécessairement uniquement avec l'ion H^+), et comme elle ne fait pas intervenir NO_3^- , elle est donc nécessairement chargée $2+$, tandis que celle extraite à forte acidité correspond soit à un échange d'anion, soit à l'extraction d'une espèce neutre, du fait de la similitude de comportement de tous les LI testés (nos travaux et ceux de Dietz et al.). Les ions nitrates étant impliqués dans l'extraction, il

s'agit soit d'un complexe neutre avec deux ions nitrates pour un ion uranyle, soit du complexe tri-nitrato de l'ion uranyle, des complexes de stoechiométries supérieures étant fort peu probables, compte tenu des gênes stériques. Malheureusement, pour aucune des zones d'acidité initiale, la stoechiométrie en TBP ne peut être aisément déduite de nos expériences. Enfin, d'après les spectres UV-vis obtenus, on doit écarter l'espèce $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TP}$, ce qui restreint le nombre possible de TBP à 1 ou 3, des stoechiométries plus élevées paraissant également peu probables.

Sur la base de nos résultats expérimentaux et de ces déductions, nous détaillerons dans le chapitre suivant les différents modèles qui ont été conçus pour recouvrir les variations expérimentales. Notons que quelques expériences prospectives n'ayant pas, au final, apporté d'informations substantielles ont été reportées en annexe.

Dans le reste de ce chapitre, nous présenterons les études préliminaires menées sur deux autres liquides ioniques.

II. Système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$

II.1. Données bibliographiques

Plusieurs études ont montré qu'un changement dans la nature du liquide ionique, aussi bien dans celle du cation que de l'anion, peut modifier le mécanisme d'extraction d'un cation métallique vers ce liquide ionique. Ces études portent exclusivement sur des liquides ioniques à base imidazolium si bien que seule l'influence de la longueur de la chaîne alkyle latérale du cation a été testée. Cette dernière influence grandement la nature du mécanisme de l'extraction en modifiant l'hydrophobicité du liquide ionique, comme le supposent Dietz et al. pour l'extraction du strontium par le DCH18C6¹⁷ et de l'uranyle par le TBP⁹ dans des liquides ioniques $\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$. En effet, d'après ces auteurs, lorsque n augmente, le mécanisme passe d'un échange d'ions à un transfert de complexe neutre. Ainsi, le comportement d'extractants neutres dans des liquides ioniques comprenant des cations relativement hydrophobes tels que le $\text{C}_{10}\text{mim}^+$ semble se rapprocher fortement de leur comportement dans des solvants organiques classiques. Cependant, ce changement de mécanisme d'un échange de cations vers un transfert de complexe neutre du à l'augmentation de l'hydrophobicité du cation imidazolium n'est pas systématique. En effet, dans une autre étude, Dietz et al. montrent que l'extraction du sodium Na^+ par le DCH18C6 dans des liquides $\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$ ¹⁸ ($n = 5$ et 10) est régi par un mécanisme complexe comprenant un échange de cations entre le complexe de sodium et le cation du liquide ionique. L'augmentation de n n'a dans ce cas que peu d'incidence sur la nature du mécanisme. De même, Luo et al. constatent lors de l'extraction du

césium par le BOBCalixC6 dans des liquides ioniques $\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$ ¹⁹ que l'augmentation de n n'induit qu'une diminution du coefficient de distribution, sans modification de mécanisme.

Inversement, dans le cas d'un mécanisme impliquant un complexe anionique ou neutre, l'hydrophobicité du cation imidazolium du liquide ionique ne devrait avoir aucune influence. Une première confirmation a été obtenue par Hirayama et al.²⁰ qui observent, lors de l'extraction de six métaux de transition par la Htta dans des liquides ioniques $\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$, un changement de sélectivité pour les différents métaux étudiés lorsque le nombre de carbones de la chaîne alkyle latérale du cation imidazolium augmente mais le mécanisme propre à chaque cation n'est pas modifié. Les cations Ni^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+} sont extraits selon un mécanisme de transfert de complexe neutre alors que Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} sont extraits par échange d'anions quel que soit le nombre de carbones de la chaîne alkyle du cation imidazolium.

Il nous a donc paru judicieux d'effectuer quelques expériences d'extraction de l'uranyle par TBP dans deux autres LI, $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$ et $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$, afin d'explorer ces phénomènes dans notre cas précis. $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$ a été retenu parce qu'il est plus hydrophobe que $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ tandis que $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ a été choisi parce que, outre le fait qu'il permet de sonder l'effet d'un changement radical du cation à taille et hydrophobicité similaires, il correspond au LI « classique » qui a servi de greffon pour les liquides ioniques fonctionnalisés qui seront présentés au chapitre 6.

II.2. Stœchiométrie en ions NO_3^-

La capacité d'extraction de l'uranyle (10^{-3}M) par le TBP dans le liquide ionique $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$ a été évaluée en fonction de la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse (de 0,5 à 6M) pour une concentration constante en TBP de 30% en volume (soit 1,1M). La figure 4.26 présente les valeurs du coefficient de distribution de l'uranyle et les compare à celles obtenues dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Des problèmes d'inversion de phases et de précipitation sont survenus lors de la mise en contact de la phase liquide ionique $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$ et de la phase aqueuse lorsque la concentration en acide nitrique de cette dernière était supérieure à 6M, c'est pourquoi l'étude n'a pas été menée au-delà de cette valeur.

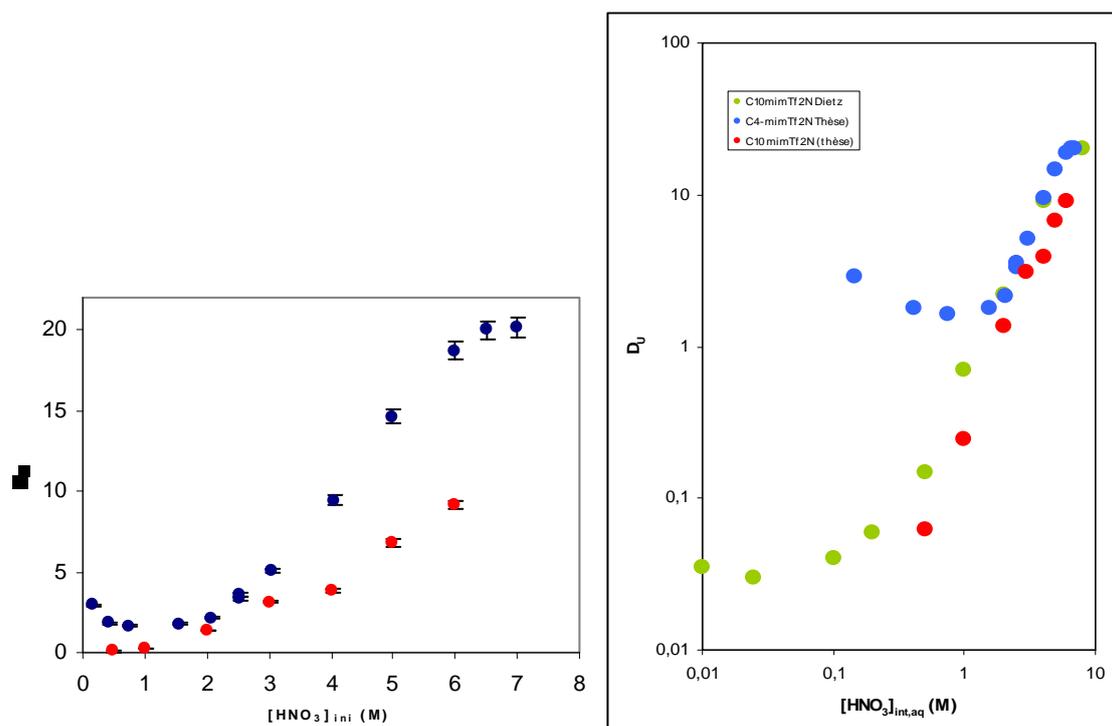


Figure 4.26 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse pour TBP 30% v/v. Points bleus : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ et points rouges : $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$; points verts : Dietz et al. ⁹

L'allure de la courbe de distribution obtenue lors de cette étude s'avère sensiblement identique à celle présentée par Dietz et al. ⁹, avec toutefois de légères différences au-delà de $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}} = 3\text{M}$. On retrouve cependant l'allure générale de la courbe universelle déjà décrite et il est possible que les écarts observés entre nos résultats et ceux de Dietz et collaborateurs soient dus aux différences de protocole expérimentaux, notamment concernant l'équilibrage des phases. Notons par ailleurs que nous n'observons pas la remontée des valeurs de D lorsque la concentration initiale en acide nitrique est faible, du simple fait que nous n'avons pas exploré suffisamment cette gamme de concentration, ce qui ne nous permet pas de conclure quant à un éventuel changement de mécanisme à faible concentration initiale en acide.

II.3. Stœchiométrie en TBP

Dans un second temps, l'influence de la variation de la concentration en TBP dans la phase liquide ionique sur la valeur du coefficient de distribution de l'uranyle pour une concentration en acide nitrique constante de 3,5M a également été déterminée. La figure 4.28 présente les valeurs de coefficient de distribution pour les deux liquides ioniques.

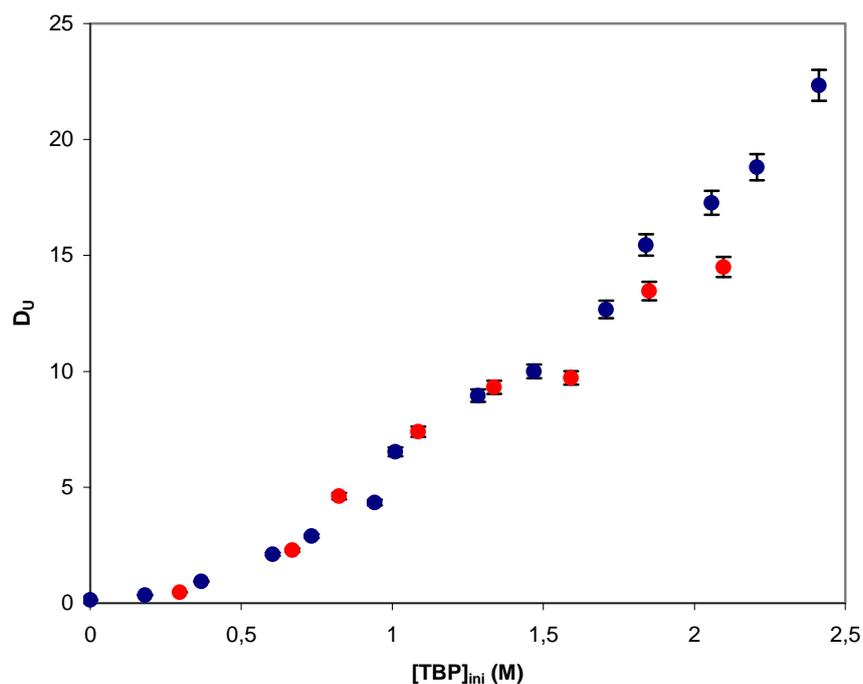


Figure 4.28 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en TBP pour $[\text{HNO}_3] = 3,5\text{M}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$. Points bleus : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ et points rouges : $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$

Les deux courbes présentent des allures tout à fait similaires, le coefficient de distribution de l'uranyle augmentant de manière quasi linéaire avec la concentration en TBP dans la phase liquide ionique. Les valeurs des coefficients de distribution respectivement mesurés dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ et le $\text{C}_{10}\text{mimTf}_2\text{N}$ sont en outre identiques. Le changement de liquide ionique ne semble donc engendrer aucun changement dans la stœchiométrie en TBP du ou des complexes d'uranyle extraits. Notons que le changement de mécanisme avec l'allongement de la chaîne alkyle n'est pas forcément une conclusion forcément transposable à tous les systèmes. En effet, pour un même extractant (par exemple : DCH18C6) dans des liquides ioniques identiques ($\text{C}_n\text{mimTf}_2\text{N}$), cet effet est observé pour l'extraction du cation strontium¹⁷ mais pas dans le cas du sodium¹⁸. Les généralisations des phénomènes ayant lieu dans les liquides ioniques sont donc dans l'état actuel de nos connaissances à prendre avec précaution.

III. Système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$

Les liquides ioniques fonctionnalisés qui ont été synthétisés dans notre laboratoire et étudiés vis-à-vis de l'extraction des lanthanides et actinides sont à base ammonium quaternaire. Certains étant très visqueux et d'autres solides à température ambiante, il ont été

dilués ou dissous dans un liquide ionique dit "classique" à la structure similaire, le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. Cependant au moment où nous avons entamé ces études, aucun travail n'avait porté sur cette famille de liquides ioniques. L'étude de la capacité d'extraction de l'uranyle par le TBP dans le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$, ainsi que sa comparaison avec celle dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ font donc l'objet du paragraphe suivant.

III.1. Stœchiométrie en ions NO_3^-

L'évolution du coefficient de distribution de l'uranyle (10^{-3}M) a été suivie en fonction de la concentration en acide nitrique (de 0,8 à 7M) pour une concentration en TBP constante de 30% en volume dans le liquide ionique $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ (Figure 4.30).

L'allure de la courbe d'extraction dans le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ s'avère similaire à celle dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$: pour des acidités initiales faibles (inférieures à 1M), le coefficient d'extraction de l'uranyle décroît quand la concentration en acide nitrique augmente avant d'augmenter avec cette dernière. De plus, les valeurs des coefficients de distribution mesurées sont quasiment identiques comme le montre la figure 4.30. Néanmoins aucun plateau d'extraction n'est observé pour des concentrations en acide nitrique élevées (supérieures à 5-6M) dans le liquide ionique $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$.

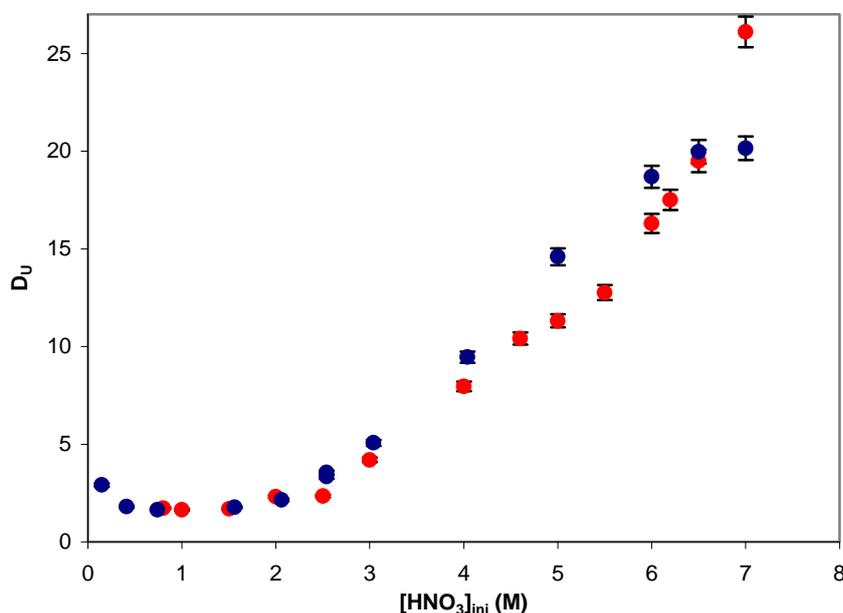


Figure 4.30 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse pour TBP 30% v/v. Points bleus : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ et points rouges : $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

III.2. Stœchiométrie en TBP

Dans un deuxième temps, l'influence de la variation de la concentration en TBP (de 0 à 2,4M) dans le liquide ionique $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ sur les valeurs de coefficient d'extraction de l'uranyle (10^{-3}M) a été quantifiée pour une concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse constante de 3,5M (Figure 4.32). Le coefficient de distribution de l'uranyle varie quasi linéairement avec la concentration en TBP dans le liquide ionique $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$, comme c'est le cas dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Cependant les valeurs mesurées dans le liquide ionique à base ammonium quaternaire sont plus faibles de celle dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, notamment pour une concentration en TBP dans le liquide ionique supérieure à 1M. Le changement de cation implique donc un probable changement de la stœchiométrie en TBP, le complexe dans $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ comportant au moins un TBP de moins que celui dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. En revanche, il est difficile de se prononcer sur un éventuel changement de mécanisme entre faible et forte concentration initiale en acide nitrique.

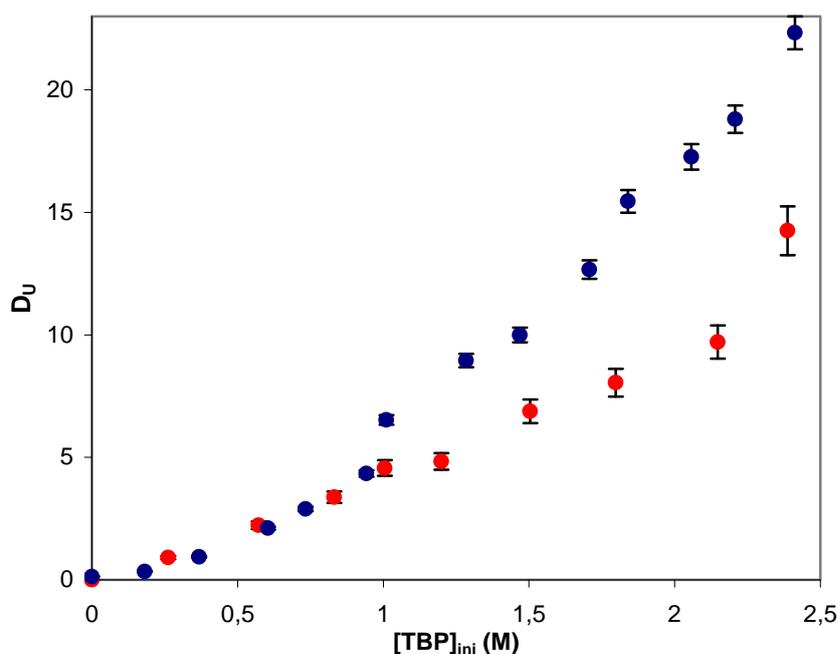


Figure 4.32 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en TBP pour $[\text{HNO}_3] = 3,5\text{M}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$. Points bleus : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ et points rouges : $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$

III.3. Compétition avec l'ion H^+

L'influence du cation hydrogène sur l'extraction a été étudiée et comparée à celle observée dans le cas du $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Dans un premier temps, l'évolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en ions H^+ dans la phase aqueuse a donc été

évaluée (figure 4.34). La phase aqueuse se compose donc d'acide nitrique HNO_3 ($[\text{HNO}_3]$ comprise entre 0,05 et 3M) et de nitrate de sodium ($[\text{NaNO}_3]$ comprise entre 0 et 2,95M). La force ionique ainsi que la concentration en ions NO_3^- de la phase aqueuse sont ainsi constantes et valent 3M. L'augmentation de la concentration en ions H^+ entraîne une forte décroissance du coefficient de distribution de l'uranyle, jusque vers 1 M, mais au-delà de cette valeur, n'a aucune influence sur la valeur de D. Les conclusions tirées précédemment dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ restent donc valables dans $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$: A forte concentration initiale en acide, l'extraction se fait soit selon un échange d'ions avec l'anion du LI soit par le passage d'une espèce neutre.

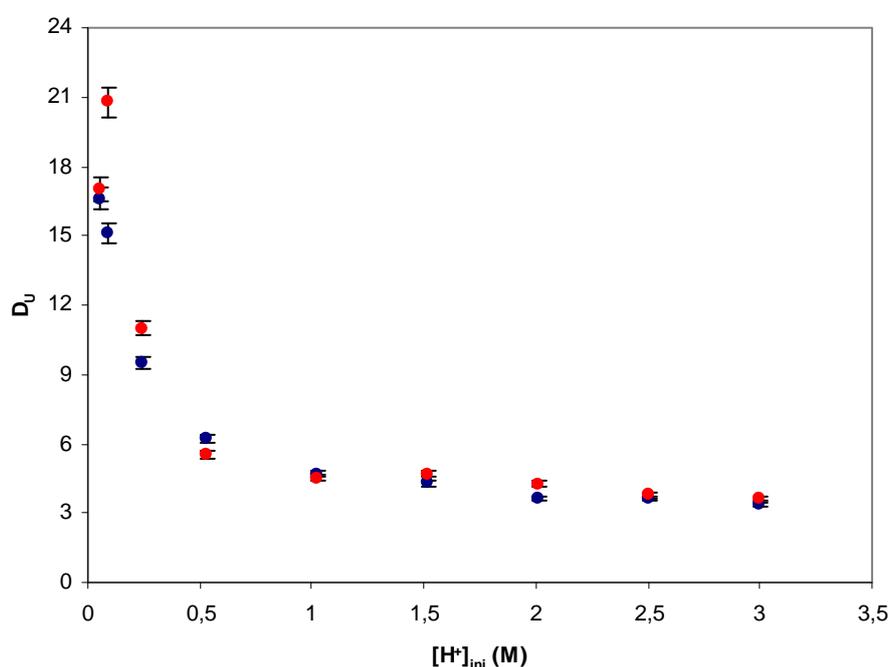


Figure 4.34 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en ions hydrogènes en phase aqueuse (force ionique constante à 3M). Points bleus : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ et points rouges : $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $0,05 < [\text{HNO}_3] < 3\text{M}$, $0 < [\text{NaNO}_3] < 2,95\text{M}$ et TBP 30% v/v.

Du fait de l'hydrolyse de l'uranyle, l'extraction en absence d'ions H^+ n'est pas envisageable, c'est pourquoi l'influence de la concentration en ions NO_3^- a été suivie pour une concentration très faible en ions H^+ , égale à 10^{-2}M et la figure 4.35 présente l'évolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en ions NO_3^- (par emploi de nitrate de sodium) dans la phase aqueuse.

Cette fois, l'allure de la courbe est clairement différente de celle observée pour le solvant $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$. Ainsi pour une concentration en ions H^+ faible, la dépendance du coefficient de distribution de l'uranyle à la concentration en ions nitrates en phase aqueuse présente deux régions distinctes : la première ($[\text{NO}_3^-]$ inférieure à 3M) pour laquelle l'augmentation de la concentration en ions NO_3^- s'accompagne d'une diminution du coefficient de distribution et une seconde ($[\text{NO}_3^-]$ supérieure à 3M) pour laquelle le coefficient de distribution augmente avec la concentration en nitrates en phase aqueuse.

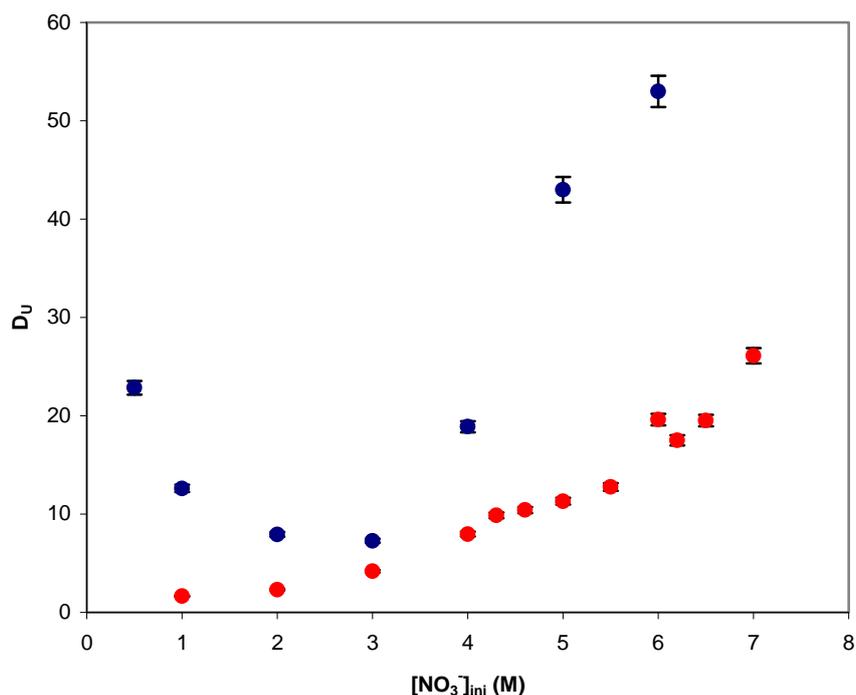


Figure 4.35 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en nitrates en phase aqueuse, extraction vers $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. Points rouges : $[\text{H}^+]$ variable, égale à $[\text{NO}_3^-]$ et points bleus : $[\text{H}^+] = \text{constante} = 10^{-2}\text{M}$. TBP 30% v/v et $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$.

La décroissance du coefficient de distribution pour les faibles concentrations en nitrates est difficile à expliquer mais pourrait, au moins en partie, être liée à la compétition entre l'extraction de l'uranyle et une éventuelle extraction des ions NO_3^- par le TBP, accompagnée ou non d'ions H^+ . A ce jour, nous n'avons pas pu trouver d'explication cohérente à ces résultats expérimentaux, qui nécessiteraient des données supplémentaires pour être décryptés.

IV. Conclusion du chapitre 4

Bien qu'aucun des trois systèmes étudiés ici n'ait été spécialement optimisé, nous avons observé des coefficients d'extraction de l'ion UO_2^{2+} très semblables à ceux rencontrés dans le dodécane, ce qui est un prérequis à l'emploi des LI pour l'extraction des combustibles du futur. Cependant, nos études ont mis en évidence différents points, qui, s'ils sont très intéressants d'un point de vue fondamental, doivent plutôt être considérés comme des écueils à une utilisation industrielle des LI. En premier lieu, la solubilisation/extraction non négligeable de l'acide nitrique dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ (et dont on peut supposer qu'elle n'est pas négligeable non plus dans $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$) conduit à la fois à une pollution de la phase organique par HNO_3 et à une pollution en retour de la phase aqueuse par le LI, tout en obligeant à un contrôle rigoureux de l'acidité réelle en phase aqueuse, puisque la valeur de celle-ci conditionne le coefficient d'extraction. En second lieu, le mécanisme d'extraction dans $\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ varie selon la concentration initiale en acide nitrique et, au moins dans certains cas, fait appel à un échange d'ions, ce qui ajoute encore à la pollution croisée des phases aqueuses et organiques. Par ailleurs, nos études n'ont pas pu assurer que l'allongement de la chaîne alkyle sur le cation imidazolium ou le changement radical de cation améliore ce point, en permettant un mécanisme d'extraction par espèces neutres, quand bien même un changement de la stoechiométrie en TBP des espèces extraites a lieu.

Ceci démontre, s'il en était encore besoin, que la généralisation hâtive et empirique d'un phénomène observé dans un LI donné à l'ensemble des LI, considéré comme une classe homogène de solvants, est un exercice hasardeux, pour ne pas dire périlleux. Toutefois, cette conclusion en demi-teinte peut s'accompagner d'un corollaire plus enthousiasmant. S'il est évident que l'acharnement « zoologique » à la détermination de mécanismes pour tous les LI concevables est une tâche inutile et vouée à l'échec (et de notre point de vue, inintéressante), on peut espérer qu'une accumulation raisonnée et raisonnable de données sur des systèmes astucieusement choisis permettra de franchir une étape vers l'obtention de relations structures propriétés seules à même d'aider à la conception des systèmes du futurs. En cela, les LI apparaissent bien comme des objets fascinants pour le chercheurs, avant d'être des outils utiles à l'ingénieur. Dans ce cadre, nous nous sommes attachés, dans le chapitre suivant, à modéliser le système principal qui fait l'objet de cette thèse, $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$.

Bibliographie du chapitre 4

1. Prasanna, R.; Suresh, A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of nitric acid by some trialkyl phosphates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1997**, 222, 231-234.
2. Bourgeois, M. Retaitement du combustible - Principales opérations. *Techniques de l'ingénieur* BN 3 650.
3. Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 10942-10949.
4. Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Reichert, W. M.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D. Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 3596-3604.
5. Freire; G., M.; Santos; F., L. M. N. B.; Fernandes; M., A.; Coutinho; P., J. A.; Marrucho; M., I. An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium based ionic liquids systems. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 261, 449.
6. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of uranium (VI) by 1.1 M tri-n-butylphosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 448, 104-108.
7. Rodier, J. *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod technique: 1975; Vol. 1, p 170-171.
8. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of uranium(VI) from nitric acid medium by 1.1M tri-n-butylphosphate in ionic liquid diluent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 265, 31-38.
9. Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta* **2008**, 75, 598-603.
10. Sornein; O., M.; Cannes; C.; Naour, L.; C.; Lagarde; G.; Simoni; E.; Berthet; C., J. Uranyl complexation by chloride ions. Formation of a tetrachlorouranium(VI) complex in room temperature ionic liquids [Bmim][Tf2N] and [MeBu3N][Tf2N]. *Inorg. Chem.* **2006**.
11. Servaes; K.; Hennig; C.; Billard; I.; Gaillard; C.; Binnemans; K.; Deun, V.; R.; Görrler-Walrand; C. Comparative UV-vis. and EXAFS investigation of uranyl nitrate complexes in water, acetonitrile and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5120.
12. Sornein; O., M.; Mendes; M.; Cannes; C.; Naour, L.; C.; Nockemann; P.; Ecke, V.; K.; Meervelt, V.; L.; Berthet; C., J.; Hennig; C. Coordination environment of [UO₂Br₄]²⁻ in ionic liquids and crystal structure of [Bmim]₂[UO₂Br₄]. *Polyhedron* **2009**, 28, 1281.
13. Burns; H., J.; Brown; M., G. Structure of dinitratodioxobis(triisobutyl phosphate)uranium(VI) at 139 K. *Acta Cryst. C* **1985**, 41, 1446.
14. Auwer, D.; C.; Charbonnel; C., M.; Presson; T., M.; Madic; C.; Guillaumont; R. XAS study of actinide solvent extraction compounds. II: UO₂(NO₃)₂(L)₂ (with L = triisobutylphosphate, tri-n-butylphosphate, trimethylphosphate and triphenylphosphate). *Polyhedron* **1998**, 17, 4507.
15. Newville; M.; Ravel; B.; Haskel; D.; Rogers; D., R.; Rehr; J., J.; Stern; A.; Yacoby; Y. Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards. *Physica B* **1995**, 208/209, 154.
16. Allen; G., P.; Bucher; J., J.; Shuh; K., D.; Edelstein; M., N.; Reich; T. Investigation of aquo and chloro complexes of UO₂²⁺, NpO₂⁺, Np⁴⁺, and Pu³⁺ by X-Ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4676.

17. Dietz, M. L.; Dzielawa, J. A.; Laszak, I.; Young, B. A.; Jensen, M. P. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* **2003**, 5, 682-685.
18. Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "greenness" of RTILs as extraction solvents. *Green Chemistry* **2005**, 7, 747-750.
19. Luo, H. M.; Dai, S.; Bonnesen, P. V.; Buchanan, A. C.; Holbrey, J. D.; Bridges, N. J.; Rogers, R. D. Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(tert-octylbenzo-crown-6) in ionic liquids. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 3078-3083.
20. Hirayama, N.; Deguchi, M.; Kawasumi, H.; Honjo, T. Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione. *Talanta* **2005**, 65, 255-260.

Dans ce chapitre, les différents essais de modélisation du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ seront présentés et discutés. A plusieurs endroits, il nous a paru intéressant d'éprouver des modèles qui ne correspondaient pas forcément à l'ensemble des données expérimentales recueillies au cours de ce travail, afin de mettre en évidence l'importance fondamentale de mesures quantitatives fouillées qui conduiront, nous le verrons, à l'établissement d'un modèle certes encore approximatif mais cohérent et surtout essentiellement différent de ce que d'autres auteurs ont pu proposer sur la base de mesures plus limitées que les nôtres.

I. Solubilisation et extraction de l'acide nitrique

I.1. Solubilisation : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ sans TBP

Rappelons que sur la base de diverses considérations physico-chimiques, nous avons choisi de dissocier les deux effets observés de solubilisation et d'extraction, en les supposant additifs et indépendants. La solubilisation de l'acide nitrique dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ est un phénomène physique qui ne fait pas intervenir de manière explicite (ou macroscopique) une réaction chimique, aussi avons-nous décidé d'un ajustement uniquement empirique, en employant le polynôme de degré 3 suivant :

$$[\text{H}^+]_{\text{LI}} = 2,1 \cdot 10^{-3} [\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}}^3 + 8,4 \cdot 10^{-3} [\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}}^2 + 7,3 \cdot 10^{-3} [\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} + 3,6 \cdot 10^{-4}$$

Ce polynôme est également valable pour $[\text{NO}_3^-]_{\text{LI}}$. La figure 5.1 montre l'excellente adéquation obtenue entre les valeurs expérimentales et calculées.

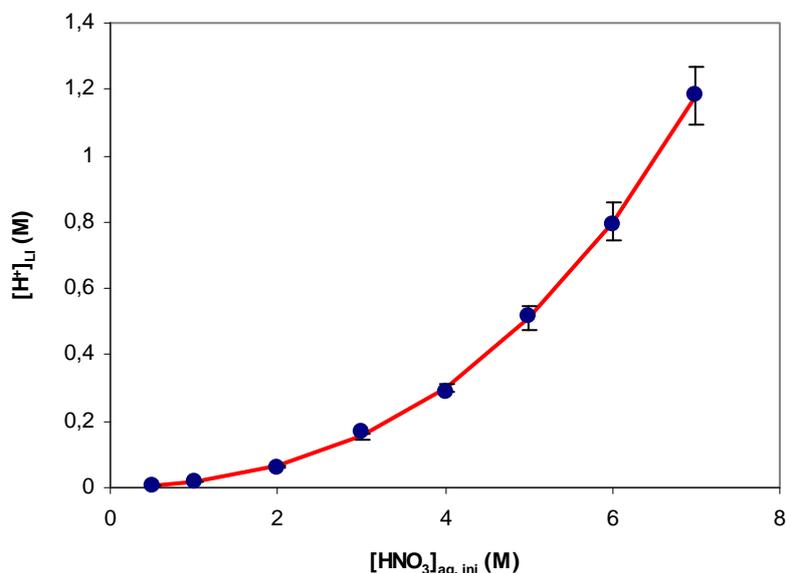


Figure 5.1 : Ajustement des données de solubilisation de H^+ par le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

I.2. Extraction par le TBP

Dans un premier temps, nous avons modélisé l'extraction en nous référant uniquement aux données obtenues sur l'ion H^+ , qui est en réalité la démarche qualitative suivie par d'autres auteurs puisque personne, à notre connaissance, n'a encore tenté de modélisation de ces phénomènes. Au vu des données expérimentales et des incertitudes associées, il s'agit de savoir si la baisse observée au-delà de 5M de concentration initiale en acide est réelle et, dans l'affirmative, quel peut être le phénomène responsable. Puisque par choix, nous ne considérons pour l'instant que les données concernant l'ion H^+ , il n'est pas possible d'envisager un mécanisme, qui ne pourrait être qu'une compétition, décrivant une chute des quantités extraites, si bien que, globalement, deux hypothèses peuvent être émises, traduites par les équations (19) et (20) :

- le TBP extrait seulement les ions H^+
- le TBP extrait HNO_3 sous forme d'un adduit, comme dans le dodécane



Pour chaque hypothèse, l'écriture de la constante de réaction ainsi que des lois d'action de masse pour le TBP et les ions H^+ a permis de déterminer (via un calcul Maple) l'expression analytique de la concentration en H^+ en phase liquide ionique à l'équilibre. Un programme FORTRAN permet ensuite la détermination de la constante de complexation par ajustement des données calculées aux données expérimentales (voir Chapitre 2). Les figures 5.2 et 5.3 présentent les deux ajustements obtenus sur l'ensemble des points expérimentaux en considérant chacune des deux hypothèses, tandis que le tableau 5.1 regroupe les valeurs des χ^2 obtenus ainsi que celles des constantes de réaction correspondantes.

Hypothèse	χ^2	K (L.mol ⁻¹)
TBP extrait H^+	0,018	0,131
TBP extrait HNO_3	0,036	0,036

Tableau 5.1 : Valeurs de χ^2 et des constantes de réaction obtenues par ajustement des données expérimentales.

Les valeurs respectives des χ^2 obtenues ainsi que la comparaison graphique des valeurs calculées appuient clairement l'hypothèse selon laquelle seuls les ions H^+ sont extraits par le TBP et dans ce cas, on peut admettre que la diminution de la concentration en ions H^+ extraits par le TBP au delà de $[HNO_3]_{aq, ini} > 5M$ (figure 5.2) n'est qu'apparente si bien que le modèle

relatif à l'équation 20 est une bonne description de la réalité. Par ailleurs, la non considération de ces deux points (TBP 1,1M, HNO_3 6 et 7M) n'apporte aucune réelle amélioration à l'ajustement des données expérimentales quelle que soit l'hypothèse envisagée.

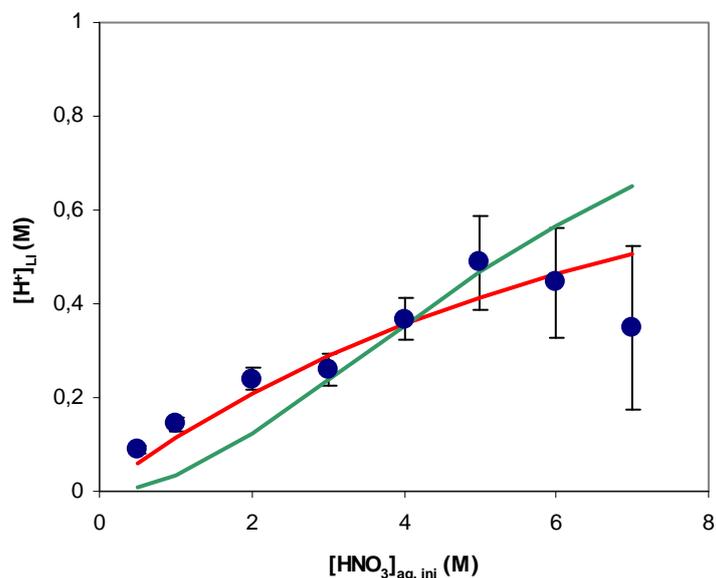


Figure 5.2 : Modélisation de l'extraction de H^+ par TBP 30% dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$. Points bleus : données expérimentales, courbe rouge : hypothèse d'un complexe H.TBP^+ , courbe verte : hypothèse d'un complexe $\text{HNO}_3.\text{TBP}$

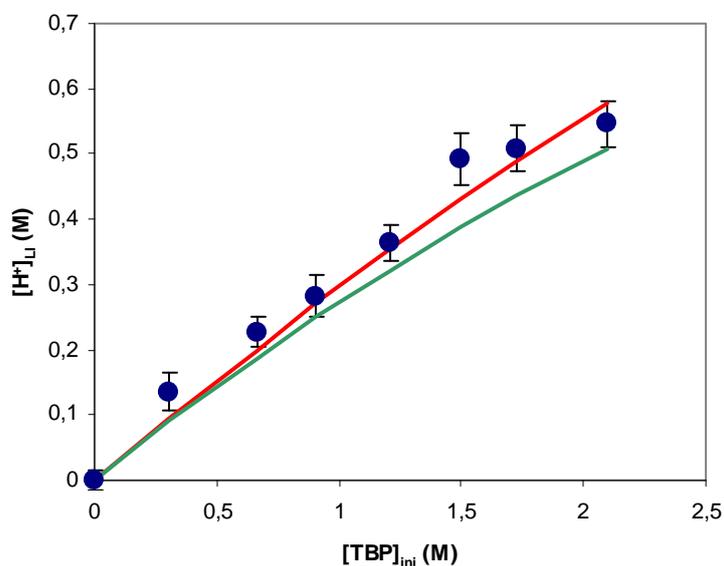


Figure 5.3 : Modélisation de l'extraction H^+ par TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} = 3,5\text{M}$. Points bleus : données expérimentales, courbe rouge : hypothèse d'un complexe H.TBP^+ , courbe verte : hypothèse d'un complexe $\text{HNO}_3.\text{TBP}$

Dans un second temps, nous considérons également les données d'extraction des ions nitrates, ce qui conduit à un nouveau modèle d'extraction, selon l'équation 21.



Toutefois, il est clair que ce modèle ne décrit pas non plus de façon satisfaisante la chute observée au-delà de 5M en acide nitrique initial puisqu'il n'introduit aucun changement de mécanisme ou aucune compétition susceptible de reproduire une diminution des valeurs expérimentales. L'ajustement des données calculées aux données expérimentales a conduit à l'obtention d'une constante de réaction ainsi qu'à une valeur de χ^2 .

$$\chi^2 = 0.022 \text{ et } K = 1,02.10^{-3} \text{ L}^3.\text{mol}^{-3}$$

Stricto sensu, pour effectuer cet ajustement, on devrait prendre en compte la totalité des points expérimentaux concernés par cette modélisation, c'est-à-dire les valeurs mesurées de $[\text{H}^+]_{\text{aq,eq}}$ et de $[\text{NO}_3^-]_{\text{aq,eq}}$, puisqu'elles ont été obtenues de façon indépendante. Toutefois, le rapport 1/2 entre ces deux quantités étant quasiment parfait, nous n'avons effectué l'ajustement, qui n'est pas sensiblement meilleur ou pire que le précédent (équation 20), que sur les valeurs de $[\text{H}^+]_{\text{aq,eq}}$, à l'exception des deux valeurs qui correspondent à une concentration en TBP fixe de 1,1M (30% en volume) et à des concentrations initiales en acide nitrique de 6 et 7M. Les figures 5.4 et 5.5 illustrent les résultats.

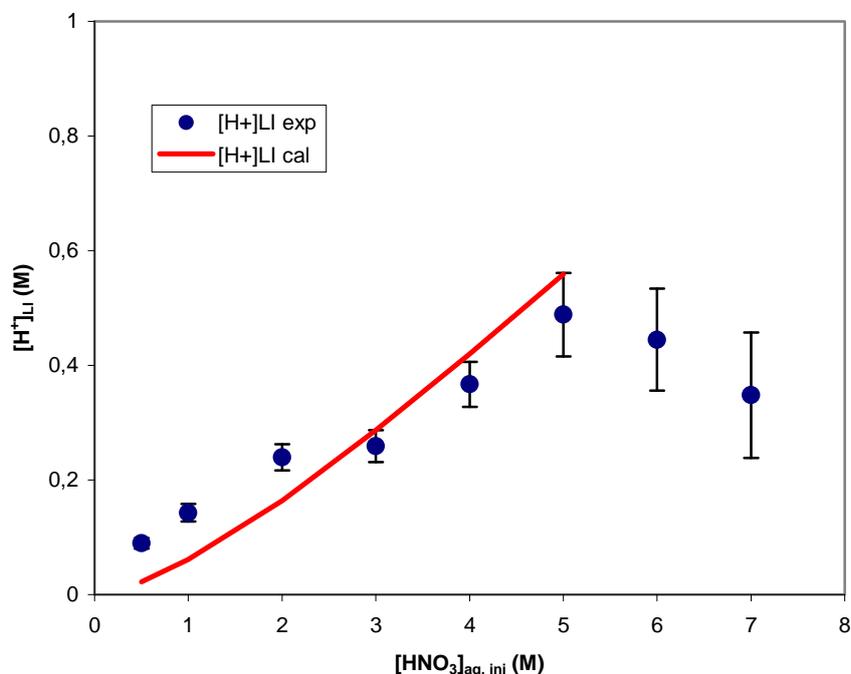


Figure 5.4 : Modélisation de l'extraction de H^+ par le TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. TBP 30%

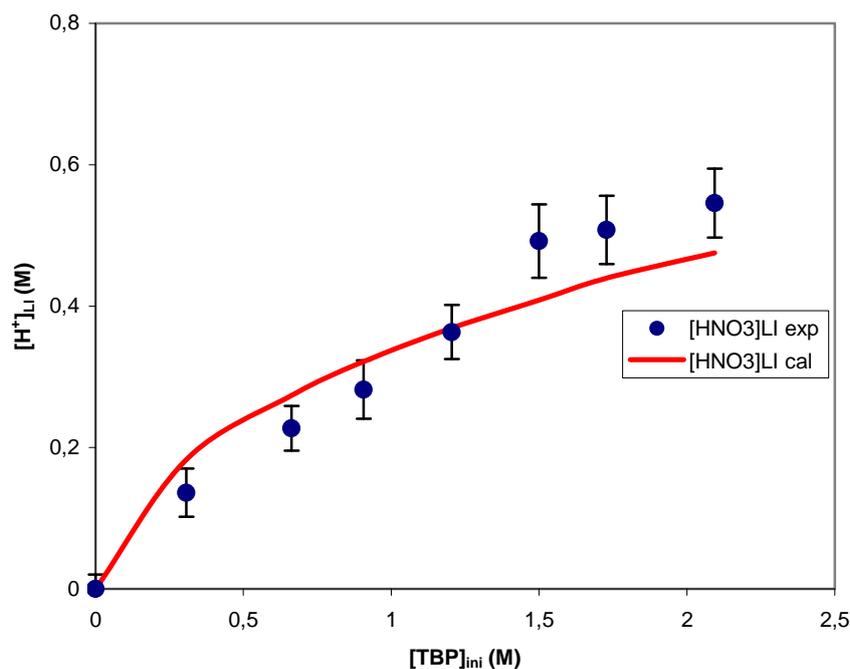


Figure 5.5 : Modélisation de l'extraction H^+ par le TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ pour $[\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} = 3,5\text{M}$ et une concentration en TBP variable.

Ainsi, que l'on considère un mécanisme très similaire à celui existant dans le dodécane (extraction de HNO_3), où des mécanismes faisant intervenir des espèces chargées, la qualité de l'ajustement n'est pas excellente, du fait de la baisse d'extraction au-delà de 5M, qui ne peut pas être décrite avec les hypothèses proposées. Dans ces conditions, et en attendant des avancées théoriques sur la question, il serait sans doute préférable, pour la qualité des ajustements mettant en jeu l'extraction de l'uranium, d'employer de nouveau un polynôme empirique (vraisemblablement de degré 3) qui permettrait de reproduire les variations expérimentales de façon mathématiquement très satisfaisante, si ce n'est chimiquement recevable.

II. Extraction de l'uranium

II.1. Données expérimentales modélisées

En principe, la modélisation du mécanisme de l'extraction de l'uranyle par le TBP dans le liquide ionique $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ doit rendre compte de l'ensemble des données présentées au chapitre 4, ainsi que des quelques données regroupées en annexe mais, dans un premier temps, seules les quatre séries suivantes ont été considérées, ce qui représente 43 points expérimentaux :

- $[\text{HNO}_3]$ variable, $[\text{TBP}]$ constant à 10% v/v (figure 4.10)

- $[\text{HNO}_3]$ variable, $[\text{TBP}]$ constant à 30% v/v (figure 4.9)
- $[\text{TBP}]$ variable, $[\text{HNO}_3]$ constant à 0,8M (figure 4.11)
- $[\text{TBP}]$ variable, $[\text{HNO}_3]$ constant à 3,5 M (figure 4.11)

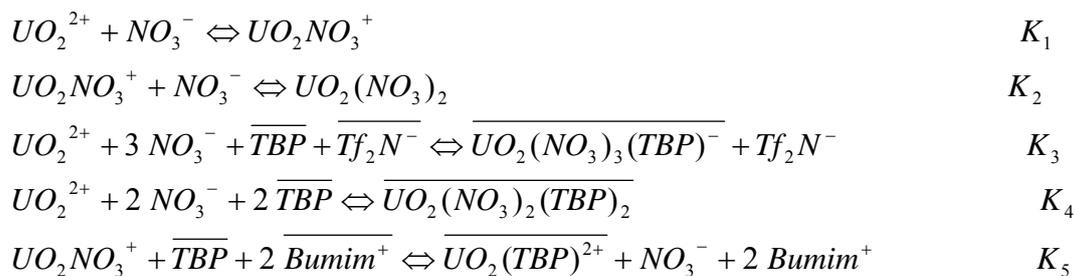
En effet, nos nombreux essais nous ont permis de constater que la série correspondant à une concentration fixe en TBP de 70% ($[\text{HNO}_3]$ variable) est très difficilement cohérente avec les 4 autres séries pour pratiquement tous les modèles examinés. Ceci peut s'expliquer en notant qu'avec 70% en TBP, la phase organique d'extraction est vraisemblablement très loin d'être assimilable à une solution de TBP en milieu liquide ionique. C'est pourquoi cette série de données ne sera plus évoquée dans la suite de ce chapitre. Par ailleurs, aucun des modèles discutés ci après ne s'étant révélé pleinement satisfaisant ou adapté à certaines conditions particulières employées (HClO_4 au lieu de HNO_3 , voir annexe, ou mélange $\text{NaNO}_3/\text{HNO}_3$) nous n'avons pas jugé utile de considérer d'autres données expérimentales que celles citées ci-dessus.

II.2. Modèle 1

Nous avons tout d'abord cherché à distinguer les effets de diverses hypothèses envisageables sur l'allure des courbes calculées, c'est-à-dire que nous avons adopté une démarche essentiellement « mathématique », quoique s'appuyant sur des considérations chimiques, afin de cerner les points d'achoppement de la modélisation, qui se sont effectivement révélés nombreux.

Dans la phase aqueuse, il est difficile de ne pas tenir compte de la complexation uranyle/nitrate, dont les constantes de réaction sont connues. Lors de tous les ajustements faisant intervenir ces deux équilibres, les valeurs des constantes de formation correspondantes ont été fixées d'après la littérature¹, respectivement $1,995 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour UO_2NO_3^+ et $0,07 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour $\text{UO}_2(\text{NO}_3)$ (constantes thermodynamiques à dilution infinie, non corrigées des effets de force ionique).

Avec le premier modèle, nous avons effectué une étude prospective quant à la charge des espèces extraites, en regroupant dans ce modèle un complexe chargé négativement, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3(\text{TBP})^-$, un complexe neutre, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$, qui n'est autre que le complexe suggéré par Dietz et al.² et un complexe chargé positivement, UO_2TBP^+ , selon le système d'équations suivant :



Notons qu'il est loisible d'écrire la dernière réaction sans faire intervenir les ions nitrates, en combinant les équations 1 et 5. Dans ce modèle, l'extraction de l'acide nitrique n'a pas été prise en compte pour une raison expérimentale majeure : faute de temps, nous n'avons pu collecter les données de solubilisation et d'extraction pour l'ensemble des conditions chimiques représentées par les 4 séries de données considérées (notamment $[TBP]_{init} = 10\%$ fixe ou $[HNO_3]_{init} = 0,8 \text{ M}$) or, considérant les difficultés d'ajustement rencontrées (voir plus haut) il apparaît aussi hasardeux d'introduire n'importe lequel des modèles de solubilisation/extraction en l'extrapolant que de faire l'hypothèse (qui reste évidemment à confirmer a posteriori) que, quoiqu'il en soit, pour $[TBP]_{init} = 10\%$ fixe ou $[HNO_3]_{init} = 0,8 \text{ M}$, l'effet de solubilisation extraction est moins prononcé que pour $[TBP]_{init} = 30\%$ fixe ou $[HNO_3]_{init} = 3,5 \text{ M}$ pour lesquelles ces effets sont déjà négligés. Dans ces conditions, nous espérons obtenir un modèle certes incomplet mais qui permet de cerner certaines des contributions à la modélisation globale recherchée.

Les valeurs suivantes de constantes de réaction et de χ^2 global ont été obtenues, tandis que la figure 5.6 illustre graphiquement les résultats.

$$\chi^2 = 0,37; K_3 = 8,37 \cdot 10^{-4} \text{ L}^4 \cdot \text{mol}^{-4}; K_4 = 1,11 \text{ L}^4 \cdot \text{mol}^{-4}; K_5 = \text{négligeable.}$$

Lors de tous nos essais, la valeur de K_5 apparaît comme indéfinie et toujours aussi faible que le permet la plage de variation autorisée, ce qui implique que K_5 doit être considérée comme nulle.

Bien que, globalement, compte tenu des approximations du modèles, l'ajustement soit satisfaisant, du moins en ce qui concerne l'allure générale des différentes courbes calculées, dans le détail, on peut constater que l'ajustement des données de la série à TBP 10% se révèle plutôt mauvais, le calcul surestimant largement le coefficient de distribution de l'uranyle par rapport aux autres valeurs expérimentales. Ceci ne peut pas être imputé en totalité à l'oubli de la solubilisation/extraction de HNO_3 par TBP puisque pour la série $[TBP] = 30\%$, l'ajustement est correct. Par ailleurs, notons que la diminution initiale du coefficient de distribution de l'uranyle présente dans la série de données liée à l'extraction à TBP 30% n'a

pas pu être correctement ajustée, de même que le plateau observé pour des concentrations en acide nitrique élevées.

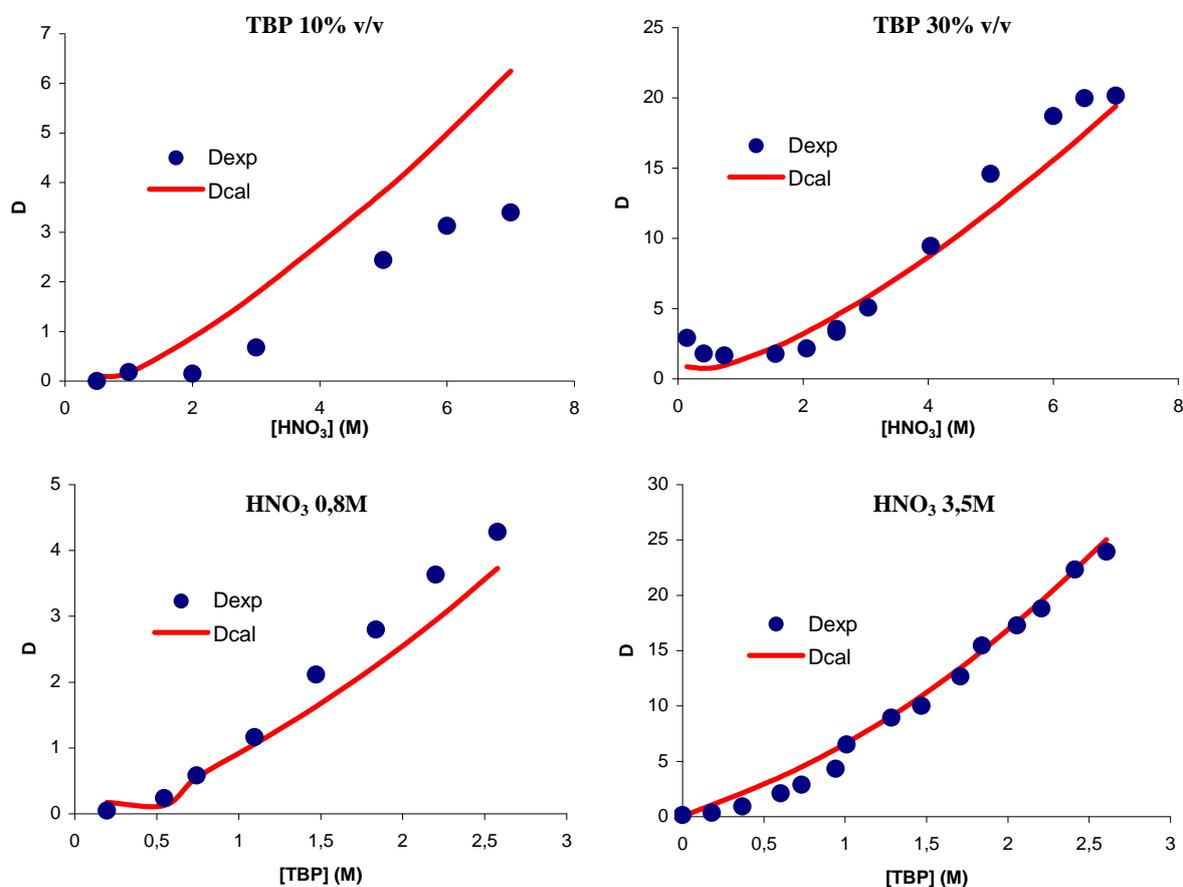
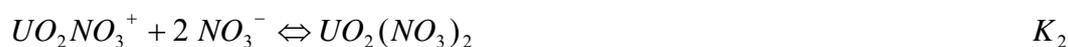


Figure 5.6 : Ajustement des données par le modèle 1.

II.3. Modèle 2

Le second modèle étudié est décrit ci-dessous :



Par rapport au modèle 1, nous avons conservé la spéciation de l'uranium en phase aqueuse et la non considération (pour les mêmes raisons que précédemment) de la solubilisation/extraction de l'acide nitrique. Les différences résident dans la suppression du complexe extrait neutre $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ et par une légère modification de la stoechiométrie

en TBP de l'espèce chargée négativement. L'ajustement mathématique, illustré sur la figure 5.7, conduit aux valeurs de χ^2 et de constantes de réaction suivantes :

$$\chi^2 = 0,45; K_3 = 5,53 \cdot 10^{-4} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}; K_4 = 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}.$$

Comme pour le modèle 1, force est de constater que l'ajustement, qui peut être qualifié de passable, vaut surtout pour le recouvrement des données à HNO_3 fixe et TBP variable. Notons que la stoechiométrie « moyenne » en TBP est identique dans les deux modèles (un complexe avec 2 TBP, l'autre avec 1 TBP), puisque pour le modèle 1, K_5 est nulle. Ceci est très représentatif de l'ensemble de nos essais, qui ont montré une très faible sensibilité des différents modèles à la stoechiométrie exacte en TBP. En revanche, l'ajustement à $[\text{HNO}_3]_{\text{aq,init}}$ est clairement mauvais dans les deux cas.

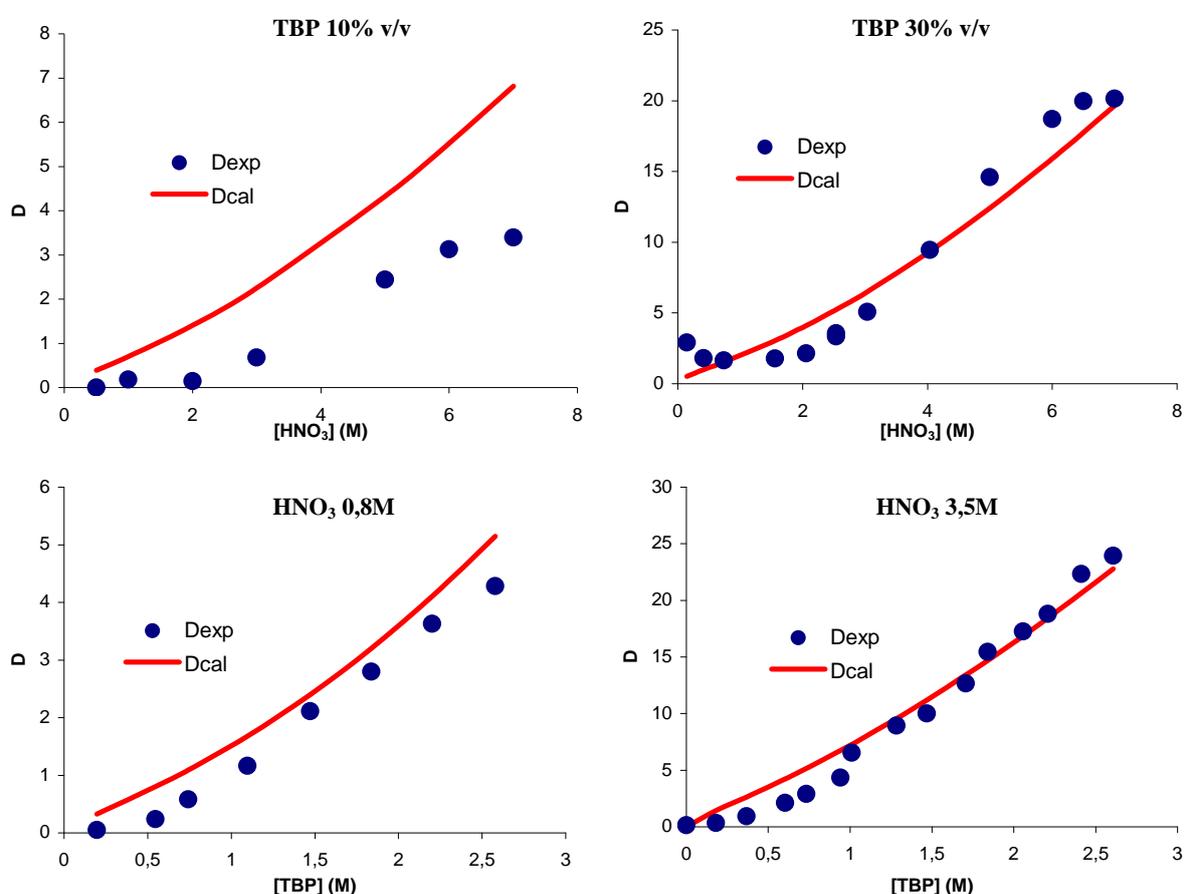


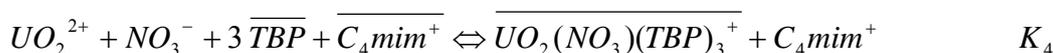
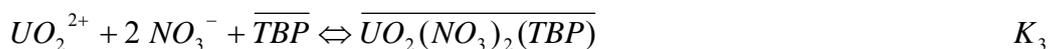
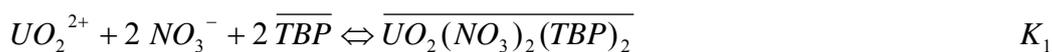
Figure 5.7 : Ajustement des données par le modèle 2.

II. 4. Modèles 3, 4 et 5

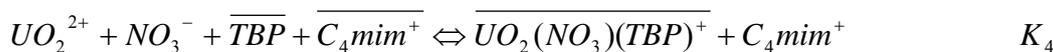
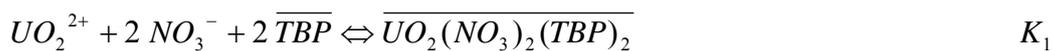
L'échec des modélisations précédentes peut trouver une part d'explication dans le fait que l'extraction de l'acide nitrique par le TBP n'a pas été considérée. Ainsi, les trois modèles qui suivent intègrent cette extraction dans les mécanismes proposés, mais, dans le même temps, la spéciation de l'uranyle dans l'eau a été négligée, afin de simplifier les systèmes

d'équations, qui autrement, deviennent impossibles à résoudre analytiquement. Pour cette série de modèles, nous avons choisi d'éprouver les suggestions qualitatives de Dietz et collaborateurs et de Giridhar et al.^{2,4}, en introduisant les deux espèces $UO_2(TBP)_2^{2+}$ et $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$, cette dernière étant le complexe neutre caractérisé dans le dodécane. Par ailleurs, nous avons également considéré des espèces extraites supplémentaires, de stoechiométries variées en TBP et en nitrates, qui font la distinction entre les trois modèles présentés dans ce paragraphe (équilibres K_3 et K_4 à chaque fois).

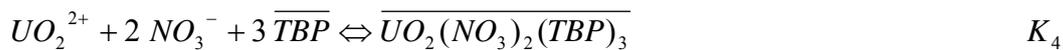
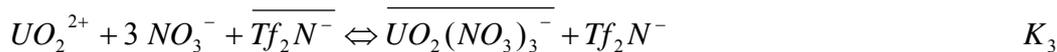
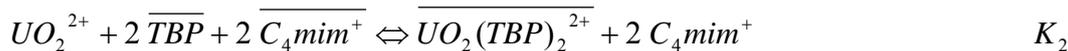
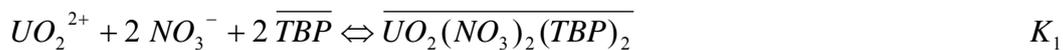
Modèle 3 :



Modèle 4 :



Modèle 5 :



De plus, pour chacun des trois modèles, comme suggéré par Dietz et al., l'extraction de l'acide nitrique est considérée via les trois principaux complexes observés dans les solvants organiques classiques, formés selon les réactions suivantes :



Bien que les trois modèles soient différents dans leur écriture, ils convergent tous vers un unique ajustement ($\chi^2 = 0,21$) des données expérimentales dans lequel interviennent seulement les deux complexes d'uranyle issus de la littérature, $UO_2(TBP)_2^{2+}$ et $UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$, les constantes d'équilibre K_3 et K_4 étant toujours nulles. Cet ajustement

unique fait également intervenir deux complexes d'acide nitrique seulement, $\text{HNO}_3.\text{TBP}$ et $(\text{HNO}_3)_3.\text{TBP}$, correspondant aux constantes K_5 et K_7 . Les valeurs des constantes de réactions obtenues sont les suivantes :

$$K_1 = 0,784 \text{ L}^4.\text{mol}^{-4}; K_2 = 0,550 \text{ L}^2.\text{mol}^{-2}; K_5 = 0,284 \text{ L}.\text{mol}^{-1}; K_7 = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ L}^3.\text{mol}^{-3}$$

La figure 5.8 présente l'ajustement ainsi obtenu.

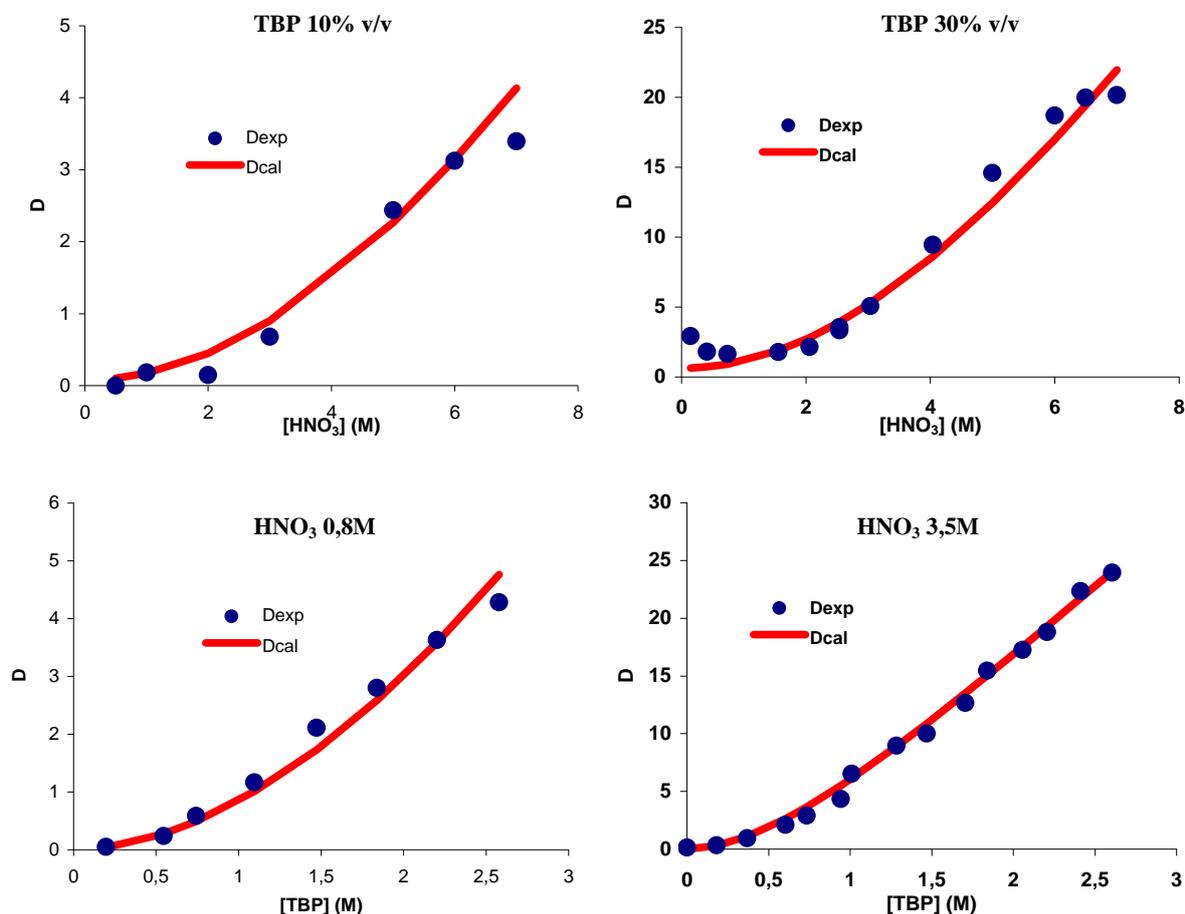


Figure 5.8 : Unique ajustement issu des modèles 3, 4 et 5.

L'adéquation entre valeurs expérimentales et calculées est très bon pour les quatre séries considérées et pourrait donc valider les suggestions qualitatives faites par les auteurs cités précédemment. Toutefois, nos travaux expérimentaux fournissent de nombreuses données incompatibles avec ce modèle, qui doit donc être rejeté sur cette base irréfutable. En premier lieu, nos données concernant l'extraction/solubilisation de l'acide nitrique dans $\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$ ne sont pas reproduites de façon satisfaisante en imposant les valeurs ainsi ajustées de K_5 et K_7 comme l'indique la figure 5.9. En effet, pour la figure 5.8, les valeurs ajustées sont : $K_5 = 0,284 \text{ L}.\text{mol}^{-1}$ et $K_7 = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ L}^3.\text{mol}^{-3}$, soit plus d'un facteur 10 pour K_5 entre la valeur ajustée et celle que nous avons obtenue précédemment, avec, de plus, une

contribution non négligeable de K_7 et une valeur de χ^2 dégradée (fig. 5.8 : $\chi^2 = 0,066$, à comparer à $\chi^2 = 0,036$ pour le tableau 5.1), Inversement, si l'on impose dans les modèles 3, 4 et 5 l'extraction de l'acide nitrique via la seule formation du complexe $\text{HNO}_3.\text{TBP}$, qui correspond de fait à une des modélisations que nous avons effectuées au début de ce chapitre, bien que la qualité globale d'ajustement sur les courbes d'extraction soit bonne (voir figure 5.10 et tableau 5.2) les valeurs obtenues pour K_5 diffèrent d'un facteur 10 ou plus de notre valeur $K = 0,036 \text{ L mol}^{-1}$. Ceci n'est pas à proprement parler une preuve supplémentaire de l'inadéquation du modèle unique discuté mais est plutôt une confirmation de la démonstration précédente. Le deuxième argument contradictoire s'appuie sur les données spectrophotométriques qui ne nous ont pas permis de mettre en évidence l'espèce $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2.2\text{TBP}$ inclus dans le modèle discuté. Enfin, il est surprenant de constater que la non prise en compte de la spéciation de l'uranium en phase aqueuse permette malgré tout un ajustement correct des données.

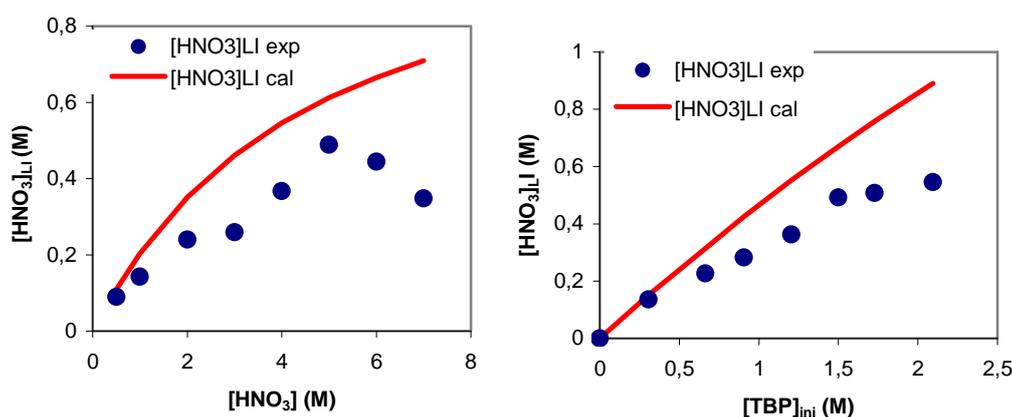


Figure 5.9 : Comparaison des données d'extraction de l'acide nitrique expérimentales et calculées à l'aide des complexes 1 :1 ($K = 0,284 \text{ L.mol}^{-1}$) et 3 :1 ($K = 1,72.10^{-3} \text{ L}^3.\text{mol}^{-3}$)

Nous sommes donc en présence d'un « cas d'école » intéressant à plus d'un titre. Bien que les arguments qualitatifs fournis par Dietz et collaborateurs soient parfaitement recevables au vu des seules courbes d'extraction qu'ils ont obtenues, que ces arguments justifient donc pleinement le modèle qualitatif suggéré et que l'ajustement de ces mêmes courbes d'extraction conforte l'avis favorable que l'on peut avoir sur ce modèle, il n'en reste pas moins qu'il n'est qu'une vision purement mathématique d'un corpus trop restreint de données expérimentales, aboutissant au paradoxe d'un modèle ajustant très correctement les données mais parfaitement incompatible avec la réalité chimique du système.

Modèle	χ^2	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
		$\text{L}^4.\text{mol}^{-4}$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$	$\text{L}^2.\text{mol}^{-2}$ $\text{UO}_2(\text{TBP})_2^{2+}$	$\text{L}^3.\text{mol}^{-3}$	$\text{L}^5.\text{mol}^{-5}$ (3 et 5) $\text{L}^3.\text{mol}^{-3}$ (4)	$\text{L}.\text{mol}^{-1}$
3	0,236	0,616	0,601	0	0	0,228
4	0,228	0,611	0,418	0,399	0	0,301
5	0,236	0,695	0,596	0	0,417	0,650

Tableau 5.2 : Valeurs du χ^2 global et des différentes constantes de réaction lors de l'ajustement des données en considérant un complexe $\text{HNO}_3.\text{TBP}$

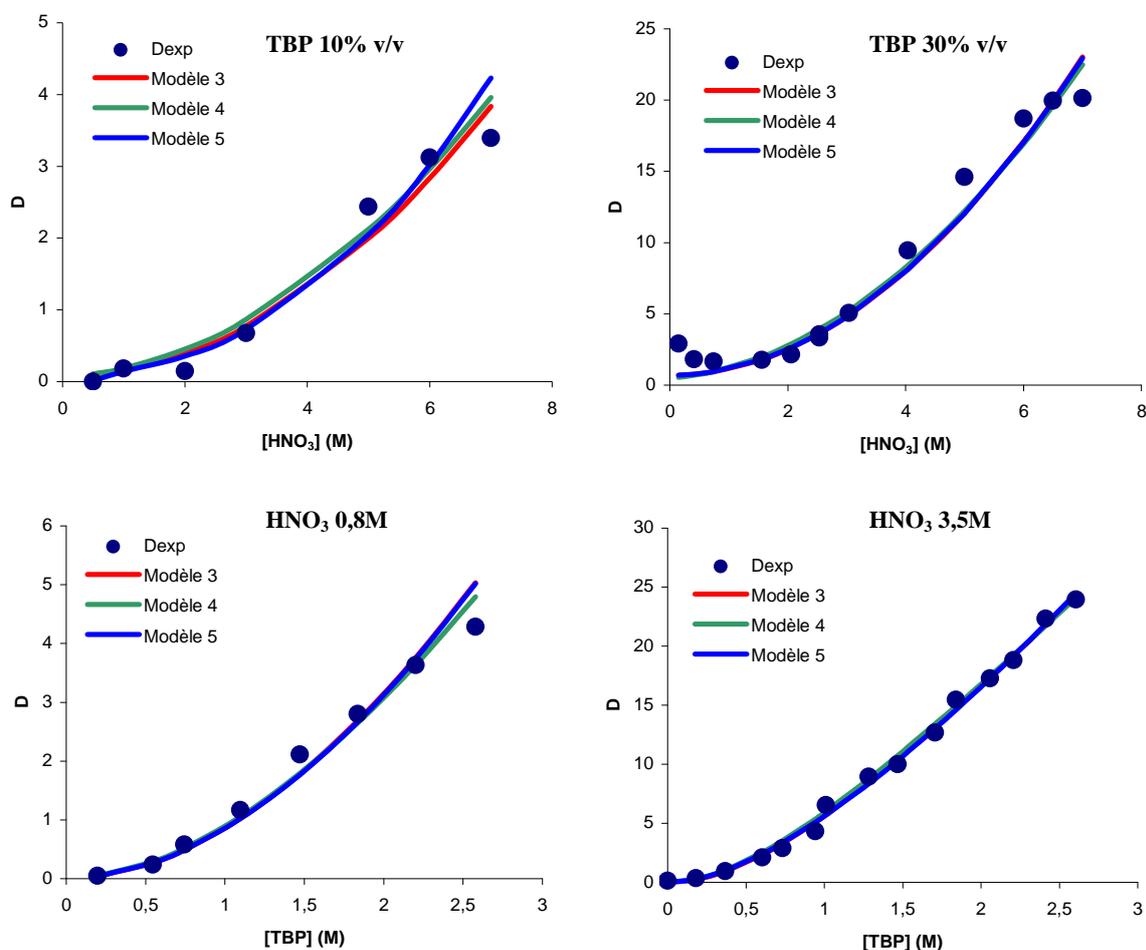
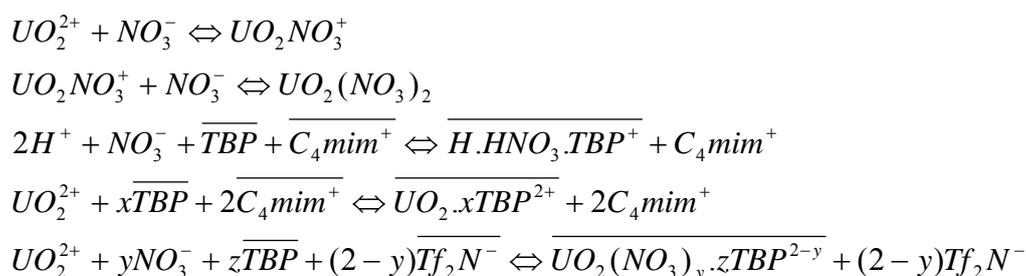


Figure 5.10 : Représentation graphique des ajustements selon les modèles 3, 4 et 5 considérant un seul complexe $\text{HNO}_3.\text{TBP}$

II. 5. Modèle 6

Dans l'optique de présenter un modèle chimiquement cohérent avec l'ensemble de nos données expérimentales, il est impératif de considérer les trois éléments essentiels suivants : i) la solubilisation/extraction de l'acide nitrique ; ii) la spéciation de l'uranyle en phase

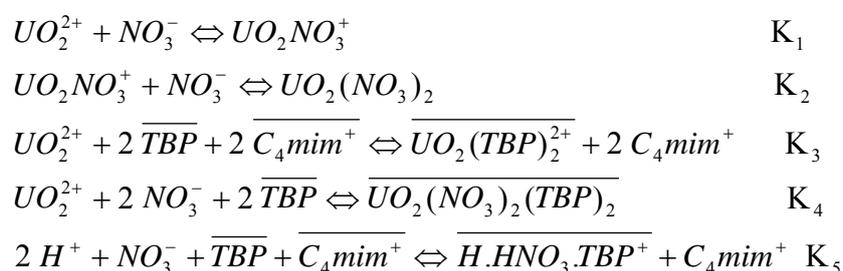
aqueuse ; iii) la non existence de l'espèce $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$, ou, à tout le moins, sa non domination dans le diagramme de spéciation. Les autres éléments indispensables sont la considération d'au moins deux équilibres d'extraction, l'échange d'un cation à faible valeur initiale en acide nitrique de la phase aqueuse et l'échange d'un complexe neutre ou chargé négativement à plus forte concentration. Ceci conduit par exemple au minimum au schéma d'extraction suivant :



Dans ce schéma général, des considérations stériques permettent de fixer quelques limites aux valeurs (entières) de x, y et z. En particulier, x peut raisonnablement varier entre 1 et 3, y peut prendre les valeurs 2 ou 3 et si y = 2, alors z n'est pas égal à 2. La valeur de z est en revanche très largement inconnue. Dans tous les cas de figure, la résolution analytique de ce modèle se révèle impossible, même à l'aide de logiciels de calcul formel, car le polynôme obtenu est de degré beaucoup trop élevé pour accepter une solution analytique. Dans la plupart de nos essais, il est même impossible d'obtenir l'expression analytique du polynôme lui-même. En revanche, nous avons pu constater qu'il est tout à fait possible d'effectuer une résolution numérique, en imposant les valeurs de toutes les constantes d'équilibre K_i . Notons que ce simple résultat n'est pas évident à première vue puisque le système d'équations obtenu contient des variables en macroconcentration (comme par exemple les valeurs d'équilibre $[NO_3^-]$ ou $[TBP]$) et des variables en microconcentrations (comme par exemple les valeurs d'équilibre $[UO_2^{2+}]$ ou des complexes extraits) et qu'il est bien connu que la stabilité mathématique de tels systèmes (c'est-à-dire l'unicité de la solution numérique, celle de la solution chimique étant obligée) n'est jamais acquise qu'au cas par cas. Ainsi, en imposant les valeurs des constantes K_i , il est possible d'effectuer une simulation numérique, qui pourrait, par « essais/erreurs » conduire à un semblant d'ajustement, cette dernière étape se révélant malheureusement impossible vu les temps de calcul nécessaires pour chaque point.

Le modèle général proposé ci-dessus présente une limitation « technique » supplémentaire. En effet, si l'on modélise l'extraction de l'acide nitrique par l'équation proposée, il ne faut pas oublier pour autant la solubilisation de HNO_3 dans la phase LI. Toutefois, nos données expérimentales sur ce phénomène ne concernent que des conditions

chimiques très particulières (soit $[TBP]_{init}$ fixe à 1,1 M soit $[HNO_3]_{init}$ fixe à 3,5 M) ce qui interdit d'appliquer le polynôme retenu pour la solubilisation à d'autres conditions et notamment celles de trois des quatre séries de données expérimentales dont nous disposons, ce qui serait une extrapolation très abusive. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas pu effectuer des mesures permettant d'ajuster le phénomène de solubilisation/extraction sur l'ensemble de la surface $[HNO_3]_{init}$, $[TBP]_{init}$, si bien que les simulations possibles ne peuvent être confrontées qu'à la seule série de données obtenues pour $[TBP]_{init}$ fixe à 1,1 M. Dans ces conditions, il est évident que la stoechiométrie des différents complexes en TBP ne peut être résolue, les termes en $[TBP]$ étant constants des l'expression des constantes conditionnelles. Par conséquent, nous n'avons effectué de simulations que pour le seul modèle suivant (6b) :



L'emploi du logiciel Maple a permis de montrer que le polynôme qui découle du système chimique comporte 60 racines. Toutefois, si l'on fixe à des valeurs arbitraires les constantes de réaction ainsi que les concentrations chimiques initiales, on peut résoudre numériquement le système, en ne conservant que la seule solution chimiquement acceptable. Nous avons donc imposé pour K_1 et K_2 les valeurs thermodynamiques à dilution infinie issues de la littérature et pour K_5 , la valeur obtenue lors de la modélisation de l'extraction de HNO_3 par le TBP. Les valeurs des constantes de réaction K_3 et K_4 ont été estimées en considérant les conditions opératoires extrêmes et les valeurs des concentrations initiales utilisées correspondent aux conditions opératoires. Les valeurs des paramètres utilisés pour la résolution numérique sont indiquées dans le tableau 5.3 tandis que la figure 5.12 présente cette simulation ainsi que les courbes expérimentales issue de cette thèse pour le C_4mimTf_2N et issue de la littérature² pour le C_5mimTf_2N .

Paramètre	Valeur
K_1 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,995
K_2 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0,07
K_3 ($\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$)	$2,4\cdot 10^{-10}$
K_4 ($\text{L}^4\cdot\text{mol}^{-4}$)	21
K_5 ($\text{L}^3\cdot\text{mol}^{-3}$)	10^{-3}
$[\text{U}]_0$ (M)	10^{-3}
$[\text{H}^+]_0$ (M)	de 0,01 à 8
$[\text{NO}_3^-]_0$ (M)	de 0,01 à 8
$[\text{TBP}]_0$ (M)	1,1

Tableau 5.3 : Valeurs des paramètres du système d'équations utilisé lors de la simulation.

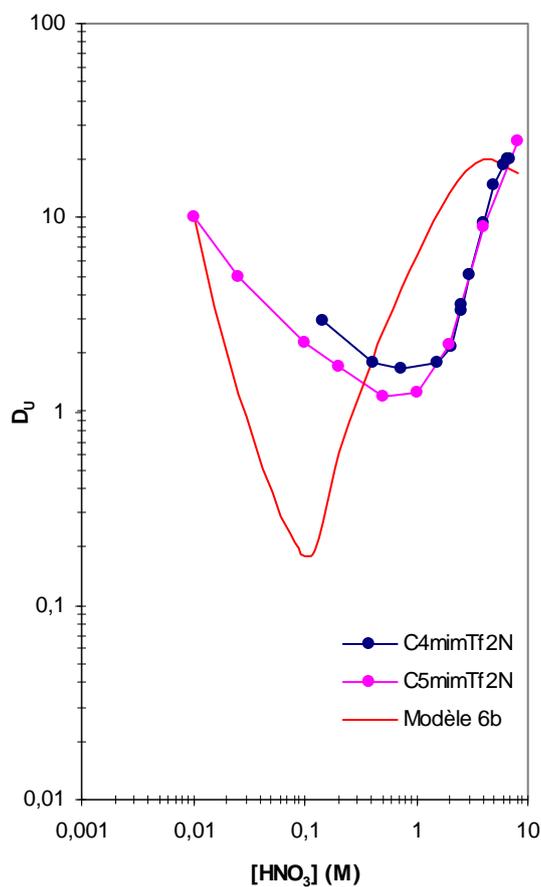


Figure 5.12 : Comparaison des données expérimentales avec les données simulées selon le modèle 6.

Bien que l'allure soit globalement correcte, il est clair que l'on est encore loin d'un ajustement acceptable.

III. Conclusion du chapitre 5

Les différents essais de modélisation, quoique non totalement aboutis, ont tout d'abord permis de mettre en évidence un point important, déjà souligné dans le chapitre 4 expérimental : Les mécanismes de pensée développés pour les solvants moléculaires traditionnels sont parfois (si ce n'est souvent !) inopérants pour résoudre les mécanismes d'extraction en milieux LI, lorsqu'ils ne conduisent pas à des interprétations erronées. Nous n'en voulons pour preuve que le modèle unique issu des modèles 3, 4 et 5, qui conduit à un ajustement quasiment parfait des 4 séries expérimentales principales mais ne correspond à aucune réalité chimique. La deuxième conclusion importante qui peut être tirée de ce travail de modélisation est la grande complexité mathématique inhérente à la prise en compte de l'ensemble de la réalité expérimentale de l'extraction dans les LI. Toutefois, cet aspect doit être modulé par la prise en compte des capacités fantastiques des logiciels de calcul formel ou de résolution numérique, qui, une fois maîtrisés, permettent d'envisager sereinement des modèles complexes. Enfin, d'un point de vue plus pratique encore, même si le modèle 6b n'est pas encore, loin s'en faut, une description correcte de la réalité chimique du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{TBP}/\text{C}_4\text{-mimTf}_2\text{N}$, les résultats obtenus, très encourageants, devraient aboutir prochainement à une modélisation satisfaisante.

Bibliographie du chapitre 5

1. Ruas, A.; Bernard, O.; Caniffi, B.; Simonin, J. P.; Turq, P.; Blum, L.; Moisy, P. Uranyl(VI) nitrate salts: Modeling thermodynamic properties using the binding mean spherical approximation theory and determination of "fictive" binary data. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 3435-3443.
2. Dietz, M. L.; Stepinski, D. C. Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta* **2008**, 75, 598-603.
3. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Subramaniam, S.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of uranium (VI) by 1.1 M tri-n-butylphosphate/ionic liquid and the feasibility of recovery by direct electrodeposition from organic phase. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 448, 104-108.
4. Giridhar, P.; Venkatesan, K. A.; Srinivasan, T. G.; Rao, P. R. V. Extraction of uranium(VI) from nitric acid medium by 1.1M tri-n-butylphosphate in ionic liquid diluent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 265, 31-38.

I. Les liquides ioniques fonctionnalisés à « motif TBP »

I.1. Description et synthèse

Une autre approche de l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques repose sur le concept de LI fonctionnalisés (TSILs). Ces composés allient les propriétés des LI « classiques » aux propriétés extractantes du groupement qui leur a été greffé (généralement sur le cation). Le TSIL se comporte alors à la fois comme le solvant et l'extractant du système. La suite logique des travaux présentés dans les chapitres précédents est l'étude des différences induites sur le mécanisme d'extraction lorsqu'un extractant est remplacé par un TSIL présentant le même groupement actif, si bien que les trois premiers LI fonctionnalisés étudiés dans le cadre de cette thèse possèdent le groupement fonctionnel phosphoryle P=O, présent sur le TBP. Ces LI sont à base ammonium quaternaire et ont été synthétisés par la Docteur Olga Klimchuk dans notre laboratoire. L'anion constitutif de ces trois TSILs est l'anion Tf_2N^- , choisi pour ses effets bénéfiques sur la viscosité et l'hydrophobicité du composé final. La figure 6.1 présente la structure des trois LI fonctionnalisés étudiés.

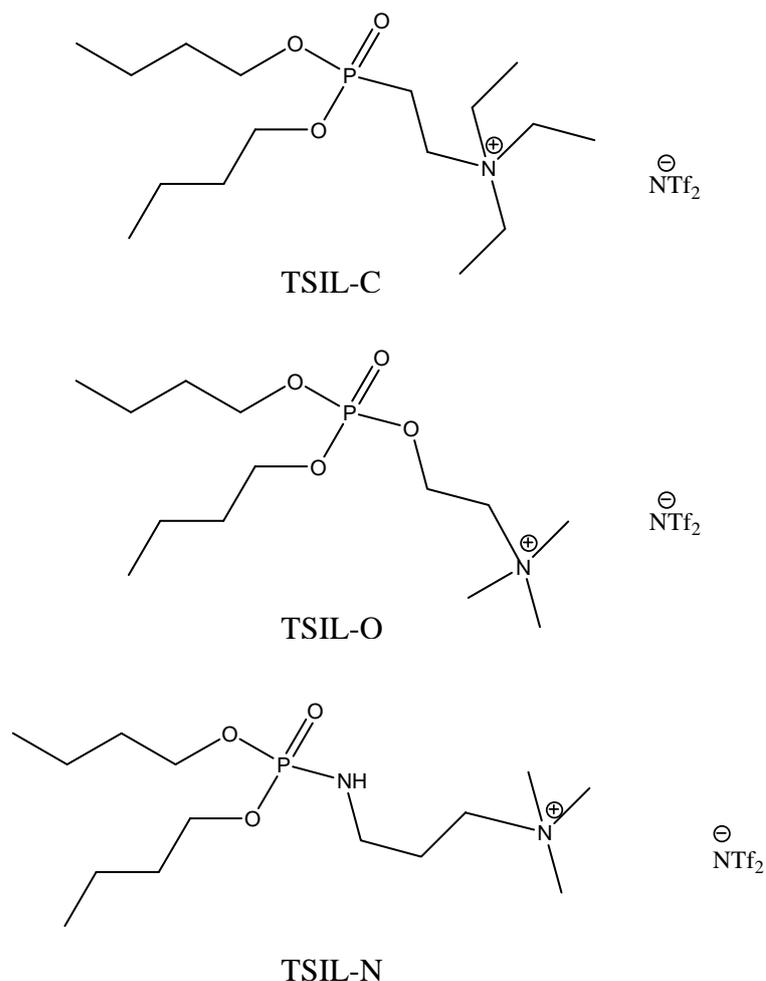


Figure 6.1 : Structure chimique des trois liquides ioniques fonctionnalisés phosphorylés

La synthèse de ces trois TSILs a été décrite par Ouadi et al.¹, accompagnée des premiers résultats concernant l'extraction.

La synthèse du TSIL-C **5** débute par une réaction d'Arbuzov entre le 1,2-dibromoéthane et le tributylphosphite donnant le 2-bromoéthyltributylphosphate correspondant. L'élimination de HBr est effectuée par un traitement à la triéthylamine à reflux du THF. L'addition d'une amine secondaire au précurseur vinylique **4** suivie d'une quaternarisation par un iodure d'alkyle donne lieu à l'obtention de l'ammonium phosphonate correspondant. La métathèse avec LiTf₂N permet de remplacer l'iodure par le bis(trifluoromethanesulfonyl)amide.

Le précurseur dibutylchlorophosphonate est obtenu par la réaction du dibutylphosphite avec le chlorure de thionyle. L'ester de phosphoramidate **2** (TSIL-N) et le phosphonate **3** (TSIL-O) sont préparés avec un bon rendement par la réaction de l'amine ou l'alcool correspondant avec le dibutylchlorophosphonate. La quaternarisation à l'aide de l'iodure d'alkyle est suivie par une métathèse comme décrit précédemment.

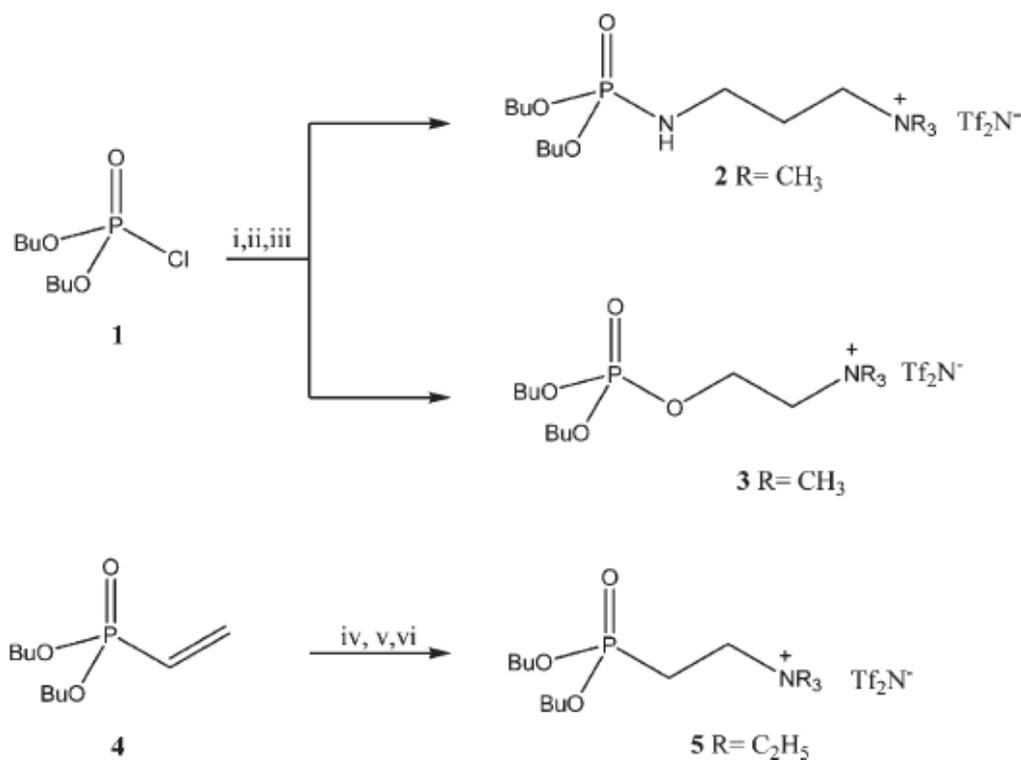


Figure 6.2 : Synthèse des TSILs à "motif TBP". Réactifs : (i) Net₃/3-diméthylamino-1-propylamine or N,N-diméthyléthanolamine/Et₂O; (ii) MeI/Et₂O; (iii) LiTf₂N/H₂O; (iv) HNEt₂/EtOH; (v) EtI/Et₂O; (vi) LiTf₂N/H₂O¹.

Les trois LI fonctionnalisés ont été nommés pour plus de simplicité TSIL-C, TSIL-O et TSIL-N, selon l'atome liant le groupement phosphoryle au cation ammonium quaternaire du LI, ces trois TSILs comportant donc respectivement un groupement phosphonate, phosphate et ester de phosphoramide. Ils s'avèrent être tous liquides à température ambiante, mais seul le TSIL-O présente une viscosité suffisamment faible pour être utilisé directement pour l'extraction liquide/liquide, les deux autres étant trop visqueux. Ainsi afin de pallier ce problème, les trois TSIL ont été dilués dans un LI non fonctionnalisé (et moins cher car commercial), le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. Afin de comparer les résultats d'extraction avec ceux obtenus dans le cas du TBP dilué dans le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ (détaillés au chapitre 4), une concentration en TSIL de 1,1M a été choisie. Cependant, signalons que les concentrations en TSILs données tout au long de ce chapitre sont approximatives. En effet, leur densité n'ayant pas été mesurée (faute de quantité suffisante de matière à notre disposition, et compte tenu des délais et coûts de synthèse) elle a été considérée comme égale à celle du liquide ionique non fonctionnalisé $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$, ce qui est à probablement une approximation.

I.2. Extraction de l'uranyle

Afin d'évaluer le potentiel d'extraction des trois TSILs vis-à-vis de l'uranyle, les premiers tests ont été effectués dans des conditions opératoires proches du maximum d'extraction du procédé PUREX, c'est-à-dire $[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$ et $[\text{extractant}] = 1,1\text{M}$. Le tableau 6.1 regroupe les résultats obtenus pour les trois TSILs et pour le TBP.

TSIL	Coefficient de distribution D	Système
-	0,09	$\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ pur
-	4,20	TBP + $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$
TSIL-N	170	TSIL-N + $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$
TSIL-O	0,63	TSIL-O + $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$
TSIL-O	1,78	TSIL-O pur
TSIL-C	2,19	TSIL-C + $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$

Tableau 6.1 : Coefficient de distribution de l'uranyle $[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$ et $[\text{extractant}] = 1,1\text{M}$.

On peut constater que le liquide ionique $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$ n'extrait pas UO_2^{2+} , la présence d'un extractant est indispensable.

Le TSIL-O, sur le cation duquel est greffé un groupement TBP, s'avère moins efficace que le TBP lui-même. Cependant il présente une viscosité suffisamment faible pour être utilisé pur et un coefficient de distribution quasiment trois fois plus élevé est alors atteint. Le

TSIL-C extrait mieux l'uranyle que le TSIL-O (respectivement $D = 2,19$ et $0,63$), tandis que le TSIL-N donne lieu à l'obtention d'un coefficient de distribution remarquable ($D = 170$), lié à la structure chimique du composé.

Les variations du coefficient de distribution de l'uranium ($10^{-3}M$) par ces trois TSILs ont ensuite été étudiées en fonction de la concentration en acide nitrique (de $0,8$ à $7 M$ pour une concentration en TSIL de $1,1M$ dans Me_3BuNTf_2N) et également en fonction de la concentration en TSIL (de 0 à $2,3M$). Les figures 6.3 et 6.4 présentent les résultats obtenus concernant et rappellent ceux obtenus pour TBP libre dans Me_3BuNTf_2N .

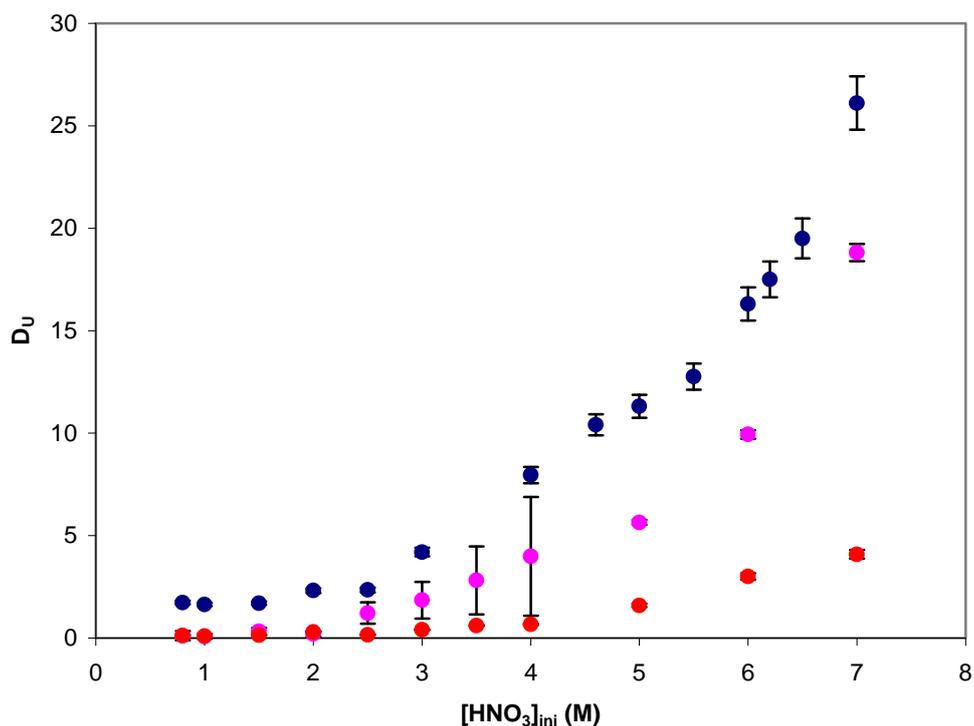


Figure 6.3 : Variation du coefficient de distribution de U(VI) en fonction de la concentration en acide nitrique. [extractant] = $1,1M$. Points bleus : TBP libre, points roses : TSIL-C et points rouges : TSIL-O.

Dans le cas du TSIL-N, l'influence de la concentration en acide nitrique en phase aqueuse n'a pas pu être déterminée, les valeurs de coefficients de distribution obtenues n'étant pas reproductibles. Ce problème pourrait être lié à la fonction $-NH-$ présente dans la structure et susceptible de se protoner lors du contact entre les deux phases. Les délais de synthèse n'ont pas permis de faire plus de mesures concernant ce TSIL. Néanmoins, l'influence de la concentration en TSIL-N sur le coefficient de distribution de l'uranyle a pu être établie (Figure 6.4). Compte-tenu de la valeur élevée du coefficient d'extraction, la gamme de

concentration considérée pour le TSIL-N est plus faible (de 0 à 1,1M) que pour les deux autres TSILs (de 0 à 2,3M). La très forte affinité du TSIL-N pour l'uranyle est confirmée par cette étude, ainsi pour une concentration en TSIL-N de 1,1M et à HNO_3 3,5M un coefficient de distribution d'environ 150 est obtenu.

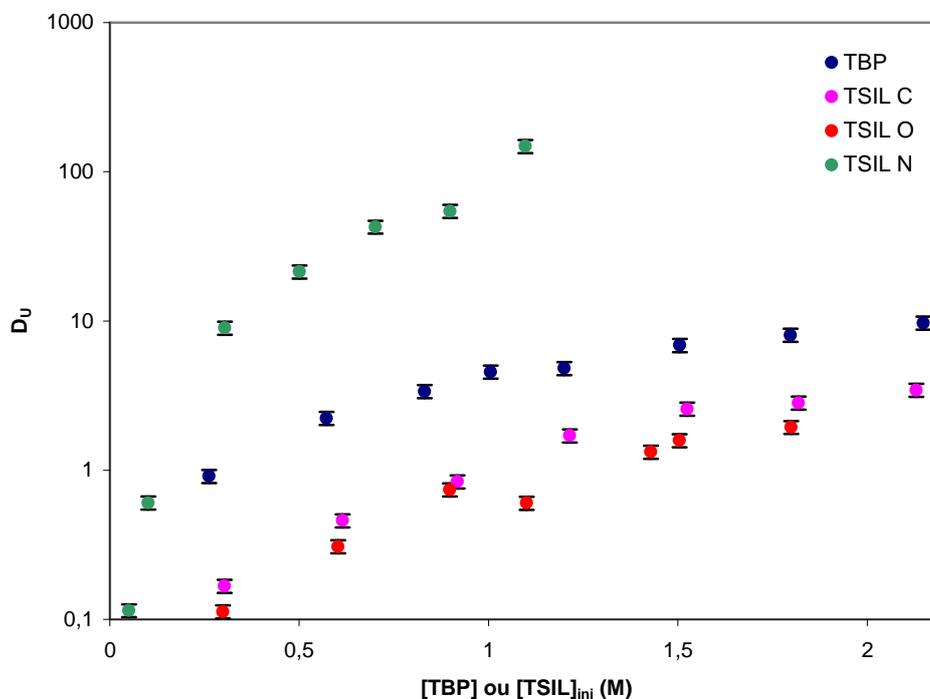


Figure 6.4 : Variation du coefficient de distribution de U(VI) en fonction de la concentration en TBP ou TSIL dans $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. $[\text{HNO}_3] = 3,5\text{M}$. Points bleus : TBP libre, points roses : TSIL-C, points rouges : TSIL-O et points verts : TSIL-N.

Pour une concentration fixe en acide nitrique initiale de la phase aqueuse de 3,5 M, les TSIL-C et TSIL-O, ont des efficacités sensiblement identiques, moins élevées que celle du TBP libre dans les mêmes conditions. Cependant, le TSIL-C diffère notablement de TSIL-O lorsque la concentration en acide nitrique augmente au-delà de 5M.

II. Le liquide ionique fonctionnalisé à « motif CMPO »

II.1. Description et synthèse

Le CMPO (figure 6.7) est une molécule bien connue pour ses capacités d'extraction d'actinides et des lanthanides, en particulier pour l'uranyle (en synergie avec le TBP ou non) l'américium et l'euprium². L'extraction de l'uranyle d'une phase aqueuse d'acide nitrique vers le dodécane met en jeu majoritairement le complexe $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{CMPO})_2$ ^{2, 3}, tandis que celle l'américium Am(III) et de l'euprium Eu(III) implique le complexe $\text{M}(\text{NO}_3)_3(\text{CMPO})_3$ ^{4, 5}. L'avantage principal du CMPO pour l'extraction de lanthanides et d'actinides réside dans la

concentration nécessaire pour assurer une extraction quantitative, de l'ordre de quelques dizaines de mM, là où elle est de 1M pour le TBP. C'est pourquoi le CMPO est une molécule très étudiée notamment en tant que groupement fonctionnel greffé sur une structure calixarène⁶⁻¹² ou tripodale¹³⁻¹⁷ mais également sorbée sur silice en vue d'effectuer de la chromatographie liquide¹⁸⁻²⁰.

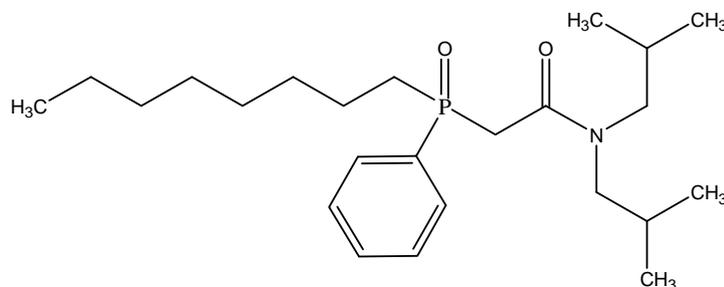


Figure 6.7 : Structure chimique du CMPO

Il apparaît à la suite de ces études que le greffage de calix[4]arènes est la plupart du temps plus efficace vis-à-vis de l'extraction d'ions métalliques que celui d'autres calixarènes^{8, 10}. De plus, la valeur et l'évolution du coefficient de distribution dépendent beaucoup de la structure chimique utilisée comme base de greffage¹¹. Ceci justifie donc la fonctionnalisation d'un LI par une molécule de CMPO. Rappelons (chapitre 2) que les coefficients de distribution mesurés dans les LI pour divers actinides et lanthanides tels que l'américium, le thorium ou le cérium par le CMPO libre, sont plus élevés que ceux obtenus dans le dodécane²¹⁻²⁴. D'un point de vue mécanistique, en 2003, Visser et al.³ ont montré grâce à des mesures de spectrométrie UV-Visible et EXAFS que l'extraction de l'uranyle par le CMPO (en synergie avec le TBP ou non) dans les LI C_4mimPF_6 et C_8mimTf_2N s'opère par le biais de la formation d'un complexe $UO_2(NO_3)(CMPO)^+$, induisant par là même un mécanisme d'échange de cations entre ce complexe et le cation du liquide ionique. Ainsi un TSIL, nommé TSIL-CMPO, à base ammonium quaternaire et dont l'anion est Tf_2N^- a-t-il été fonctionnalisé par un groupement de structure proche du CMPO (figure 6.8) et ses capacités 'extraction vis-à-vis de U(VI), Am(III) et Eu(III) mesurées.

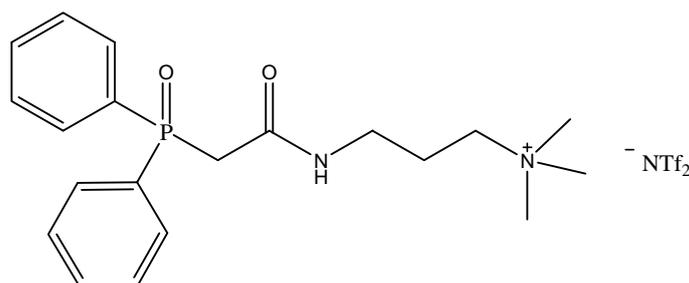


Figure 6.8 : Structure chimique du TSIL-CMPO

II.2. Extraction de l'uranyle

Le TSIL-CMPO étant solide à température ambiante (solide blanc), l'étude de sa capacité d'extraction de l'uranium a été effectuée en le dissolvant dans le LI non greffé correspondant, le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. Cette solubilisation est très lente (agitation pendant plusieurs jours avec chauffage occasionnel). De plus, il apparaît impossible de dissoudre plus de 50mM de TSIL-CMPO dans le $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$. L'évolution du coefficient de distribution de l'uranyle (10^{-3}M) a été suivie en fonction de la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse (de 0 à 7M) et également en fonction de la concentration en TSIL-CMPO dissous dans la phase liquide ionique (de 0 à 50mM). Les figures 6.9 et 6.10 présentent les résultats de ces mesures.

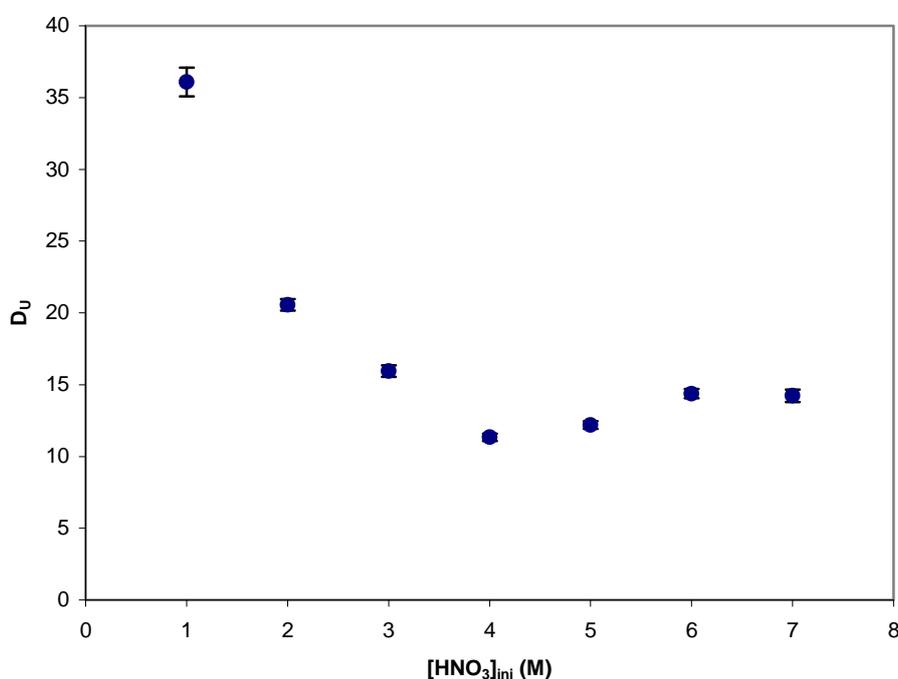


Figure 6.9 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique initiale. TSIL-CMPO 20mM dans $\text{Me}_3\text{BuNTf}_2\text{N}$.

On constate que, contrairement à ce que Visser et al.²¹ observent dans le cas du CMPO « libre », l'augmentation de la concentration initiale en acide nitrique dans la phase aqueuse entraîne globalement une diminution du coefficient de distribution de l'uranyle. Une légère augmentation de ce coefficient a lieu pour des concentrations supérieures à 5M conduisant à un plateau d'extraction au-dessus de 6 M en acide nitrique en phase aqueuse. D'un autre côté, l'augmentation de la concentration en TSIL-CMPO s'accompagne d'une forte augmentation du coefficient de distribution de l'uranyle, ce dernier atteignant pratiquement 400 pour des

concentrations en TSIL-CMPO de 40-50mM. Dans le cas du CMPO « libre » dans C_4mimPF_6 , Visser et al.²¹ obtiennent un coefficient de distribution de l'ordre de 100 pour une concentration en CMPO de 0,1M. Le TSIL-CMPO s'avère donc plus efficace pour l'extraction de l'uranyle que le CMPO seul.

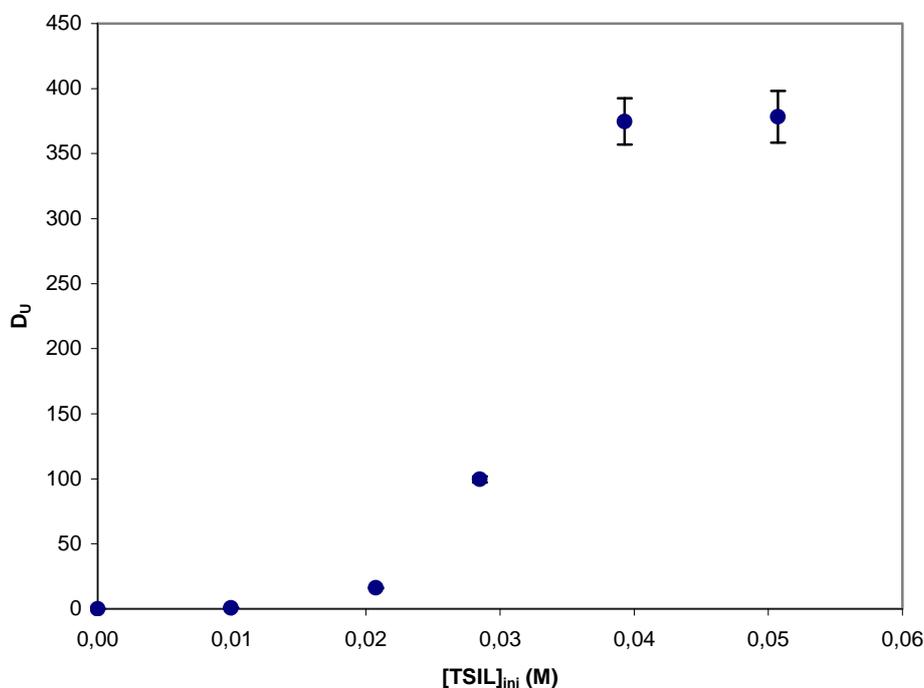


Figure 6.10 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en TSIL-CMPO. HNO_3 1M.

II.3. Extraction de l'américium et de l'euprium

Dans un second temps, la capacité d'extraction du TSIL-CMPO (toujours dissous dans le Me_3BuNTf_2N) vis-à-vis de l'américium et de l'euprium a été étudiée afin notamment de déterminer le facteur de séparation du TSIL envers ces deux cations. En effet, le couple Am(III)/Eu(III) est emblématique de la difficulté de séparer actinides et lanthanides et est couramment utilisé dans ce cadre.

Les variations des coefficients de distribution de $^{241}Am(III)$ et $^{152}Eu(III)$ (à l'état de traces) ont été mesurées en fonction la concentration en acide nitrique initiale en phase aqueuse (de 0,01 à 8M) et de celle en TSIL-CMPO (de 0 à 50mM) dans le Me_3BuNTf_2N . Les figures 6.13 et 6.14 présentent les résultats obtenus. Les coefficients de distribution de l'américium et de l'euprium diminuent de façon identique lorsque la concentration en acide nitrique en phase aqueuse augmente. Cette variation s'avère très différente de celle observée

par Visser et al.²¹ dans le cas de l'extraction de l'américium par le CMPO dans C_4mimPF_6 . En effet, le coefficient de distribution croit alors avec la concentration en acide nitrique. Dans le cas de l'euporium^{22, 23}, il a été montré que le pourcentage d'extraction de ce cation par le CMPO dans C_4mimPF_6 reste pratiquement constant jusqu'à environ 1M en acide nitrique avant de diminuer.

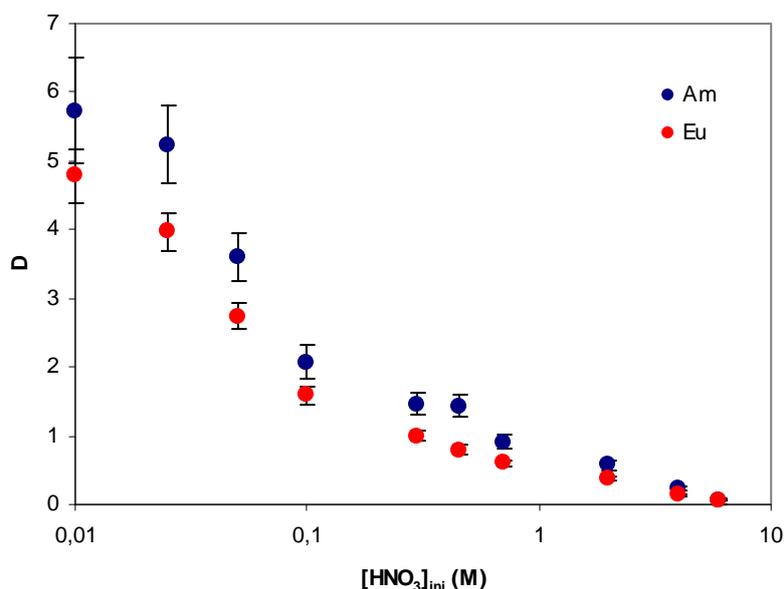


Figure 6.13 : Evolution du coefficient de distribution de l'américium et de l'euporium en fonction de la concentration initiale en acide nitrique. TSIL-CMPO 20mM. Points bleus : Am(III), points rouges : Eu(III)

Lorsque la concentration en TSIL-CMPO dans la phase liquide ionique augmente, les deux coefficients de distribution de l'américium et de l'euporium s'accroissent très fortement pour atteindre des valeurs proches de 160 pour une concentration en TSIL de 50mM. Toutefois, insistons sur le fait que ce dernier point est sujet à une grande erreur expérimentale du fait de la quantité infime de cations restant en phase aqueuse.

Finalement, le facteur de séparation entre l'américium et l'euporium a été calculé pour chaque point expérimental et oscille entre 0,87 et 1,8 sans suivre de tendance particulière. Le TSIL-CMPO n'est donc pas sélectif d'un des deux cations étudiés et ne permet par conséquent pas de les séparer.

Notons que Nakashima et al.^{22, 23} ont montré, dans le cas de l'extraction de l'euporium par le CMPO seul dans le C_4mimPF_6 , qu'un échange de cations avait lieu, en s'appuyant sur l'influence défavorable de l'ajout de cation C_4mim^+ dans la phase aqueuse. Il serait

intéressant dans notre système de faire la même étude (avec le cation Me_3BuN^+) afin de confirmer la nature du mécanisme à l'œuvre.

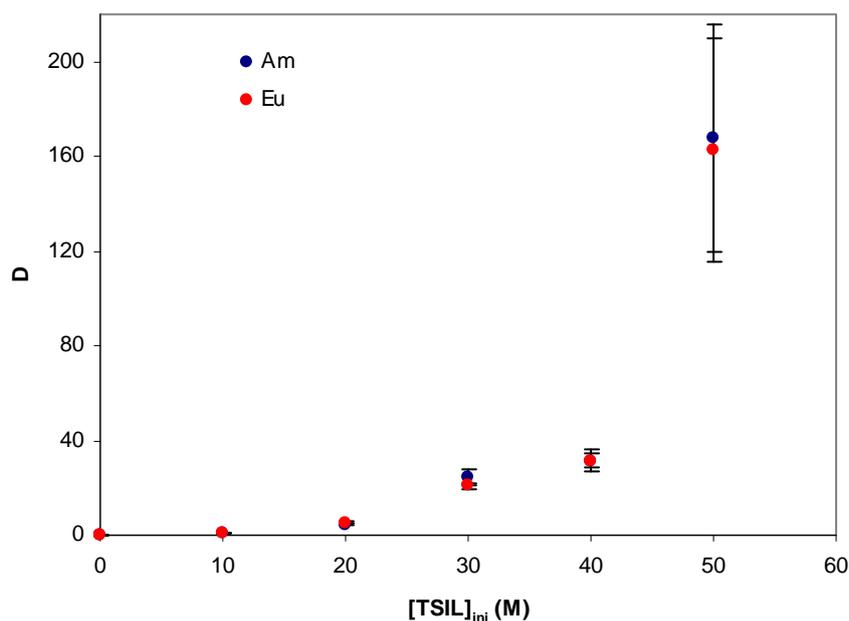


Figure 6.14 : Evolution du coefficient de distribution de l'américium et de l'euporium en fonction de la concentration initiale en TSIL-CMPO. HNO_3 0,01M. Points bleus : Am(III), points rouges : Eu(III)

III. Conclusion du chapitre 6

Des voies de synthèse efficaces d'une famille de TSILs portant un groupement phosphoryle ainsi que d'un TSIL portant une fonction proche du CMPO ont été décrites et la capacité d'extraction de ces TSILs a été déterminée vis-à-vis de l'uranium, l'américium et de l'euporium.

Nos résultats expérimentaux doivent, pour l'instant, être considérés comme une collection de données individuelles qui démontre encore une fois l'extraordinaire variété accessible des coefficients d'extraction obtenus grâce aux LI. Cette diversité est, clairement, à relier à la structure chimique des composés étudiés, mais ne doit pas être considérée comme spécifique aux TSILs, par opposition aux systèmes extractant classique/LI étudiés au chapitre 4. En réalité, même si cette opinion est un peu iconoclaste dans la communauté LI, répétons qu'il nous semble que le terme de « à tâche spécifique » est sans réelle signification.

De façon plus constructive, nos travaux sont une première ébauche d'une base de données pour les programmes experts, qui, peut-être un jour, permettront de concevoir in silico les LI « fonctionnalisés » désirés pour le retraitement des combustibles du futur.

Bibliographie du chapitre 6

1. Ouadi, A.; Klimchuk, O.; Gaillard, C.; Billard, I. Solvent extraction of U(VI) by task specific ionic liquids bearing phosphoryl groups. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 1160-1162.
2. Karande, A. P.; Mallik, G. K.; Panakkal, J. P.; Kamath, H. S.; Bhargava, V. K.; Mathur, J. N. Extraction and separation of uranium, plutonium and americium from MOX fuel rejected waste and analytical phosphoric acid based waste using organophosphorus extractants. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2003**, *256*, 185-189.
3. Visser, A. E.; Jensen, M. P.; Laszak, I.; Nash, K. L.; Choppin, G. R.; Rogers, R. D. Uranyl coordination environment in hydrophobic ionic liquids: An in situ investigation. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2197-2199.
4. Mathur, J. N.; Nash, K. L. Thermodynamics of extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate and thiocyanate media with octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1998**, *16*, 1341-1356.
5. Fujii, T.; Aoki, K.; Yamana, H. Effect of nitric acid distribution on extraction behavior of trivalent F-elements in a TRUEX system. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2006**, *24*, 347-357.
6. Lambert, T. N.; Jarvinen, G. D.; Gopalan, A. S. Syntheses of some new polyaminocarboxylate and CMPO calix[4]arene chelators for the selective extraction of actinide ions. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 1613-1616.
7. Wang, P. S.; Saadioui, M.; Schmidt, C.; Bohmer, V.; Host, V.; Desreux, J. F.; Dozol, J. F. Dendritic octa-CMPO derivatives of calix[4]arenes. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2509-2515.
8. Sansone, F.; Fontanella, M.; Casnati, A.; Ungaro, R.; Bohmer, V.; Saadioui, M.; Liger, K.; Dozol, J. F. CMPO-substituted calix[6]- and calix[8]arene extractants for the separation of An(3+)/Ln(3+) from radioactive waste. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6749-6753.
9. Herschbach, H.; Brisach, F.; Haddaoui, J.; Saadioui, M.; Leize, E.; Van Dorsselaer, A.; Arnaud-Neu, F.; Bohmer, V. Lanthanide complexation with CMPO and CMPO-calix[4]arenes in solution: Spectrophotometric and electrospray mass spectrometric approaches. *Talanta* **2007**, *74*, 39-46.
10. Motornaya, A.; Vatsouro, I.; Shokova, E.; Hubscher-Bruder, V.; Alyapyshev, M.; Babain, V.; Karavan, M.; Arnaud-Neu, F.; Bohmer, V.; Kovalev, V. Adamantylcalixarenes with CMPO groups at the wide rim: synthesis and extraction of lanthanides and actinides. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4748-4755.
11. Peters, C.; Braekers, D.; Kroupa, J.; Kasyan, O.; Miroshnichenko, S.; Rudzevich, V.; Bohmer, V.; Desreux, J. F. CMPO-calix[4]arenes and the influence of structural modifications on the Eu(III), Am(III), Cm(III) separation. *Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 203-210.
12. Sansone, F.; Galletta, M.; Macerata, E.; Trivellone, E.; Giola, M.; Ungaro, R.; Bohmer, V.; Casnati, A.; Mariani, M. Upper-rim CMPO-substituted calix[6]- and calix[8]arene extractants for the An(3+)/Ln(3+) separation from radioactive waste. *Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 235-239.
13. Peters, M. W.; Werner, E. J.; Scott, M. J. Enhanced selectivity for actinides over lanthanides with CMPO ligands secured to a C-3-symmetric triphenoxymethane platform. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 1707-1716.
14. Reinoso-Garcia, M. M.; Janczewski, D.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W.; Malinowska, E.; Pietrzak, M.; Hill, C.; Baca, J.; Gruner, B.; Selucky, P.; Gruttner, C. CMP(O) tripodands: synthesis, potentiometric studies and extractions. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1480-1492.
15. Janczewski, D.; Rawdanowicz, M.; Hill, C.; Martinez, I.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. Novel types of tripodal CMPO ligands: synthesis and extraction. *Radiochimica Acta* **2008**, *96*, 199-202.

16. Janczewski, D.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W.; Malinowska, E.; Pietrzak, M.; Hill, C.; Allignol, C. Tripodal (N-alkylated) CMP(O) and malonamide ligands: synthesis, extraction of metal ions, and potentiometric studies. *New Journal of Chemistry* **2007**, 31, 109-120.
17. Matloka, K.; Sah, A. K.; Peters, M. W.; Srinivasan, P.; Gelis, A. V.; Regalbuto, M.; Scott, M. J. CMPO-functionalized C-3-symmetric tripodal ligands in liquid/liquid extractions: Efficient, selective recognition of Pu(IV) with low affinity for 3+metal ions. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 10549-10563.
18. Yamaura, M.; Matsuda, H. T. Sequential separation of actinides and lanthanides by extraction chromatography using a CMPO-TBP/XAD7 column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1999**, 241, 277-280.
19. Naik, P. W.; Dhama, P. S.; Misra, S. K.; Jambunathan, U.; Mathur, J. N. Use of organophosphorus extractants impregnated on silica gel for the extraction chromatographic separation of minor actinides from high level waste solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2003**, 257, 327-332.
20. Zhang, A.; Wei, Y.; Kumagai, M.; Koma, Y. Synthesis and application of a macroporous silica-based polymeric octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide composite for the chromatographic separation of high level liquid waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2006**, 269, 119-128.
21. Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room-temperature ionic liquids : new solvents for f-element separations and associated solution chemistry. *Journal of Solid state Chemistry* **2003**, 17, 109-113.
22. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M. Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction. *Analytical Sciences* **2003**, 19, 1097-1098.
23. Nakashima, K.; Kubota, F.; Maruyama, T.; Goto, M. Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, 4368-4372.
24. Lohithakshan, K. V.; Aggarwal, S. K. Solvent extraction studies of Pu(IV) with CMPO in 1-octyl 3-methyl imidazolium hexa fluorophosphate (C(8)mimPF(6)) room temperature ionic liquid (RTIL). *Radiochimica Acta* **2008**, 96, 93-97.

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés à divers systèmes d'extraction de l'uranyle et de Am(III) et Eu(III) par des LI, fonctionnalisés ou non.

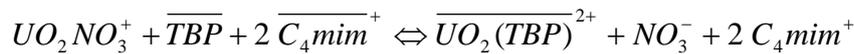
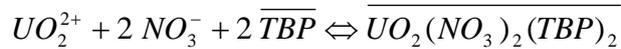
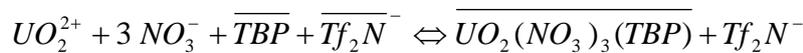
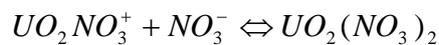
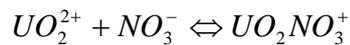
Nos résultats s'inscrivent dans la tendance générale que l'on peut proposer pour les systèmes d'extraction faisant intervenir des LI : une forte propension à favoriser l'extraction d'espèces chargées, positivement ou négativement, via des échanges d'ions entre phase LI et phase aqueuse. Nos résultats spécifiques sur la solubilisation/extraction de HNO₃ par TBP/C₄-mimTf₂N représentent une réelle avancée des connaissances, qui doit également servir de protocole d'étude pour tous les systèmes à venir, tant nous avons démontré, notamment au chapitre 5, qu'une connaissance incomplète des ions présents en phase LI pouvait fausser la modélisation. A l'évidence, les questions encore en suspend à la fin de ce travail, ainsi que les expériences supplémentaires qui devraient être menées pour aboutir à une description cohérente des nombreux systèmes que nous avons examinés, sont légion.

Toutefois, les mécanismes d'échanges d'ions, démontrés ou pressentis dans ce travail, quoique passionnants d'un point de vue fondamental, posent clairement un problème en vue de l'emploi des LI dans un procédé industriel, pour lequel les pollutions mutuelles des phases aqueuses et organiques ne sont pas un point favorable, bien au contraire, alors que les avantages des LI (ils sont, rappelons-le, majoritairement non volatils, non inflammables, radio-résistants) feraient espérer un usage industriel. Gageons qu'une compréhension approfondie des questions de solvatation, complexation et extraction des cations métalliques dans ou vers les LI, qui seront des sujets majeurs d'étude dans les années à venir et auquel ce travail de thèse ouvre la voie, permettront dans un avenir sans doute encore un peu incertain de concevoir des LI plus adaptés qu'actuellement aux problématiques industrielles.

Calcul Maple pour la modélisation

Dans le cadre de la modélisation du mécanisme d'extraction du système $UO_2^{2+}/TBP/C_4mimTf_2N$, le logiciel de calcul Maple a été utilisé afin de résoudre les systèmes d'équations obtenus par l'expression des constantes de réaction et de la conservation de la matière, tel qu'explicité au chapitre 2.

Dans le but de détailler la démarche utilisée, le modèle suivant a été pris comme exemple :



En exprimant les cinq constantes de réaction K_i , ainsi que la conservation de la matière en uranium, on obtient un système de six équations à six équations. Sa résolution par Maple indique que la concentration à l'équilibre du dernier complexe $UO_2(TBP)^{2+}$ est la racine d'un polynôme de degré 6 comme montré ci-dessous :

```
> restart;
> equ1:=U0-U-X1-X2-X3-X4-X5=0;          U0 - U - X1 - X2 - X3 - X4 - X5 = 0      (1)
> equ2:=k1*U*N-X1=0;                    K1 U N - X1 = 0      (2)
> equ3:=k2*X1*N-X2=0;                    K2 X1 N - X2 = 0      (3)
> equ4:=k3*U*N*N*N*T-X3*X3=0;           K3 U N^3 T - X3^2 = 0      (4)
> equ5:=k4*U*N*N*N*T*T-X4=0;            K4 U N^3 T^2 - X4 = 0      (5)
> equ6:=k5*X1*T-4*X5*X5*X5*N=0;         K5 X1 T - 4 X5^3 N = 0      (6)
> sol:=solve({equ1, equ2, equ3, equ4, equ5, equ6}, {X5, U, X1, X2, X3, X4});
> sol[1]:
> sol[2]:
> sol[3]:
> sol[4]:
> sol[5]:
> sol[6]:
X5 = RootOf((16 + 32 K2 K1 N^2 + 32 K4 N^2 T^2 + 32 K1^2 N^3 K2 + 16 K2^2 K1^2 N^4 + 16 K4^2 N^4 T^4 + 32 K1 N + 16 K1^2 N^2
+ 32 K1 N^3 K4 T^2 + 32 K2 K1 N^4 K4 T^2) _Z^6 + (8 K1^2 N K5 T + 8 K4 N^2 T^3 K5 K1 + 8 K2 K1^2 N^2 K5 T
+ 8 K5 K1 T) _Z^4 + (-8 U0 K1^2 N K5 T - 8 U0 K2 K1^2 N^2 K5 T - 8 U0 K4 N^2 T^3 K5 K1 - 4 K3 N^3 T^2 K5 K1
- 8 U0 K5 K1 T) _Z^2 + _Z^2 K5^2 K1^2 T^2 - 2 U0 _Z K5^2 K1^2 T^2 + U0^2 K5^2 K1^2 T^2)
```

Où U_0 et U représentent la concentration en uranium initiale et à l'équilibre

N et T sont les concentrations respectives en nitrates et en TBP

X_i les concentrations des complexes d'uranium à la fois en phase aqueuse et en phase LI

K_i les constantes de réaction

Extraction liquide-liquide

Extraction de l'acide nitrique

Dans un tube fermé de 15mL, 0,8mL d'une phase aqueuse d'acide nitrique (de 0,5 à 7M) sont mis en contact avec 0,8mL de la phase liquide ionique contenant du TBP (de 0 à 2,1M). Le tube est agité pendant 1h avant que les phases soient séparées par centrifugation. L'acide nitrique transféré dans la phase liquide ionique est ensuite désextrait par 6x 5mL d'eau distillée.

Les phases aqueuses de désextraction sont ensuite rassemblées, la concentration en ions H^+ est déterminée par titration acide-base et celle en nitrates par colorimétrie (spectrophotométrie UV-visible).

Extraction de l'uranium

Différents systèmes d'extraction ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Dans tous les cas, le soluté est l'uranium U(VI) introduit sous forme de nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2$ (10^{-3} ou 10^{-2} M) dissous dans une phase aqueuse d'acide nitrique (entre 0,8 et 7M). Les phases organiques étudiées sont composées soit d'un extractant organique, le tributylphosphate TBP (entre 0 et 2,3M) soit d'un liquide ionique fonctionnalisé TSIL (entre 0 et 2M) dilué dans un liquide ionique classique (C_4mimTf_2N , $C_{10}mimTf_2N$ ou Me_3BuNTf_2N).

Dans un tube Eppendorf fermé de 2mL, des volumes égaux (0,8mL) des deux phases aqueuse et liquide ionique sont mis en contact et agités pendant 3h. La phase liquide ionique a été préalablement équilibrée en eau avec une phase aqueuse ne contenant pas d'uranium (agitation 15min). Les phases sont séparées par centrifugation et la concentration en uranium restant en phase aqueuse est dosée par ICP-MS ou par spectrophotométrie UV-visible (530nm, $36631 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le coefficient de distribution D_U est calculé à partir des concentrations initiale et finale d'uranium en phase aqueuse.

$$D_U = \frac{[U]_0 - [U]_{aq,eq}}{[U]_{aq,eq}}$$

Extraction de l'américium et de l'euporium par le TSIL-CMPO

Une source d' ^{241}Am et d' ^{152}Eu d'un volume total de 75 μL a été préparée par dilution de solutions mères (une d'américium et une d'euporium) dans de l'acide nitrique 0,1M, l'activité finale de cette source est de 2500Bq pour chaque radionucléide.

Dans un tube Eppendorf fermé de 2mL, des volumes égaux (0,8mL) des deux phases aqueuse et liquide ionique sont mis en contact et agités pendant 3h. La phase aqueuse est

préparée par l'addition de 3 μ L de la source d'américium et d'euporium dans 797 μ L d'une solution d'acide nitrique. La phase liquide ionique (TSIL-CMPO dissous dans du Me₃BuNTf₂N) a été préalablement équilibrée en eau et en acide nitrique avec une phase aqueuse ne contenant ni d'américium ni d'euporium (agitation 15min). Les phases sont séparées par centrifugation et les coefficients de distribution respectifs de l'américium et de l'euporium sont déterminés par spectrométrie gamma à l'aide d'un détecteur Germanium.

Correspondance concentration molaire et pourcentage volumique en TBP

Le tableau A.2 suivant présente la correspondance entre la concentration molaire en TBP et son pourcentage volumique.

[TBP] (mol/L)	% TBP v/v
0,3	8,2
0,6	16,5
0,9	24,7
1,1	30,2
1,5	41,2
1,8	49,5
2,1	57,7
2,3	63,2
2,5	68,7

Tableau A.2 : Equivalence en pourcentage volumique de la concentration molaire en TBP

Dosage des nitrates

Dans un premier temps, le dosage des ions nitrates en phase aqueuse a été tenté par ionométrie EUTECH Instruments Cyberscan pH2100 (électrode de référence ELIT 003N à jonction double et électrode spécifique aux nitrates ELIT 8021). Cependant malgré l'obtention d'une bonne droite d'étalonnage, la mesure des échantillons donne lieu à des résultats aberrants, ce notamment lors d'une nouvelle mesure des étalons. Il est probable que le liquide ionique présent dans les échantillons de phase aqueuse provoque de fortes interférences avec la mesure. Cette méthode n'a donc pas pu être utilisée pour le dosage des nitrates.

Suite à l'échec de cette première méthode de dosage, la concentration de nitrates en phase aqueuse a été déterminée par un dosage colorimétrie grâce à la méthode au salicylate de sodium ¹. En effet, en présence de ce réactif, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, composé de couleur jaune.

En amont du dosage, trois solutions ont été préparées : une solution mère de nitrate de sodium à 1g/L en nitrates (dissolution de 1,37g de NaNO₃ dans 1L d'eau distillée), une solution de salicylate de sodium à 0,5% (dissolution de 0,25g dans 50mL d'eau distillée) et une solution de d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium (dissolution de 400g d'hydroxyde de sodium et de 60g de tartrate double de sodium et de potassium dans 1L d'eau distillée). La solution de salicylate de sodium doit être préparée journalièrement.

1. Rodier, J. *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod technique: 1975; Vol. 1, p 170-171.

Dans une série de fioles jaugées de 50mL, sont introduits successivement les réactifs suivants :

[NO ₃ ⁻] (mg/L)	Blanc	1	2	5	10	15	20
Solution mère de nitrate de sodium à 1g/L (µL)	0	50	100	250	500	750	1000
Salicylate de sodium à 0,5% (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Eau distillée (mL)	10	10	10	10	10	10	10

Tableau A.1 : Préparation des étalons pour le dosage colorimétrique des nitrates

Le volume d'eau distillée peut être imprécis. Les fioles sont ensuite placées dans une étuve à 105°C afin d'évaporer le mélange à sec. Après un temps de refroidissement, le résidu est repris avec 2mL d'acide sulfurique concentré (prendre soin d'humecter complètement le résidu). 15mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés après une attente de 10min, puis 15mL d'une solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium sont également ajoutés avant l'ajustement au trait de jauge à l'aide d'eau distillée. La couleur jaune se développe alors. L'absorbance des solutions s'effectue à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 100 à une longueur d'onde de 420nm.

Les volumes de prise d'essai pour les phases aqueuses de désextraction sont compris entre 200µL et 1mL.

La figure A.1 suivante présente l'allure de la droite d'étalonnage obtenue pour ce dosage. Les erreurs sur la concentration en nitrates par cette méthode sont de l'ordre de 10%.

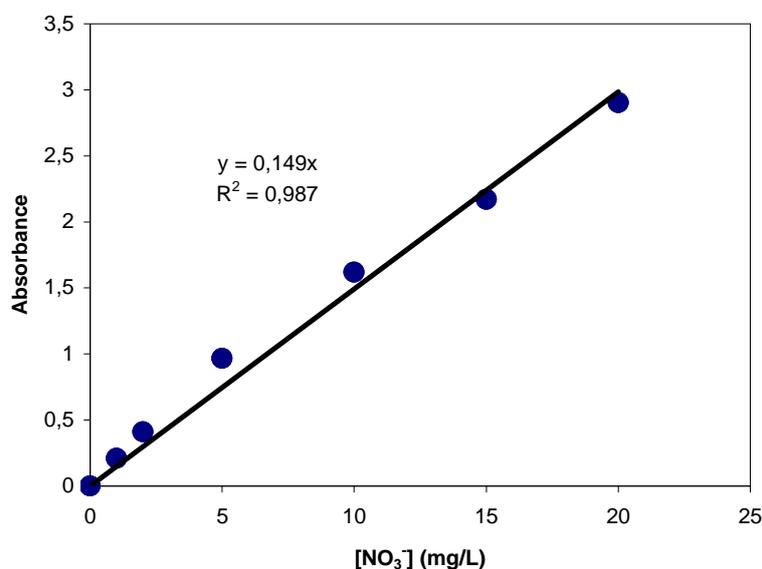


Figure A.1 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates, droite d'étalonnage

I.1.1.1. Influence de C₄mim⁺ en phase aqueuse

La méthode la plus couramment utilisée pour tester l'hypothèse d'un mécanisme d'échange de cations entre le ou les complexes extraits et le cation du LI consiste en un ajout de ce cation dans la phase aqueuse avant équilibre. On utilise alors un LI soluble dans l'eau et constitué du même cation que le LI employé pour l'extraction. Les anions halogénures tels que Cl⁻ ou Br⁻ sont connus pour conduire à des LI miscibles à l'eau (voir chapitre I). Cependant dans notre étude, des concentrations relativement élevées d'acide nitrique sont utilisées, donc l'utilisation d'un anion bromure s'avère problématique à cause de la décomposition rapide du LI C₄mimBr en milieu acide, entraînant la formation de brome gazeux.

L'influence de la présence du cation C₄mim⁺ en phase aqueuse a donc été suivie en utilisant le LI C₄mimCl. Les variations de coefficient de distribution de l'uranyle obtenues par l'ajout de ce LI en phase aqueuse sont présentées figure 4.24. Cette expérience a également été menée avec NaCl afin de s'assurer que les variations observées ne sont pas dues aux anions chlorures, le cation sodium étant connu pour être très peu soluble dans les LI. Cependant des problèmes de solubilité du C₄mimCl dans l'acide nitrique 4M ont limité la concentration maximale de cation introduit en phase aqueuse. Afin de compléter ces résultats pour des concentrations en C₄mim⁺ en phase aqueuse plus élevées, un autre LI soluble en phase aqueuse a été utilisé, le C₄mimNO₃. L'utilisation de C₄mimNO₃ nécessite quelques précautions : i) la concentration en ions nitrates doit être maintenue constante afin de ne pas influencer sur la valeur du coefficient de distribution, ii) une certaine acidité est nécessaire afin d'éviter l'hydrolyse de l'uranyle cependant la concentration en H⁺ ne doit trop varier afin également de ne pas influencer sur le coefficient d'extraction. Cette expérience a donc été réalisée à une concentration totale de nitrates fixée à 3M. Ainsi en se référant à la figure 4.22, on peut constater qu'il est possible de faire varier la concentration en H⁺ entre 2 et 3M sans incidence majeure sur la valeur du coefficient de distribution de l'uranyle (D = 3,4 pour [HNO₃] = 3M et D = 3,6 pour [HNO₃] = 2M). On peut donc faire varier la concentration en phase aqueuse de C₄mim⁺ de 0 à 1M, ce qui est une plus grande plage de concentration que dans le cas de C₄mimCl. Les figures 4.24 et 4.25 présentent les valeurs de coefficient de distribution obtenues.

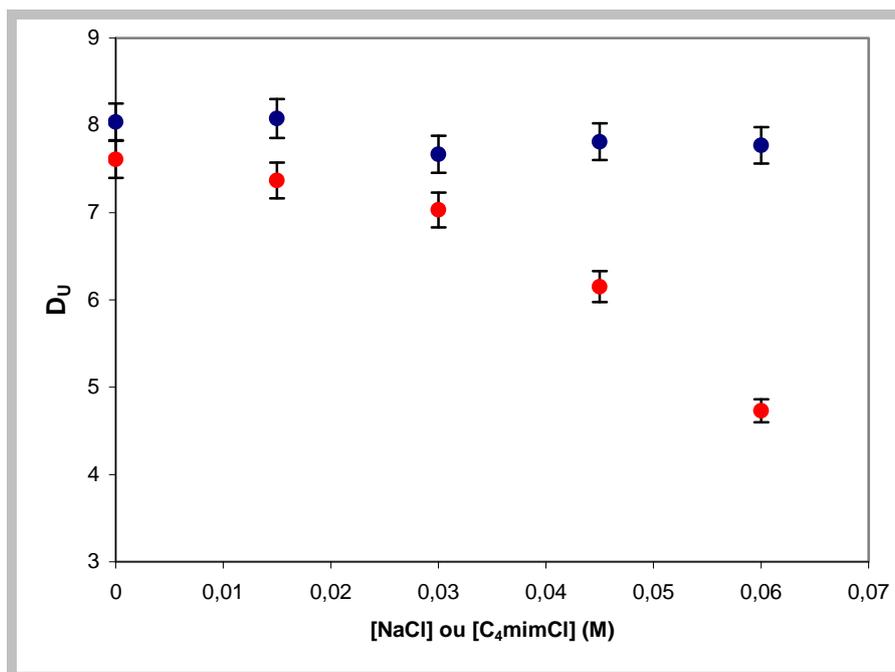


Figure 4.24 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration de NaCl (points bleus) ou C₄mimCl (points rouges) dans la phase aqueuse [HNO₃] = 4M, TBP 30% v/v. [UO₂²⁺] = 2.10⁻²M.

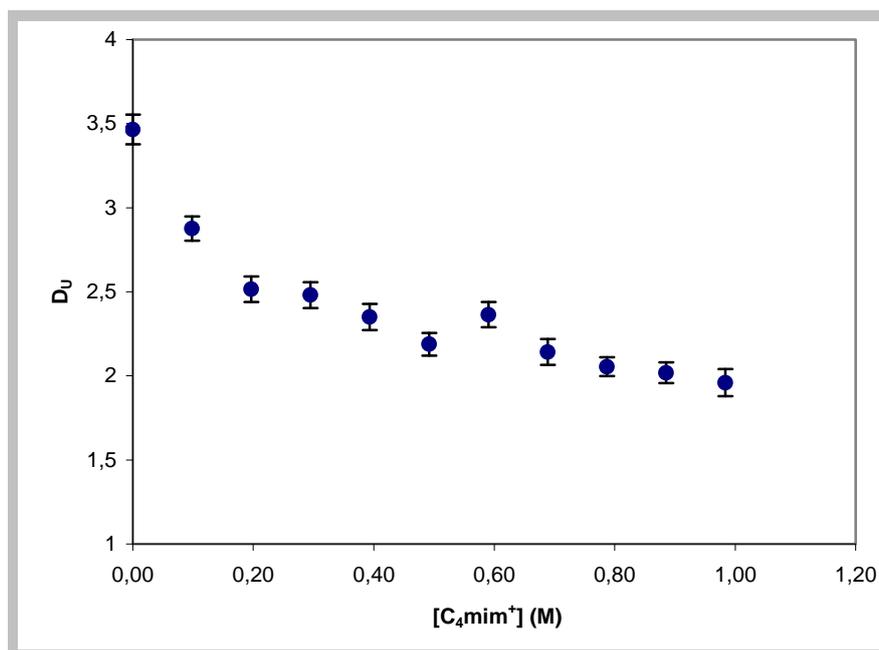


Figure 4.25 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en C₄mim⁺_{aq} (sous forme de C₄mimNO₃). [NO₃⁻]_{tot} = 3M, TBP 30% v/v. [UO₂²⁺] = 10⁻³M.

L'ajout de NaCl dans la phase aqueuse n'affecte pas la valeur du coefficient de distribution de l'uranyle, quelle que soit la concentration utilisée. Les ions chlorures n'ont donc aucun impact sur l'extraction liquide-liquide de l'uranyle par le TBP dans C₄mimTf₂N.

Au contraire, l'ajout de concentrations croissantes de C₄mim⁺ dans la phase aqueuse conduit à une diminution significative du coefficient de distribution de l'uranyle : $D = 7,6$ en absence de C₄mimCl et $D = 4,7$ pour $[C_4mimCl] = 0,06M$; $D = 3,5$ en absence de C₄mimNO₃ et $D = 1,96$ pour $[C_4mimNO_3] = 1M$.

$[H^+]_{init}$ variable et $[NO_3^-]_{init} = 0 M$ (emploi de HClO₄)

La variation du coefficient d'extraction de l'uranyle ($10^{-3}M$) en fonction de la concentration en TBP dans le liquide ionique a été suivie en l'absence d'ions nitrates. Du fait de l'hydrolyse de l'uranyle, il n'est pas possible de travailler en milieu neutre, ainsi cette expérience a-t-elle été menée en présence d'acide perchlorique HClO₄ à une concentration de 3,5M, les ions perchlorates étant connus pour être de très faibles complexants de l'uranyle. La figure 4.14 présente les valeurs de coefficients de distribution obtenues dans ces conditions en fonction de la concentration en TBP.

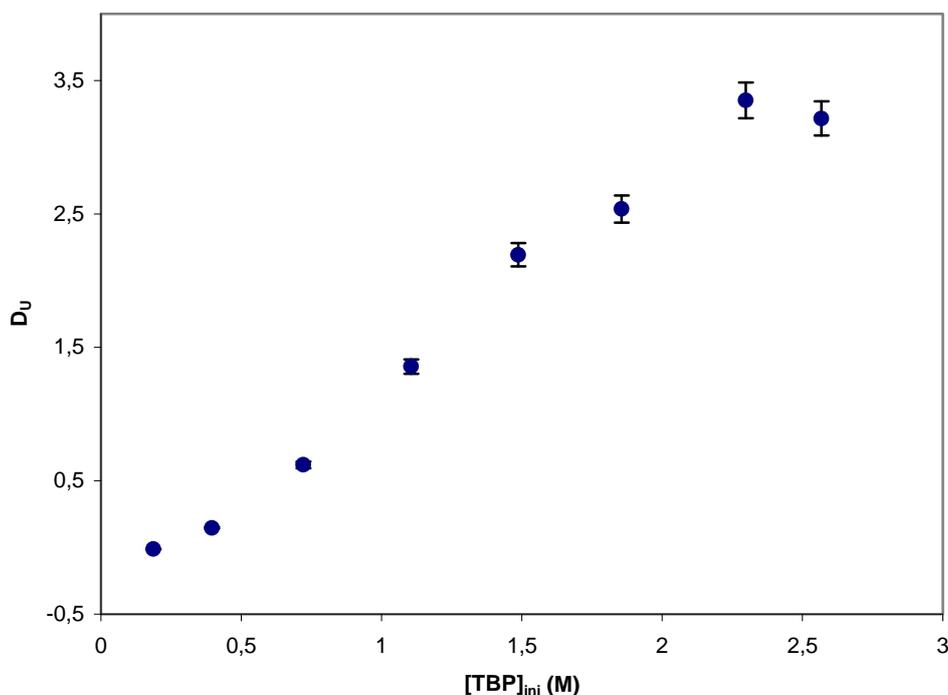


Figure 4.14 : Variation du coefficient de distribution de l'uranium en fonction de la concentration initiale en TBP dans le liquide ionique en milieu HClO₄ 3,5M. $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$

On constate que l'uranium est extrait en l'absence d'ions nitrates, bien que cette extraction soit relativement faible comparée à celle observée en leur présence, pour les mêmes conditions d'acidité. Pour une concentration en TBP de 1,1M, le coefficient d'extraction de l'uranyle vaut en effet 6,5 en milieu HNO₃ 3,5M et seulement 1,4 en milieu HClO₄ 3,5M.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure chimique des principaux cations rencontrés dans la littérature.

Figure 1.3 : Organisation du liquide ionique C_4mimPF_6 à l'état liquide

Figure 1.4 : Influence de la température, de la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la densité d'un liquide ionique

Figure 1.5 : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la viscosité de liquides ioniques a) C_nmimTf_2N et b) C_nmimPF_6 à 25°C.

Figure 1.6 : Influence de la température sur la viscosité de a) C_4mimPF_6 et b) C_4mimTf_2N

Figure 1.7 : Absorption d'eau atmosphérique par divers liquides ioniques en fonction du temps (Δ : C_8mimNO_3 , \times : C_8mimCl , \circ : C_4mimBF_4 et \square : C_4mimPF_6)

Figure 1.8 : Toxicité de 6 liquides ioniques exprimée en log de la valeur moyenne de l'EC-50 en ppm

Figure 1.9 : Schéma de dégradation du liquide ionique $MeBu_3NTf_2N$ proposé par Bosse et al.²⁵

Figure 2.1 : Structure chimique du tributylphosphate TBP

Figure 2.2 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique de la phase aqueuse²⁰.

Figure 2.3 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranium D_U en fonction de la concentration en acide nitrique pour différents liquides ioniques C_nmimTf_2N ¹⁷ et à TBP 30%.

Figure 2.4 : Structure chimique du octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide CMPO

Figure 2.5 : Influence de l'ajout de cation du liquide ionique en phase aqueuse sur l'efficacité d'extraction vers (A) le C_4mimPF_6 (5mM CMPO) et (B) le dodécane (50mM CMPO)

Figure 2.6 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés à motif urée, thiourée et thioéther synthétisés par Visser et al.^{43,40}

Figure 2.7 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés contenant le cation 1,1A-[1,2-ethanediylbis(oxy-1,2-ethanediyl)]bis[3-methyl-1H-imidazolium-1-yl]

Figure 2.8 : Structure des chélates métalliques formés lors de la complexation des cations Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} par les TSILs synthétisés par Harjani et al.^{45,46}

Figure 2.9 : Structure chimique des deux liquides ioniques fonctionnalisés possédant un groupement 2-hydroxybenzylamine

Figure 3.1 : Schéma de fonctionnement d'un ICP-MS

Figure 3.2 : Exemple d'un spectre obtenu lors du dosage de l'uranium par colorimétrie

Figure 3.3 : Suivi de l'absorbance du complexe PAR-uranyle au cours du temps

Figure 3.4 : Effet du pH sur l'absorbance de la solution à doser

Figure 3.5 : Evolution de l'erreur sur la mesure de la concentration en uranium en fonction de la concentration initiale en acide nitrique de la phase aqueuse. C_4mimTf_2N

Figure 3.6 : Influence de la concentration en acide nitrique initiale (et donc de celle en liquide ionique Me_3BuNTf_2N en phase aqueuse) sur la mesure de la concentration en uranium par colorimétrie. Points bleus : avant contact, points rouges : après contact. Me_3BuNTf_2N

Figure 3.7 : Comparaison du dosage de l'uranium par UV-Visible avec les résultats obtenus en ICP-MS. (points rouges : ICP-MS et points bleus : UV-visible) - Graphe A : TBP 30%, HNO_3 variable ; Graphe B : HNO_3 0,8M, TBP variable et Graphe C : HNO_3 3,5M TBP variable

Figure 3.8 : Spectre d'énergie de calibration

Figure 3.9 : Exemple de spectre obtenu lors des extractions de ^{152}Eu et ^{241}Am .

Figure 4.1 : Variation de la concentration en acide nitrique en phase organique avec la concentration en acide nitrique en phase aqueuse. TBP 30% dans le dodécane.

Figure 4.6 : Evolution des concentrations en H^+ et NO_3^- extraits par le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. Points bleus : $[\text{H}^+]$, points rouges : $[\text{NO}_3^-]$ en mol/L.

Figure 4.3 : Influence de la concentration aqueuse initiale en HNO_3 sur l'extraction de l'ion H^+ par TBP 30% dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (courbe rouge : données brutes, courbe bleue : données tenant compte de la contribution du liquide ionique)

Figure 4.4 : Comparaison de l'extraction des ions H^+ par TBP 30% dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (points bleus : thèse, points rouges : Giridhar et al.) et dans le dodécane (points verts)

Figure 4.5 : Influence de la quantité initiale de TBP en phase liquide ionique sur l'extraction de l'ion H^+ par le TBP ($[\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} = 3,5\text{M}$)

Figure 4.7 : Evolution des concentrations en H^+ et NO_3^- extraits par le TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. TBP 30% Points bleus : $[\text{H}^+]$, points rouges : $[\text{NO}_3^-]$ en mol/L, courbe noire : 50% de $[\text{H}^+]_{\text{LI}}$

Figure 4.8 : Evolution des concentrations en H^+ et NO_3^- extraits par le TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ en fonction de la concentration initiale en TBP en phase liquide ionique.

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq, ini}} = 3,5\text{M}$.

Points bleus : $[\text{H}^+]$, points rouges : $[\text{NO}_3^-]$ en mol/L, courbe noire : 50% de $[\text{H}^+]_{\text{LI}}$

Figure 4.9 : Evolution du coefficient de distribution D_U en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse à TBP 30% v/v (courbe continue : dodécane^{3, 5}, points : $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Figures 4.9. bis et ter. Variation du coefficient d'extraction de UO_2^{2+} dans divers LI. En bleu : travaux de Dietz et al.⁹ ; en rouge : Giridhar et al.⁶ en vert : ce travail. (voir texte).

Figure 4.10 : Influence de la concentration initiale en acide nitrique sur le coefficient d'extraction de l'uranyle à diverses concentrations en TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (points bleus : TBP 10%, rouges : TBP 30% et verts : TBP 70% en volume) $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Figure 4.11 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en TBP dans $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ pour $[\text{HNO}_3] = 0,8\text{M}$ (points bleus) et $3,5\text{M}$ (points rouges). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Figure 4.12 : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration en acide nitrique initiale (points bleus) et à l'équilibre (points rouges). TBP 30% en volume. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Figure 4.13 bis : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration en TBP initiale (points bleus) et à l'équilibre (points rouges). $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3,5\text{M}$ et $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$. Figure 4.13ter : Résultats de Dietz et al. pour $\text{C}_{10}\text{-mimTf}_2\text{N}$, $[\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3\text{M}$ (points orange), comparés aux données de ce travail en fonction du logarithme de la concentration initiale en TBP (voir texte).

Figure 4.22 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en ions hydrogènes en phase aqueuse (force ionique constante à 3M). $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $0,05 < [\text{HNO}_3] < 3\text{M}$, $0 < [\text{NaNO}_3] < 2,95\text{M}$ et TBP 30% v/v.

Figure 4.23 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en nitrates en phase aqueuse. Points bleus : $[H^+]$ variable, égale à $[NO_3^-]$ et points rouges : $[H^+] = \text{constante} = 10^{-2}M$. TBP 30% v/v et $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$.

Figure 4.16 : Comparaison des coefficients de distribution obtenus lorsque la concentration en uranium est augmentée.

Points rouges : $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$ et points bleus : $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}M$. TBP 30% dans C_4mimTf_2N

Figure 4.17 : Comparaison des coefficients de distribution obtenus lorsque la concentration en uranium est augmentée.

Points rouges : $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$ et points bleus : $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}M$. HNO_3 0,8M

Figure 4.19 : Spectres d'absorption UV-visible des phases liquide ionique pour diverses concentrations initiales en acide nitrique en phase aqueuse (TBP 30%). $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}M$.

Figure 4.20 : Spectre d'absorption UV-visible des phases liquide ionique selon la concentration initiale en TBP (HNO_3 0,8M). $[UO_2^{2+}] = 10^{-2}M$.

Figure 4.18 : Spectres d'absorption UV-Visible de deux phases liquide ionique C_4mimTf_2N après extraction de l'uranyle par le TBP 63%. $[UO_2^{2+}] = 2.10^{-2}M$ et $[HNO_3] = 0,8$ et 4,5M.

Figure 4-A : influence de la concentration en uranium sur la nature des espèces extraites dans le C_4mimTf_2N ($[TBP] = 60\%$, $[HNO_3] = 4,5 M$) ; EXAFS et transformées de Fourier pour des échantillons obtenus à $[U] = 0,007 M$ et $[U] = 0,02 M$.

Figure 4-B : comparaison des spectres EXAFS et transformées de Fourier des échantillons d'uranyle extrait dans le C_4mimTf_2N ($[TBP] = 60\%$, $[HNO_3] = 0,8 M$ et 4,5 M) et de $UO_2(TBP)_2(NO_3)_2$. Ligne pleine = expérience, point = ajustement.

Figure 4.26 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse pour TBP 30% v/v. Points bleus : C_4mimTf_2N et points rouges : $C_{10}mimTf_2N$. $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$; points verts : Dietz et al. ⁹

Figure 4.28 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en TBP pour $[HNO_3] = 3,5M$. $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$

Points bleus : C_4mimTf_2N et points rouges : $C_{10}mimTf_2N$

Figure 4.30 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse pour TBP 30% v/v. Points bleus : C_4mimTf_2N et points rouges : Me_3BuNTf_2N . $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$

Figure 4.32 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en TBP pour $[HNO_3] = 3,5M$. $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$

Points bleus : C_4mimTf_2N et points rouges : Me_3BuNTf_2N

Figure 4.34 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en ions hydrogènes en phase aqueuse (force ionique constante à 3M). Points bleus : C_4mimTf_2N et points rouges : Me_3BuNTf_2N

$[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$, $0,05 < [HNO_3] < 3M$, $0 < [NaNO_3] < 2.95M$ et TBP 30% v/v.

Figure 4.35 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration initiale en nitrates en phase aqueuse. Points rouges : $[H^+]$ variable, égale à $[NO_3^-]$ et points bleus : $[H^+] = \text{constante} = 10^{-2}M$. TBP 30% v/v et $[UO_2^{2+}] = 10^{-3}M$.

Figure 5.1 : Ajustement des données d'extraction de H^+ par le C_4mimTf_2N .

Figure 5.2 : Modélisation de l'extraction de H^+ par TBP 30% dans C_4mimTf_2N

- Points bleus : données expérimentales, courbe rouge : données calculées selon l'hypothèse d'un complexe $H.TBP^+$, courbe verte : données calculées selon l'hypothèse d'un complexe $HNO_3.TBP$
- Figure 5.3 : Modélisation de l'extraction H^+ par TBP dans C_4mimTf_2N pour $[HNO_3]_{aq, ini} = 3,5M$. Points bleus : données expérimentales, courbe rouge : données calculées selon l'hypothèse d'un complexe $H.TBP^+$, courbe verte : données calculées selon l'hypothèse d'un complexe $HNO_3.TBP$
- Figure 5.4 : Modélisation de l'extraction de H^+ par le TBP dans C_4mimTf_2N en fonction de la concentration initiale en acide nitrique en phase aqueuse. TBP 30%
- Figure 5.5 : Modélisation de l'extraction H^+ par le TBP dans C_4mimTf_2N pour $[HNO_3]_{aq, ini} = 3,5M$ et une concentration en TBP variable.
- Figure 5.6 : Ajustement des données par le modèle 1.
- Figure 5.7 : Ajustement des données par le modèle 2.
- Figure 5.8 : Premier ajustement obtenu pour les modèles 3, 4 et 5 en considérant trois complexes d'acide nitrique avec le TBP.
- Figure 5.9 : Comparaison des données d'extraction de l'acide nitrique expérimentales et calculées à l'aide des complexes 1 :1 ($K=0,284 L.mol^{-1}$) et 3 :1 ($K=1,72.10^{-3} L^3.mol^{-3}$)
- Figure 5.10 : Représentation graphique des ajustements selon les modèles 3, 4 et 5 considérant un seul complexe $HNO_3.TBP$
- Figure 5.11 : Evolution du coefficient de distribution en fonction de la concentration de l'acide nitrique. Comparaison entre les données de cette thèse et celle de Dietz et al. ²
- Figure 6.1 : Structure chimique des trois liquides ioniques fonctionnalisés phosphorylés
- Figure 6.2 : Synthèse des TSILs à "motif TBP". Réactifs : (i) $Net_3/3$ -diméthylamino-1-propylamine or N,N -diméthyléthanolamine/ Et_2O ; (ii) MeI/Et_2O ; (iii) $LiTf_2N/H_2O$; (iv) $HNEt_2/EtOH$; (v) EtI/Et_2O ; (vi) $LiTf_2N/H_2O$ ¹.
- Figure 6.3 : Variation du coefficient de distribution de $U(VI)$ en fonction de la concentration en acide nitrique. $[extractant] = 1,1M$. Points bleus : TBP libre, points roses : TSIL-C et points rouges : TSIL-O.
- Figure 6.4 : Variation du coefficient de distribution de $U(VI)$ en fonction de la concentration en TBP ou TSIL dans Me_3BuNTf_2N . $[HNO_3] = 3,5M$. Points bleus : TBP libre, points roses : TSIL-C, points rouges : TSIL-O et points verts : TSIL-N.
- Figure 6.5 : Evolution du logarithme de D_U en fonction de celui de la concentration en acide nitrique. Points bleus : TBP libre, points roses : TSIL-C et points rouges : TSIL-O.
- Figure 6.6 : Evolution du logarithme de D_U en fonction de celui de la concentration en TBP ou en TSIL. Points bleus : TBP libre, points roses : TSIL-C, points rouges : TSIL-O et points verts : TSIL-N.
- Figure 6.7 : Structure chimique du CMPO
- Figure 6.8 : Structure chimique du TSIL-CMPO
- Figure 6.9 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en acide nitrique initiale. TSIL-CMPO 20mM
- Figure 6.10 : Evolution du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en TSIL-CMPO. HNO_3 1M.
- Figure 6.11 : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui en acide nitrique. TSIL-CMPO 20mM
- Figure 6.12 : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui en TSIL-CMPO. HNO_3 1M
- Figure 6.13 : Evolution du coefficient de distribution de l'américium et de l'euporium en fonction de la concentration initiale en acide nitrique. TSIL-CMPO 20mM. Points bleus : $Am(III)$, points rouges : $Eu(III)$

Figure 6.14 : Evolution du coefficient de distribution de l'américium et de l'euporium en fonction de la concentration initiale en TSIL-CMPO. HNO_3 0,01M. Points bleus : Am(III), points rouges : Eu(III)

Figure 6.15 : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui en acide nitrique. TSIL-CMPO 20mM - Points bleus : Am(III), points rouges : Eu(III)

Figure 6.16 : Variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de celui en TSIL-CMPO. HNO_3 0,01M - Points bleus : Am(III), points rouges : Eu(III)

Figure A.1 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates - droite d'étalonnage

Figure 4.24 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration de NaCl (points bleus) ou C_4mimCl (points rouges) dans la phase aqueuse $[\text{HNO}_3] = 4\text{M}$, TBP 30% v/v. $[\text{UO}_2^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Figure 4.25 : Variation du coefficient de distribution de l'uranyle en fonction de la concentration en $\text{C}_4\text{mim}^+_{\text{aq}}$ (sous forme de C_4mimNO_3). $[\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} = 3\text{M}$, TBP 30% v/v. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$.

Figure 4.14 : Variation du coefficient de distribution de l'uranium en fonction de la concentration initiale en TBP dans le liquide ionique en milieu HClO_4 3,5M. $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Température de fusion de quelques liquides ioniques

Tableau 1.2 : Influence de l'anion du liquide ionique sur le température de décomposition

Tableau 1.3 : Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation imidazolium sur la température de décomposition ¹³

Tableau 1.4 : Densités en g/mL à 20°C d'une série de liquide ionique à base imidazolium ¹⁵

Tableau 1.5 : Solubilités mutuelles de l'eau et de différents liquides ioniques à pression et température ambiantes ¹⁸

Tableau 2.1 : Systèmes d'extraction d'ions métalliques combinant un extractant acide ou anionique et un liquide ionique

Tableau 4-A : Résultat du calcul FEFF des Chemins de diffusion obtenus par calcul FEFF à partir de la structure de $\text{UO}_2(\text{iTBP})_2(\text{NO}_3)_2$

Tableau 4-B : Résultats de l'ajustement des spectres EXAFS pour les échantillons d'uranyle extraits dans le $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ à TBP 60 %, $[\text{HNO}_3] = 0,8$ et 4,5 M. Comparaison avec le complexe neutre $\text{UO}_2(\text{TBP})_2(\text{NO}_3)_2$.

Tableau 5.1 : Valeurs de χ^2 et des constantes de réaction obtenues par ajustement des données expérimentales.

Tableau 5.2 : Valeurs du χ^2 global et des différentes constantes de réaction lors de l'ajustement des données en considérant un complexe $\text{HNO}_3.\text{TBP}$

Tableau 5.3 : Valeurs des paramètres des systèmes d'équations utilisés lors des simulations.

Tableau 6.1 : Coefficient de distribution de l'uranyle $[\text{HNO}_3] = 3\text{M}$ et $[\text{extractant}] = 1,1\text{M}$.

Tableau 6.2 : Valeurs des pentes obtenues selon la concentration en HNO_3

Tableau 6.3 : Valeurs des pentes obtenues selon la concentration en TBP ou TSIL

Tableau 6.4 : Valeurs des pentes obtenues selon la concentration en HNO_3

Tableau 6.5 : Valeurs des pentes obtenues selon la concentration en TSIL-CMPO

Tableau A.1 : Préparation des étalons pour le dosage colorimétrique des nitrates